

Exploitation des textures de phases cristal-liquides pour diverses applications optiques

Camille Mahyaoui

▶ **To cite this version:**

Camille Mahyaoui. Exploitation des textures de phases cristal-liquides pour diverses applications optiques. Matière Molle [cond-mat.soft]. Université Paris-Saclay, 2024. Français. ⟨NNT : 2024UPASP118⟩. ⟨tel-04914405⟩

HAL Id: tel-04914405

https://theses.hal.science/tel-04914405v1

Submitted on 27 Jan 2025

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.



HAL Authorization

université PARIS-SACLAY

Exploitation des textures de phases cristal-liquides pour diverses applications optiques

Using liquid crystal phase textures for various optical applications

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n°564, Physique en Île-de-France (PIF)
Spécialité de doctorat : Physique
Graduate School : Physique. Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée au **Laboratoire de Physique des Solides** (Université Paris-Saclay, CNRS), sous la direction de **Patrick DAVIDSON**, directeur de recherche CNRS, la co-direction de **Claire MEYER**, maîtresse de conférences et le co-encadrement d'**Axel FOUQUES**, ingénieur de recherche Saint-Gobain

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 5 novembre 2024, par

Camille MAHYAOUI

Composition du jury

Membres du jury avec voix délibérative

Emmanuelle RIO Professeure des universités, LPS Université Paris-Saclay	Présidente
Bertrand DONNIO Directeur de recherche CNRS, IPCMS Université de Strasbourg	Rapporteur & Examinateur
Eric GRELET Directeur de recherche CNRS, CRPP Université de Bordeaux	Rapporteur & Examinateur
Emmanuelle LACAZE Directrice de recherche CNRS, INSP Sorbonne Université	Examinatrice

THESE DE DOCTORAT

NNT : 2024UPASP118

université PARIS-SACLAY | ÉCOLE DOCTORALE Physique en Île-de-France (PIF)

Titre : Exploitation des textures de phases cristal-liquides pour diverses applications optiques
Mots clés : cristaux-liquides, vitrage actif, texture de défauts, nématique twist-bend, smectique A, nanoparticules

Résumé : Les cristaux liquides sont utilisés pour leurs propriétés électro-optiques depuis les années 1970, que ce soit dans les écrans LCDs ou pour des applications moins répandues telles que le vitrage actif. L'industrie verrière s'intéresse particulièrement à cette dernière. La technologie actuellement commercialisée exploite une matrice polymère dans laquelle sont dispersées des gouttelettes de cristal liquide en phase nématique. Sous l'effet d'une tension électrique, le vitrage passe d'un état diffusant à transparent. Cependant, la transparence de ce second état n'est pas optimale, ce qui a motivé la recherche d'autres solutions techniques. Il a été montré récemment que la phase smectique A pouvait également être utilisée pour concevoir un prototype de vitrage actif : un type de défauts topologiques (coniques focales) est généré en phase smectique A et polymérisé pour être maintenu en phase nématique. Grâce à cette étape, l'échantillon passe réversiblement d'un état diffusant à un état transparent lorsqu'une tension est appliquée. Ce système appartient à la famille des PSLCs (Polymer Stabilised Liquid Crystals). Dans cette thèse, nous avons optimisé les paramètres de polymérisation (concentration en monomère, photoinitiateur, puissance UV) pour maximiser le contraste entre l'état transparent et l'état diffusant. La relation entre les propriétés électro-optiques et la microstructure des échantillons a aussi été étudiée. Le principe a ensuite été étendu à une autre phase cristal liquide, très proche formellement de la phase smectique A : la phase nématique twist-bend (NTB). Cette phase présente une grande diversité de défauts topologiques, ce qui nous a permis de non seulement montrer qu'il était possible d'utiliser la phase NTB pour le vitrage actif mais également de développer un réseau de diffraction commandable électriquement. Pour cette dernière application, la « rope-like texture » de la phase NTB a été polymérisée afin d'être maintenue en phase nématique, laquelle est connue pour s'aligner réversiblement sur le champ électrique. Nous sommes ensuite revenus à la phase smectique A qui, bien que déjà très étudiée, présente encore des propriétés peu exploitées. Nous avons cherché à exploiter le réseau quasi-hexagonal de coniques focales obtenu par simple dépôt par spin-coating. Nous avons montré que ce réseau peut être utilisé pour confiner des nanoparticules (3 nm – 10 nm). La méthode fonctionne pour plusieurs types de nanoparticules (or, quantum dots). Une étude approfondie de l'état d'agrégation des nanoparticules et de leur localisation dans la matrice cristal liquide a été conduite. Deux populations de nanoparticules ont été mises en évidence : des agrégats de dimension micrométrique flottant en surface du cristal liquide et localisés sur les défauts et des nanoparticules adsorbées sur le substrat. Une évolution de la répartition des particules adsorbées a été observée sur des temps longs : un réseau nid d'abeilles apparaît en quelques mois. Enfin, les propriétés optiques des deux types de défauts observés en phase smectique A en conditions d'ancrage hybride ont été étudiées : les coniques focales (qui apparaissent dans les échantillons d'épaisseur supérieure à 1,5 µm) et les « défauts linéaires » (observés dans les échantillons d'épaisseur inférieure à 1,5 µm). Les coniques focales diffusent la lumière et confèrent à l'échantillon un aspect occultant tandis que les défauts linéaires diffractent la lumière, rendant l'échantillon coloré. Nous avons montré d'une part que les propriétés diffusantes des coniques focales sont d'autant plus importantes que la couche de cristal liquide est épaisse et d'autre part que les défauts linéaires se comportent bien comme un réseau de diffraction. La structure de ces deux types de défauts a été étudiée par microscopie optique. Un modèle à partir de cyclides de Dupin a été proposé pour les coniques focales mais la structure des défauts linéaires n'est pas encore complètement élucidée.

Title : Using liquid crystal phase textures for various optical applications

Keywords : liquid crystals, smart glass, defect textures, twist-bend nematic, smectic A, nanoparticles

Abstract : Liquid crystals have been used for their electro-optical properties since the 1970s, both in LCD screens and for less widespread applications such as smart glass. The glass industry is particularly interested in the latter. The technology currently on the market uses a polymer matrix in which droplets of liquid crystal in the nematic phase are dispersed. Under the effect of an electrical voltage, the glass switches from a scattering to a transparent state. However, the transparency of this second state is not optimal, which has prompted the search for other technical solutions. It has recently been shown that the smectic A phase can also be used to design a smart glass prototype : a type of topological defect (focal conic domains) is generated in the smectic A phase and polymerised to be maintained in the nematic phase. Thanks to this step, the sample reversibly changes from a scattering state to a transparent state when a voltage is applied. This system belongs to the family of PSLCs (Polymer Stabilised Liquid Crystals). In this thesis, we optimised the polymerisation parameters (monomer concentration, photoinitiator, UV light intensity) to maximise the contrast between the transparent and scattering states. The relationship between the electro-optical properties and the microstructure of the samples was also studied. The principle was then extended to another liquid crystal phase that is formally very close to the smectic A phase : the twist-bend nematic (NTB) phase. This phase exhibits a wide variety of topological defects, enabling us not only to show that the NTB phase can also be used for smart glass applications, but also to develop an electrically tunable diffraction grating. For the latter application, the 'rope-like texture' of the NTB phase was polymerised to be maintained in the nematic phase, which is known to align reversibly along the electric field. We then revisited the smectic A phase, which has already been extensively studied, but whose properties have not yet been fully investigated. In particular, we sought to make use of the quasi-hexagonal lattice of focal conic domains that is obtained by simple spin-coating deposition. We have shown that this lattice can be used to confine nanoparticles (3 nm - 10 nm). The method works for several types of nanoparticles (gold, quantum dots). An in-depth study of the aggregation state of nanoparticles and their location in the liquid crystal matrix was carried out. Two populations of nanoparticles were identified : micrometre-sized aggregates floating on the surface of the liquid crystal and localised on the defects, and nanoparticles adsorbed on the substrate. An evolution in the distribution of adsorbed particles was observed over long periods : a honeycomb lattice appeared in a few months. Finally, the optical properties of the two types of defects observed in the smectic A phase under hybrid anchoring conditions were studied : focal conic domains (which appear in samples thicker than 1.5 µm) and 'linear defects' (observed in samples thinner than 1.5 µm). The focal conic domains scatter light and give the sample a hazy appearance, while the linear defects diffract visible light, giving the sample a structural colour. We have shown that the scattering properties of the focal conics are enhanced the thicker the liquid crystal layer, and that the linear defects behave as a diffraction grating. The structure of these two types of defects was studied using optical microscopy. A model based on Dupin's cyclides was proposed for focal conic domains. The structure of linear defects has not yet been fully elucidated.

Cette thèse a été soutenue le 5 novembre 2024 à Orsay en présence d'un jury présidé par Emmanuelle Rio (LPS, Université Paris Saclay), composé de Bertrand Donnio (IPCMS, Université de Strasbourg) et Eric Grelet (CRPP, Université de Bordeaux) en qualité de rapporteurs, d'Emmanuelle Lacaze en qualité d'examinatrice (INSP, Sorbonne Université), de Patrick Davidson (LPS, Université Paris Saclay, directeur de thèse), Claire Meyer (PSC, Université de Picardie Jules Verne, co-directrice de thèse), Axel Fouques (ingénieur de recherche, Saint-Gobain, tuteur industriel) et Ivan Dozov (Ingénieur de recherche, LPS Université Paris Saclay) en qualité de membres invités.











Remerciements

Le travail de thèse est souvent réputé solitaire. Pourtant ce manuscrit serait probablement beaucoup moins riche sans les rencontres que j'ai faites durant ces trois années. Que ce soit au travers de discussions scientifiques éclairantes, par la transmission de savoir-faire expérimentaux ou simplement le partage de moments conviviaux qui font de la venue au laboratoire un plaisir, leur contribution à ce travail doit être soulignée.

Tout d'abord, je tiens à remercier les membres du jury, Eric Grelet, Bertrand Donnio, Emmanuelle Lacaze, Emmanuelle Rio, d'avoir accepté d'examiner ce manuscrit. Votre regard extérieur et bienveillant m'a permis de prendre du recul sur mon travail lors de la discussion au moment de la soutenance.

Je tiens aussi bien sûr à exprimer ma gratitude envers ma direction de thèse. Il y a trois ans j'étais une candide des cristaux liquides. Vous avez su me transmettre de solides bases scientifiques, avec beaucoup de patience et de pédagogie, pour m'amener à un niveau d'autonomie suffisant pour commencer à faire de la recherche. L'encadrement est probablement le facteur le plus important dans la réussite d'une thèse et vous avez su me donner le cadre d'apprentissage idéal.

Frédéric, merci de m'avoir ouvert la porte du monde des cristaux liquides. Ton enthousiasme débordant a été communicatif ! Les quelques mois où tu m'as encadrée ont été très formateurs : je garde de toi la rigueur expérimentale, le foisonnement d'idées et les longues discussions sur des sujets pas toujours scientifiques mais toujours intéressants.

Axel, merci d'avoir rempli le rôle de tuteur industriel avec autant d'application, notamment après le départ de Frédéric. Ton suivi scientifique du projet a été irréprochable et tu as été d'un grand support lorsque les questions de propriétés intellectuelles sont intervenues.

Claire, merci de m'avoir montré quelques magnifiques images de textures lors de ma visite à Amiens avant le début de la thèse. La magie de la beauté des défauts que tu m'as alors communiquée ne m'a pas quittée depuis et m'a soutenue les mois où les résultats rechignaient à se montrer. Merci pour ton investissement : je sais que le temps est précieux quand on est enseignant-chercheur, encore plus quand on enseigne à Amiens et que la doctorante qu'on encadre est à Orsay. Je retiens ton enseignement sur la structure de ces fameuses coniques focales, la gentillesse avec laquelle tu soulevais les points d'amélioration et les instants d'excitation propre à la science qu'on a pu vivre ensemble devant les doubles hélices.

Patrick, merci de m'avoir transmis l'héritage de ce grand laboratoire qu'est le LPS. Entre la lecture du De Gennes et les discussions sur les anciens grands pontes, tu as fait mon éducation ! Je garderai une certaine nostalgie des cafés que tu me proposais le matin en arrivant. Ils étaient autant l'occasion de partager des conseils de voyage que de discuter dans un cadre détendu des difficultés que je pouvais rencontrer ou des stratégies à adopter. C'était également un plaisir d'avoir un directeur de thèse qui vient régulièrement voir ce qui se passe à la manipe. Tu m'as offert le grand frisson du synchrotron mais les émotions procurées par la microscopie optique que tu t'efforçais de maintenir au meilleur niveau ne sont pas en reste.

J'ai principalement partagé mon temps entre deux laboratoires : le LPS à Orsay et l'unité mixte Saint-Gobain/CNRS SVI, département du centre de recherche Saint-Gobain Research Paris. Au LPS je tiens à remercier Ivan Dozov pour les longues et éclairantes discussions sur la physique des cristaux liquides autour du microscope, pour m'avoir appris à utiliser son montage électro-optique et pour le modèle sur les temps de réponse du PSLC, qu'il a d'ailleurs développé en un temps record. Je remercie aussi Claire Goldmann, LA chimiste du LPS, pour les synthèses de nanoparticules, la purification du CB7CB, la formation aux équipements du laboratoire et les jolis aquariums en salle de pause. Merci à Sandrine Mariot pour avoir pris le temps de me former au microscope confocal et de poursuivre son développement, Stéphane Rouzière pour son support lors des expériences de diffusion des rayons X et pour le maintien des équipements, Stéphane Cabaret pour la conception et Marc Bottineau pour la réalisation du goniomètre adapté au microscope. Je remercie également toute l'équipe Matrix pour les discussions lors des réunions d'équipe, au café ou les rares fois où je me suis aventurée au synchrotron.

Je remercie aussi Andreja Lesac and Antonija Ožegović pour leur invitation au Ruđer Bošković Institute à Zagreb ainsi que pour les riches discussions sur la phase nématique twist-bend.

A Saint-Gobain Research Paris, je tiens à remercier Laurent Maillaud et Cécile Ozanam pour leur suivi attentif de la thèse et pour leurs précieux conseils sur respectivement les cristaux liquides et les méthodes de caractérisation optiques. Je remercie également Hanane Belghit pour l'analyse des impuretés du 8CB par HPLC et pour avoir pris le temps de décortiquer mon problème. Je sais que le temps des ingénieurs est précieux. Merci aussi à Bertrand Heurtefeu pour les discussions sur la polymérisation, Stéphane Lohou pour la formation à la DSC et les discussions sur les photoinitiateurs, Jean-Marc Berquier pour les discussions sur les méthodes d'analyse, Corinne Papret pour certaines des images MEB, Olivier Delrieu pour les mesures de puissance des lampes UV, Habib Nissa Iqbal pour la formation au spectrophotomètre UV-visible, Alexandre Dehaupas pour la formation aux différentes techniques de spectrophotométrie et Frédéric Barrières pour la formation au profilomètre optique.

Enfin, à SVI, je tiens à remercier tout particulièrement Emmanuel Garre pour ses nombreux trucs et astuces qui m'ont permis de faire de jolies expériences, pour sa connaissance encyclopédique des activités du centre et pour les bons moments passés au laboratoire. Merci de m'avoir suivi dans mes projets, sans toi le montage de mesures optiques en température n'aurait pas vu le jour. Je tiens également à remercier l'ensemble de l'équipe permanente : Valérie Tinchon et Marie-Claire Yapo, pour avoir rendu les tâches administratives si simples, Dejan Skrelic pour son aide en python, Jean-François Crepet pour les discussions nourriture, Matteo Balestrieri pour s'être si bien occupé du carré potager de SVI, Ekaterina Burov pour m'avoir formée au Raman, Hervé Montigaud pour m'avoir formée à l'AFM, Iryna Gozhyk pour m'avoir formée à l'OMS4 et pour les discussions d'optique, Laurence Talini pour les séminaires matière molle, Martin Coux, arrivé à la fin de ma thèse mais qui apporte beaucoup dynamisme à l'équipe et Pierre Jop, directeur de l'équipe qui veillait au bon fonctionnement du laboratoire avec une attention particulière au bien-être de chacun.

Enfin, parce que le professionnel et le non-professionnel sont souvent mêlés, je tiens à remercier les non-permanents du LPS et de SVI. Ces trois années de thèse ont aussi été l'occasion de nouer de nouvelles amitiés.

Au LPS je tiens à remercier le groupe Matrix, notamment Karin El Rifaii, Helen Ibrahim et Jieli Lyu qui m'ont accueillie lorsque je suis arrivée en thèse et Claire Hotton, Jules Marcone, Jaime Trazo, Rahul Nag, Thomas Ammendola, Antoine Roll, Yassine Naciri, Lucie Dieval, Yifan Pan avec qui nous avons exploré les bars d'Orsay, de Massy et les restaurants de Paris. Merci également aux doctorants qui se sont investis dans le cookies club et la représentation des doctorants : vous avez réussi à créer une vie étudiante malgré la grande diversité des équipes. Grâce à vous j'ai fait quelques rencontres sympathiques : Aurélien Ricard, Florian Simon, Sara Loucif, Malo Bézard, Alice Etienne-Simonetti, Alice Requier, Marion Berry, Greis Cipi, Malar Sundararajan, Mathieu Bard, Lucas Bugaud, Jules Lefeuvre, Marina Torrès Lázaro.

A SVI je tiens à remercier la fine équipe qui était en place lorsque je suis arrivée et qui, malgré le COVID, avait réussi à créer un groupe soudé : Clément Robert (qui m'a encadrée en stage et introduite à SVI), Barbara Bouteille, Capucine Cléret de Langavant, Kwami Maeyden, Sirine Ben Khemis, Marie-Caroline Solignac, Amandine Serve, Adrien Girault, Ramiro Zapata et Apolline Faidherbe. Cette équipe s'est ensuite élargie avec Fátima Yoshizawa, Anaïs Verron, Victor Haspot, Gabrielle Di Mauro, Hao-Tian Xu, Klebbert Andrade, Sarah Gandon, Jean-Baptiste Bringuier et les tous derniers arrivés : Maria Schemetterer, Abdoul Moussa et Mahammad Aliyev. Ensemble, nous avons fait des mots fléchés en salle de pause, fréquenté la terrasse du Front Populaire, fait des soirées tricot-crochet et jeux de société, visité la France et de temps en temps nous nous sommes donnés des conseils de traitements de données ou des coups de mains sur les manips. Une pensée particulière pour Amandine, Apolline, Gabrielle et Sarah mes collocs' de bureau favorites et Anaïs mon indéfectible collègue. Une petite pensée également pour les stagiaires qui ont fait vivre le laboratoire pendant ces trois années : Adrien Donatini, Nicolas Caraud, Joo-Wong Hong, Cécile Vincent, Juliette Delbreuve, Mathilde Rome, Léa Duboz et Rabab Zehra, qui a travaillé avec moi sur les cristaux liquides.

Enfin, je tiens à remercier mes amis d'école d'ingénieur pour avoir supporté les discussions qui tournaient beaucoup autour de la thèse pendant 3 ans et mes amies d'enfance pour s'être intéressées à ce que je faisais alors que leur domaine d'activité est éloigné du mien. Je remercie également mes parents et ma grand-mère pour m'avoir toujours soutenue et encouragée à faire les études qui me plaisaient le plus, même si cela impliquait de « monter à Paris ». Je sais que tout le monde n'a pas cette chance. Enfin, merci à Antoine, qui a croisé mon chemin en début de 3e année : cette année, qui s'annonçait chargée et tendue, s'est révélée agréable à vivre grâce à ton écoute et ta présence. Nos pauses thé de 19h vont me manquer mais je ne doute pas qu'on trouvera d'autres instants à partager.

Table des matières

Introduction générale **13**

1 Etat de l'art **17**
1.1 Définition et propriétés d'un cristal liquide . . . 17
1.1.1 Un état particulier de la matière . . . 17
1.1.2 Unités élémentaires d'un cristal liquide . . . 17
1.1.3 Quelques phases cristal liquides . . . 18
1.1.4 Défauts topologiques . . . 27
1.2 Systèmes mixtes polymère-cristaux liquides . . . 34
1.2.1 Polymères cristaux liquides . . . 34
1.2.2 Polymer dispersed liquid crystals (PDLC) . . . 35
1.2.3 Polymer-Stabilized Liquid Crystals (PSLC) . . . 35
1.3 Systèmes mixtes nanoparticules-cristaux liquides . . . 37
1.3.1 Microparticules . . . 37
1.3.2 Nanoparticules . . . 37

2 Matériel et Méthodes **39**
2.1 Caractéristiques des composés utilisés . . . 39
2.1.1 Composés purs . . . 39
2.1.2 Mélanges . . . 40
2.2 Préparation des échantillons . . . 43
2.2.1 Cellules . . . 43
2.2.2 Coatings . . . 43
2.3 Polymérisation . . . 46
2.3.1 Principes généraux de la polymérisation . . . 46
2.3.2 Polymérisation en phase SmA . . . 47
2.3.3 Polymérisation en phase N_{TB} . . . 50
2.4 Dispersion de nanoparticules dans un réseau de coniques focales . . . 52
2.5 Méthodes de caractérisation . . . 53
2.5.1 Microscopies optiques . . . 53
2.5.2 Spectroscopies . . . 60
2.5.3 Microscopie à force atomique (AFM) . . . 61
2.5.4 Profilomètre optique . . . 62
2.5.5 Mesures d'épaisseur . . . 63
2.5.6 Imagerie directe du réseau polymère . . . 63
2.5.7 Electro-optique : mesure des temps de réponse . . . 66
2.5.8 Mesures d'impédance . . . 66
2.5.9 Propriétés optiques . . . 69

2.5.10 Diffusion des rayons X . . . 74
2.5.11 Chromatographie en phase liquide couplée à la spectroscopie de masse (LC-MS) 76

3 Optimisation des conditions de polymérisation d'un système composite cristal liquide-/polymère pour le vitrage actif 79
3.1 Introduction . . . 79
3.2 Matériel et méthodes . . . 81
3.3 Cinétique de polymérisation . . . 81
3.4 Influence de la puissance UV . . . 83
3.4.1 Microscopie optique . . . 83
3.4.2 Propriétés électro-optiques . . . 84
3.4.3 Morphologie du réseau polymère . . . 88
3.5 Influence de la concentration en monomères . . . 89
3.5.1 Microscopie optique . . . 90
3.5.2 Biréfringence résiduelle . . . 91
3.5.3 Haze . . . 92
3.5.4 Temps de réponse du système et modélisation . . . 93
3.5.5 Morphologie du réseau polymère . . . 97
3.6 Influence de la concentration en photoinitiateur . . . 99
3.6.1 Microscopie optique . . . 99
3.6.2 Électro-optique . . . 101
3.6.3 Morphologie du réseau polymère . . . 102
3.6.4 Recherche d'une éventuelle impureté de type photoinitiateur présente dans le cristal liquide . . . 102
3.7 Conclusion . . . 108

4 Polymérisation des défauts de la phase nématique twist-bend pour diverses applications électro-optiques 111
4.1 Introduction . . . 111
4.2 Matériel et méthodes . . . 112
4.3 Résultats . . . 113
4.3.1 Génération de différentes textures dans la phase N_{TB} : FCDs, texture de type rope, doubles hélices . . . 113
4.3.2 Echantillons de type 1 : réseau de FCDs . . . 118
4.3.3 Echantillons de type 2 : rope-like texture . . . 120
4.3.4 Échantillons de type 3 : doubles hélices . . . 123
4.4 Discussion . . . 125
4.4.1 Le réseau polymère . . . 125
4.4.2 Champ électrique . . . 127
4.4.3 Propriétés optiques . . . 128
4.5 Conclusion . . . 129

5 Exploitation de textures cristal liquide pour contrôler l'agrégation de nanoparticules 131
5.1 Introduction . . . 131
5.2 Formulation . . . 132
5.2.1 Ligand . . . 133
5.2.2 Solvant . . . 134
5.2.3 Diamètre des nanoparticules . . . 135
5.2.4 Effet du traitement thermique . . . 137
5.2.5 Cas sans agrégats . . . 137
5.2.6 Cas avec agrégats . . . 138
5.2.7 Limiter la formation d'agrégats . . . 140
5.2.8 Autre type de nanoparticules : quantum dots . . . 142
5.3 Localisation des nanoparticules dans les défauts . . . 143
5.3.1 Nanoparticules d'or dans un réseau de FCD . . . 143
5.3.2 Quantum dots . . . 146
5.4 Etat d'agrégation des nanoparticules . . . 147
5.4.1 Spectrophotométrie UV-visible . . . 147
5.4.2 SAXS . . . 149
5.5 Dynamique des nanoparticules . . . 150
5.6 Effet du vieillissement . . . 151
5.6.1 Protocole . . . 151
5.6.2 Aspect qualitatif : apparition d'une deuxième population de nanoparticules . . . 151
5.6.3 Quantification du phénomène observé . . . 152
5.7 Polymérisation . . . 154
5.7.1 La polymérisation fonctionne... . . . 155
5.7.2 ...mais des difficultés liées à l'agrégation des nanoparticules subsistent . . . 156
5.7.3 Effet du polymère sur les transitions de phase . . . 157
5.7.4 Effet du polymère sur la dynamique des nanoparticules . . . 159
5.8 Propriétés optiques . . . 159
5.8.1 Flou . . . 159
5.8.2 Diffraction . . . 160
5.9 Conclusion . . . 162

6 Propriétés optiques de diverses textures de défauts de la phase smectique A 165
6.1 Introduction . . . 165
6.2 Défauts linéaires : réseau de diffraction et couleurs structurales . . . 165
6.2.1 Présentation des défauts linéaires . . . 166
6.2.2 Propriétés optiques : aspect qualitatif . . . 167
6.2.3 Un système qui se comporte comme un réseau de diffraction . . . 168
6.2.4 Effet de la polarisation . . . 172
6.2.5 Comparaison du réseau cristal liquide à un réseau modèle. . . . 174
6.2.6 Couleurs structurales avec un smectique A : conclusions . . . 174
6.3 Réseau quasi-hexagonal pour diffuser la lumière . . . 175
6.3.1 Taille des défauts et ordre du réseau de coniques focales . . . 175

6.3.2 Épaisseur du dépôt de cristal liquide . . . 176
6.3.3 Biréfringence . . . 177
6.3.4 Diffraction . . . 178
6.3.5 Effet de la polarisation . . . 180
6.4 Conclusions . . . 184

Conclusion **185**

7 Annexe 1 : formation et structure du réseau de coniques focales **189**
7.1 Formation du réseau de coniques focales . . . 189
7.2 Structure d'une conique focale dans le cas d'un coating . . . 190
7.2.1 Considérations théoriques . . . 190
7.2.2 Confrontation à l'expérience . . . 193
7.3 Effet de l'épaisseur . . . 198
7.3.1 Relation diamètre des défauts - épaisseur du dépôt . . . 198
7.3.2 Réseau de défauts : deux régimes observés . . . 199
7.4 Défauts linéaires . . . 200
7.4.1 Structure des défauts linéaires . . . 200
7.4.2 Effet du traitement thermique sur les défauts linéaires . . . 203
7.4.3 Effet de l'épaisseur . . . 206
7.4.4 Diffusion des rayons X . . . 207
7.5 Coins . . . 208

8 Annexe 2 : Données de calorimétrie différentielle à balayage **209**

9 Annexe 3 : exemplaires des articles publiés **213**

Introduction générale

Un cristal liquide est un état de la matière intermédiaire à l'état solide cristallin, dans lequel les molécules sont positionnées sur un réseau, et à l'état liquide, dans lequel la position des molécules fluctue au cours du temps et aucune forme d'ordre n'est présente. Dans le cas d'un cristal liquide, les molécules sont généralement anisotropes et sont souvent assimilées à des bâtonnets. Elles sont orientées selon une même direction appelée directeur, mais leur position n'est pas fixée sur un réseau tridimensionnel. On parle d'ordre partiel. Différentes phases cristal liquide sont observées selon le type d'ordre partiel.

Ces propriétés structurales particulières peuvent engendrer de nombreuses propriétés physiques originales : biréfringence, réponse au champ électrique et au champ magnétique, anisotropie de la viscosité... De plus, de même que dans le cas des solides cristallins des discontinuités dans le réseau donnent lieu à des défauts appelés dislocations, des discontinuités dans le champ du directeur donnent lieu à des défauts topologiques dans le cas des cristaux liquides. Il y existe une grande diversité de défauts topologiques qui dépendent notamment de la phase cristal liquide examinée. Par exemple, dans le cas de phases lamellaires (smectiques, cholestériques) on peut observer des défauts à coniques focales. La découverte et la description de ces défauts est presque aussi vieille que le domaine des cristaux liquides puisqu'ils ont été pour la première fois décrits en 1910 par Georges Friedel et François Grandjean [1]. Ces défauts sont observables au microscope optique en lumière polarisée et présentent la spécificité d'être décrits par une construction géométrique (Cyclides de Dupin) fondée sur une ellipse et une hyperbole confocales.

Depuis leur première description en 1910, la compréhension de la structure des coniques focales a été continuellement améliorée [2-4]. Cependant la littérature scientifique ne s'est pas intéressée à ces défauts uniquement pour la beauté de leur description théorique et de nombreuses applications ont été proposées. Les coniques focales ont été envisagées pour élaborer des surfaces superhydrophobes [5], des lentilles [6], et récemment des lentilles adressables sous champ électrique [7], du confinement de nanoparticules pour de l'analyse de très faible concentration d'analytes par effet SERS [8], de la diffraction [9]. Ces diverses propriétés peuvent en général être obtenues par d'autres matériaux, mais ceci implique alors une microstructuration par des méthodes lourdes (comme la lithographie) alors que les coniques focales apparaissent de façon spontanée. Une des plus récentes applications est celle proposée par Boniello et al. [10-12] pour le vitrage actif : en polymérisant les coniques focales en phase smectique A, ils parviennent à les conserver en phase nématique, ce qui rend le système adressable sous champ électrique. Lorsqu'aucune tension n'est appliquée, les coniques focales diffusent la lumière et le vitrage est opaque. Lorsqu'une tension est appliquée, le cristal liquide s'aligne et le système devient transparent (figure 1). Ce type de système s'inscrit dans la vaste histoire des vitrages actifs à base de cristaux liquides [13-15]. Certains sont sur le marché depuis plusieurs années, comme le produit Privalite® commercialisé par Saint-Gobain. La technologie actuelle déployée à l'échelle industrielle souffre d'un inconvénient majeur : un voile résiduel subsiste dans l'état transparent si l'observateur n'est pas en incidence normale par rapport au vitrage. Le système de Boniello et al. à base de coniques focales polymérisées pourrait être une alternative intéressante.

Les défauts à coniques focales sont donc connus depuis longtemps mais de nouvelles applications sont régulièrement envisagées car les propriétés, notamment optiques, de ce système sont riches.

L'ensemble de ce travail de thèse s'articule autour de la problématique suivante : comment exploiter les textures de défauts de types coniques focales de la phase smectique A (et analogues) pour diverses applications optiques ?

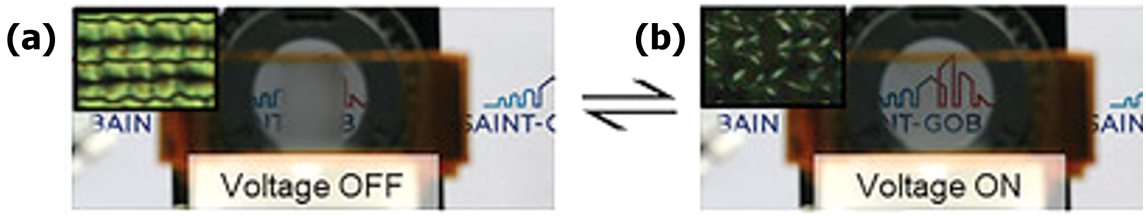


Figure 1 – *Coniques focales polymérisées pour des applications vitrages actifs. (a) État diffusant lorsque l'échantillon n'est pas sous tension. Insert : image de microscopie optique de la texture en coniques focales de l'échantillon. (b) État transparent lorsque l'échantillon est sous tension (20 V). Insert : image de microscopie optique. L'échantillon est noir entre polariseur et analyseur croisés car le directeur est orienté selon le champ électrique et perpendiculairement aux surfaces. [10]*

Afin d'introduire ce travail de thèse, le premier chapitre reprend quelques principes fondamentaux des cristaux liquides et le deuxième chapitre présente les techniques expérimentales utilisées. Une annexe (annexe 1) analyse de façon détaillée la structure des coniques focales.

La première application envisagée est le vitrage actif. Le système de Boniello et al. pourrait être prometteur mais ses performances n'ont pas été optimisées. Le chapitre 3 de ce manuscrit fait donc l'objet d'une étude systématique de l'influence des paramètres de polymérisation : temps d'exposition, puissance UV, concentration en monomère et concentration en photoinitiateurs. Les propriétés macroscopiques, telles que le flou ou la réponse au champ électrique, ainsi que des propriétés microscopiques, telles que la texture des défauts ou la morphologie du réseau polymère, sont sondées. Cette étude permet de dégager des tendances utiles pour maximiser les performances non seulement du système étudié mais également de tous les systèmes polymères-cristaux liquides similaires (systèmes de type polymer-stabilised liquid crystal, PSLC).

Les coniques focales sont observées dans diverses phases lamellaires, y compris la phase nématique twist-bend récemment découverte [16]. Il s'agit d'un type de phase nématique observé dans le cas de molécules courbées : le directeur adopte donc une structure hélicoïdale. Le pas hélicoïdal est du même ordre de grandeur que la période lamellaire des phases smectiques usuelles, ce qui fait de la phase nématique twist-bend le plus proche analogue de la phase smectique A. L'idée nous est donc venue de transposer le système de Boniello et al. à la phase nématique twist-bend. L'intérêt est double : cela montre à quel point l'analogie entre la phase smectique A et la phase nématique twist-bend est profonde et prouve la versatilité du concept développé par Boniello et al. Cette étude fait l'objet du chapitre 4. Nous montrons que non seulement le concept s'adapte très bien à la phase nématique twist-bend mais qu'en plus les applications envisageables sont plus larges que celle du vitrage actif. En effet, une grande variété de textures existe en phase nématique twist-bend : stripes (pour fabriquer des réseaux de diffraction adressables sous champ électrique), doubles hélices (pour mieux comprendre leur formation et leur structure), en plus des coniques focales usuelles.

Nous avons également cherché à étendre les potentielles applications des coniques focales en utilisant le réseau quasi-hexagonal de défauts pour confiner des nanoparticules d'or et des quantum dots. De nombreuses études ont montré qu'il était possible de moduler l'état d'agrégation, et donc les propriétés optiques ou spectroscopiques de nanoparticules, grâce à une matrice cristal liquide. Cependant, le cas de nanoparticules dans les coniques focales a jusqu'à présent été assez peu étudié. Un travail de compréhension de la structure de ce matériau hybride ainsi que de ses propriétés a donc été entrepris et fait l'objet du chapitre 5.

Toujours dans une optique d'optimisation des propriétés du système de Boniello et al., une étude des propriétés optiques d'un réseau de coniques focales a été menée. Pour maximiser le flou, l'effet sur l'intensité de diffusion de divers paramètres tels que l'épaisseur de la couche de cristal liquide, la

biréfringence ou encore la taille des défauts a été examiné. C'est dans le cadre de cette étude qu'une propriété inattendue a été observée : lorsque le dépôt de cristal liquide en phase smectique A est suffisamment fin, un autre type de défauts apparaît, en l'occurrence des défauts linéaires présentant une modulation le long de leur axe. Cette modulation se comporte comme un réseau de diffraction pour la lumière visible, ce qui confère à l'échantillon des couleurs d'origine structurales. L'étude des propriétés optiques de ces deux régimes de défauts fait l'objet du chapitre 6.

Ce travail de thèse a été donc motivé par l'exploitation de coniques focales pour le vitrage actif mais le champ de recherche a été élargi à l'exploitation de diverses textures de défauts dans les phases lamellaires (smectique A et nématique twist-bend) pour des applications variées : réseau de diffraction, couleurs structurales, confinement de nanoparticules.

1 - Etat de l'art

L'objectif de ce chapitre est d'introduire les concepts relatifs aux cristaux liquides utiles pour comprendre les travaux de thèse présentés par la suite.

1.1 . Définition et propriétés d'un cristal liquide

1.1.1 . Un état particulier de la matière

Un état cristal liquide est un état de la matière intermédiaire entre l'état cristallin et l'état liquide. Ces deux états se différencient par l'ordre du système.

Dans un cristal, la position et l'orientation des molécules (ou plus généralement des objets qui le constituent) sont fixées sur un réseau. Le système est identique à lui-même par translation du pas du réseau. Un ordre à la fois de position et d'orientation à longue distance est donc observé.

Dans un liquide, les molécules bougent librement : leur position et leur orientation fluctuent de façon aléatoire. Il n'y a donc ni ordre de position, ni ordre d'orientation.

Dans un cristal liquide, l'axe des molécules (ou plus généralement des objets le constituant) n'est pas orienté de façon aléatoire mais selon une direction précise. La direction moyenne de chaque molécule (modulo l'agitation thermique) est représentée par un axe appelé directeur et noté $\vec{n}$. Un ordre orientationnel est donc présent dans les cristaux liquides. En revanche, il n'y a en général pas d'ordre de position dans les trois directions de l'espace : les molécules ne sont pas fixées sur un réseau comme dans le cas d'un cristal. Cette propriété explique pourquoi cet état de la matière est appelé cristal "liquide" : le système est en général fluide et coule. Un cristal liquide est donc un état de la matière présentant un ordre partiel. De plus, le système est sensible à l'agitation thermique. Les différentes symétries du système ne sont donc définies que lorsqu'un grand nombre d'objets est pris en compte. Pour tenir compte des écarts au cas parfait, un paramètre d'ordre est défini.

De cette notion d'ordre partiel découle l'anisotropie du système, qui engendre de multiples propriétés : biréfringence, réponse au champ électrique et magnétique, différentes viscosités intrinsèques selon la direction sollicitée... En effet, la plupart des propriétés physiques d'un système isotrope qui sont décrites par des scalaires sont décrites par des tenseurs dans le cas d'un cristal liquide du fait de cette anisotropie.

Il existe en réalité plusieurs phases cristal liquides selon les symétries du système. Les propriétés de réponse au champ électrique et de propagation de la lumière changent selon le type de phase considéré. La définition du paramètre d'ordre dépend également de la phase considérée.

1.1.2 . Unités élémentaires d'un cristal liquide

Tous les corps purs (ou mélanges) ne présentent pas de phase cristal liquide. Cet état de la matière n'est observé que si la brique élémentaire qui le constitue est anisotrope.

Deux grandes catégories de cristaux liquides existent, selon la nature de la brique élémentaire utilisée.

Si cette unité est de type moléculaire, les changements de phases sont observés lorsque le composé subit des changements de température. On parle de cristaux liquides thermotropes. Les cristaux liquides thermotropes sont constitués de molécules anisotropes : bâtonnets, disques, molécules coudées... Le type de phase observé dépend de la structure de la molécule, mais ce type de relation structure-propriétés reste très empirique.

Lorsque la brique élémentaire est un objet en suspension dans un solvant isotrope, on parle de cristaux liquides lyotropes. Dans ce cas, les transitions de phases sont observées lorsque la concentration en particules anisotropes varie. Parmi les exemples de cristaux liquides lyotropes, on peut citer des suspensions de particules de cellulose, des suspensions de plaquettes d'argiles ou des solutions de tensioactifs.

Dans cette thèse, nous ne traiterons que de cristaux liquides thermotropes.

1.1.3 . Quelques phases cristal liquides

Dans cette section, les propriétés de quelques phases cristal liquides sont présentées. On se limitera aux phases utiles pour la compréhension de la suite du manuscrit : la phase nématique (N), la phase cholestérique (N*), la phase smectique A (SmA) et la phase nématique twist-bend (N_{TB}). Un schéma de chacune de ces phases est présenté en figure 1.1.

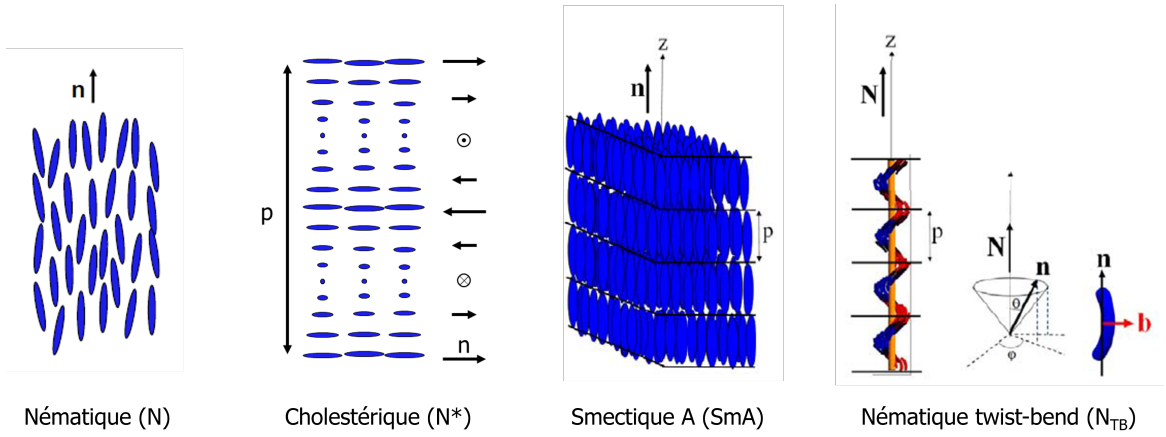


Figure 1.1 – *Phases cristal liquides discutées dans ce manuscrit. De gauche à droite : nématique, cholestérique, smectique A, nématique twist-bend. Les ellipsoïdes bleus symbolisent les molécules. Le directeur est représenté par un vecteur noir $\vec{n}$.*

Phase nématique (N)

La phase nématique uniaxe est la phase cristal liquide la plus simple. Cette section sera donc utilisée pour introduire des notions générales aux cristaux liquides mais à l'aide d'un exemple simple.

Définition Dans une phase nématique, les centres de gravité des molécules ne présentent pas d'ordre à longue distance : il n'y a pas d'ordre de position. En revanche il y a un ordre orientationnel : les molécules tendent à être parallèles à un axe, représenté par le directeur.

Ancrage La direction du directeur est arbitraire mais peut être imposée si le cristal liquide est mis en contact avec une surface de nature adéquate. On parle d'ancrage [17]. En effet, selon la nature chimique de la surface, les molécules de cristal liquide situées à l'interface tendent à s'aligner soit perpendiculairement à la surface (ancrage homéotrope, figure 1.2.a), soit parallèlement à la surface (ancrage planaire). Deux situations sont possibles dans le cas de l'ancrage planaire : aucune direction n'est privilégiée (ancrage planaire dégénéré, figure 1.2.b) ou alors les molécules tendent à s'aligner selon un axe (ancrage planaire unidirectionnel, figure 1.2.c). Une des méthodes communes pour obtenir un ancrage planaire unidirectionnel est de déposer une couche de polymère sur le substrat (polyimide, PVA...) et de brosser ce polymère avec un velours (méthode de Chatelain). Dans ce cas le cristal liquide s'aligne selon l'axe de brossage, noté $\vec{b}$ [18]. Ces trois cas de figure sont caricaturaux. En réalité, dans le cas de l'ancrage planaire le directeur n'est pas exactement parallèle au substrat mais

fait un angle de quelques degré appelé prétilt, noté δ sur la figure 1.2.d. Cet angle peut être mesuré et dépend de la nature chimique du substrat utilisé [19]. Dans le cas du 8CB en contact avec du PVA, l'angle de prétilt mesure 2,5° [20].

Le concept d'ancrage repose sur des notions d'énergie de surface : le cristal liquide en contact avec la surface s'oriente selon l'axe qui lui permet de minimiser son énergie. Un écart d'un angle θ du directeur par rapport à la direction de brossage coûte de l'énergie au système. L'énergie d'ancrage est souvent exprimée selon la forme de Rapini et Papoular (valable pour les petits angles) [21] :

$$W(\theta) = \frac{1}{2} W_a \sin\theta^2 \tag{1.1}$$

W_a est le coefficient de la force d'ancrage et s'exprime en J/m^2. Il représente la facilité avec laquelle le directeur peut dévier de la direction imposée par l'ancrage et varie entre 10^{-7} et 10^{-3} J/m^2 [22].

Du fait de l'ordre à longue distance du cristal liquide, l'orientation du directeur imposée à l'interface avec le substrat se propage dans le volume. Cette technique est donc utilisée pour aligner le cristal liquide (exemple : écrans LCD).

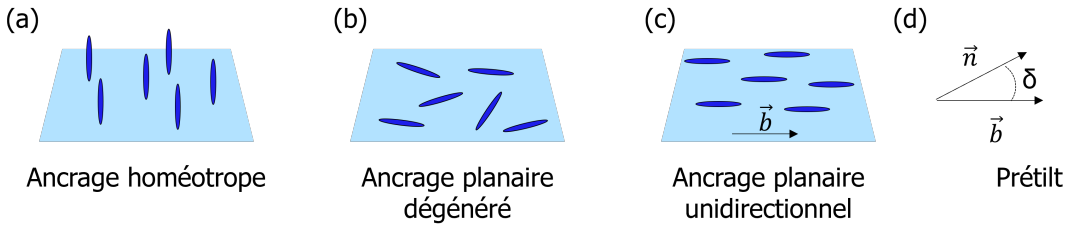


Figure 1.2 – *Différents types d'ancrage. (a) Ancrage homéotrope, obtenu par exemple en greffant de l'octyltrichlorosilane à la surface du verre [10]. (b) Ancrage planaire dégénéré, obtenu par exemple déposant sur le substrat une couche de PVA sur le substrat [10] (c) Ancrage planaire unidirectionnel, obtenu par exemple en déposant une couche de PVA sur le substrat et en la brossant avec un velours [10] (d) Concept de prétilt.*

Paramètre d'ordre nématique La phase nématique est de plus basse symétrie que la phase isotrope. Elle est donc plus ordonnée. C'est cette notion d'ordre qui caractérise la transition de phase entre la phase nématique et la phase isotrope. Elle est quantifiée par un paramètre, appelé paramètre d'ordre, qui vaut 1 dans le cas d'un système parfaitement ordonné et 0 dans le cas d'une absence d'ordre totale [17].

Cependant, les phases cristal liquides n'ayant pas toutes les même symétries, d'autres paramètres d'ordre sont définis selon la phase considérée. Dans le cas de la phase nématique, les molécules sont alignées en moyenne selon l'axe du directeur mais un angle θ existe entre la direction d'orientation de chaque molécule et le directeur du fait des fluctuations (figure 1.3). Le paramètre d'ordre nématique, noté S, est défini dans l'équation 1.2. Il s'agit de la valeur moyenne du deuxième polynôme de Legendre en $cos\ \theta$.

$$S = \frac{1}{2} < 3\ cos^2\theta - 1 > \tag{1.2}$$

Lorsqu'une phase nématique est chauffée, plus la température s'approche de la température de transition nématique/isotrope, plus le paramètre d'ordre S diminue. Il chute brutalement à 0 au moment de la transition. La figure 1.4 illustre cette diminution du paramètre d'ordre dans le cas des cristaux liquides thermotropes les plus communs : le 8CB et le 5CB.

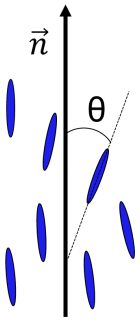


Figure 1.3 – *Définition du paramètre d'ordre dans le cas d'un cristal liquide nématique. Les molécules sont en moyenne alignées selon l'axe du directeur ($\vec{n}$) mais un angle θ existe entre l'orientation de chaque molécule et l'axe du directeur.*

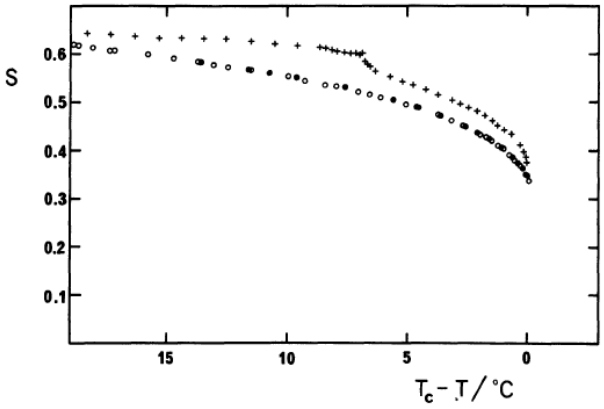


Figure 1.4 – *Evolution du paramètre d'ordre en fonction de T_c - T dans le cas de la transition nématique/isotrope pour le 8CB (+) et le 5CB (o). T_c est la température de transition nématique/isotrope [23].*

Propriétés optiques : biréfringence Les cristaux liquides sont des matériaux biréfringents : ils possèdent 2 indices de réfraction : n_e (indice extraordinaire) si la lumière est polarisée parallèlement au directeur et n_o (indice ordinaire) sinon. Cette propriété explique pourquoi la microscopie en lumière polarisée est un outil de choix pour étudier les cristaux liquides (détails dans le chapitre 2, figure 2.19).

La biréfringence ($\Delta n = n_e - n_o$) dépend du paramètre d'ordre et donc de la température [23]. La loi de Haller est régulièrement utilisée pour décrire ce comportement [24].

Energie libre de distortion élastique Dans un cas idéal, le directeur est aligné selon un axe dans tout le volume de l'échantillon. Tout écart à cette situation induit une déformation du champ du directeur qui coûte de l'énergie. Ces déformations peuvent être induites par des effets de surface, la présence d'impuretés, l'application de champ électrique... [17].

Il existe trois modes de déformation d'une phase nématique : le splay, le twist et le bend (figure 1.5). En général, le coût énergétique de ces déformations n'est pas le même.

Le coût énergétique de la déformation du champ du directeur est quantifié dans le cas d'une phase nématique par l'énergie libre de Frank-Oseen, dont l'expression est donnée ci-dessous :

$$F = \frac{1}{2}K_{11}[\vec{\nabla}.\vec{n}]^2 + \frac{1}{2}K_{22}[\vec{n}.(\vec{\nabla}\times\vec{n})]^2 + \frac{1}{2}K_{33}|\vec{n}\times(\vec{\nabla}\times\vec{n})|^2 \tag{1.3}$$

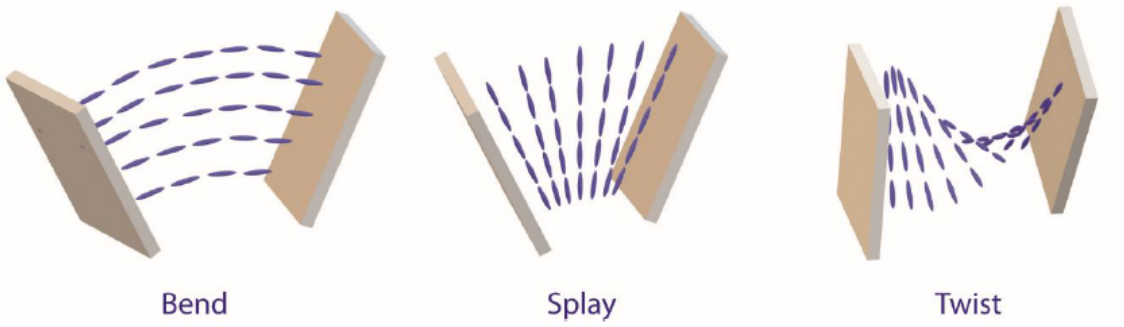


Figure 1.5 – *Modes de déformation d'une phase nématique. Reproduit de [25].*

Dans cette description, les variations à l'échelle moléculaire sont négligées : c'est la théorie du continuum. L'énergie libre comprend 3 termes associés aux trois types de déformations possibles : splay, twist et bend. A chaque type de déformation est associée une constante élastique : K_{11} est la constante de splay, K_{22} est la constante de twist et K_{33} est la constante de bend. Elles valent de l'ordre de 10^{-11} N (ou J/m) et quantifient le coût énergétique de telles déformations.

Réponse au champ électrique La phase nématique est un cas de phase cristal liquide, donc de matériau anisotrope. La permittivité diélectrique du milieu n'est plus un scalaire mais est représentée par un tenseur. Dans le cas de la phase nématique uniaxe, le matériau est caractérisé par deux permittivités diélectriques : $\epsilon_{//}$ (composante parallèle au directeur) et $\epsilon_{\perp}$ (composante perpendiculaire au directeur.

On définit l'anisotropie de la permittivité : $\Delta\epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$.

L'application d'un champ électrique induit un dipôle sur chaque molécule. Le moment dipolaire par unité de volume induit par le champ électrique est appelé la polarisation ($\vec{P}$) et est lié au champ électrique $\vec{E}$ par la relation suivante [26] : $\vec{P} = \epsilon_{\perp}.\vec{E} + \Delta\epsilon(\vec{n}.\vec{E})\vec{n}$. De cette expression, on peut déduire celle du déplacement électrique $\vec{D} = \epsilon_0\vec{E} + \vec{P}$ et donc celle de l'énergie libre électrique :

$$f^E = \int_0^E -\vec{D}.d\vec{E} = -\frac{1}{2}\epsilon_0\Delta\epsilon(\vec{E}.\vec{n})^2 \tag{1.4}$$

Cette expression de l'énergie libre électrique permet de comprendre que, du fait de l'anisotropie diélectrique, le directeur s'aligne sur le champ électrique si $\Delta\epsilon > 0$ et perpendiculairement au champ électrique si $\Delta\epsilon < 0$ [18].

Transition de Fréedericksz : notion de champ seuil

La phase nématique est intéressante car elle répond facilement et de façon réversible au champ électrique. La réponse au champ électrique d'une phase nématique est décrite par la transition de Fréedericksz : le directeur commence à s'aligner sur le champ au dessus d'un champ seuil [27]. Cet effet est le résultat de la compétition entre la force électrique (qui s'exerce dans le volume de l'échantillon) et la force d'ancrage (qui s'exerce au niveau des interfaces cristal liquide/substrat).

Détaillons sommairement la transition de Fréedericksz dans une géométrie souvent rencontrée expérimentalement : la géométrie splay, présentée en figure 1.6.

Le champ du directeur est décrit à 2D de la façon suivante :

$$\begin{aligned} n_x &= cos\theta(z) \\ n_z &= sin\theta(z) \end{aligned} \tag{1.5}$$

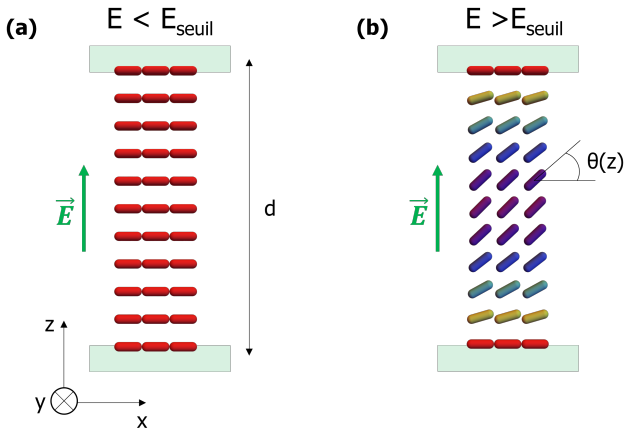


Figure 1.6 – *Transition de Fréedericksz dans le cas d'une géométrie splay.*

Une approche énergétique permet de trouver le champ seuil E_{seuil} au-dessus duquel le cristal liquide répond au champ électrique et la distribution du directeur selon l'axe z (fonction $\theta(z)$). Pour cela, une minimisation de l'énergie par unité de volume du système est faite.

L'énergie a deux composantes : l'énergie libre de Frank-Oseen (énergie élastique, notée F) et l'énergie électrique (notée U_e). En utilisant l'expression du directeur explicitée précédemment, il vient :

$$\begin{aligned} U &= F + U_e \\ U &= \frac{1}{2}[K_{11}cos^2\theta + K_{33}sin^2\theta]\left(\frac{d\theta}{dz}\right)^2 - \frac{1}{2}\Delta\epsilon E^2 sin^2\theta \end{aligned} \tag{1.6}$$

On cherche la fontion $\theta(z)$ telle que U soit minimiale. Cela implique du calcul variationnel. La fonction $\theta(z)$ est la solution de l'équation d'Euler-Lagrange. Cette dernière est simplifiée (notamment suppression du terme de bend) en faisant l'hypothèse que $\theta(z)$ et sa dérivée sont petits juste au-dessus du champ seuil. Après simplification, l'équation d'Euler-Lagrange devient :

$$K_{11}\frac{d^2\theta}{dz^2} + \Delta\epsilon E^2 sin\theta cos\theta = 0 \tag{1.7}$$

La solution de cette équation est une intégrale elliptique. Elle permet de calculer la valeur du champ seuil :

$$E_{seuil} = \frac{\pi}{d}\sqrt{\frac{K_{11}}{\Delta\epsilon}} \tag{1.8}$$

Or, $E = U/d$ donc la tension seuil au-delà de laquelle le cristal liquide s'aligne sur le champ électrique est : $U_{seuil} = \pi\sqrt{\frac{K_{11}}{\Delta\epsilon}}$ et ne dépend pas de l'épaisseur de la cellule. C'est une propriété intrinsèque du cristal liquide.

Transition de Fréedericksz : dynamique

Dans le raisonnement ci-dessus, nous n'avons raisonné que sur un système à l'équilibre. Or si un échelon de tension tel que $U > U_{seuil}$ est appliqué au système, le cristal liquide ne s'aligne pas instantanément sur le champ. De même, lorsque le champ est coupé, le retour à l'état initial n'est pas immédiat.

La mise en équation du système permet de trouver l'expression de temps caractéristiques du système à la fois dans le cas de l'excitation (τ_{on}) et le cas de la relaxation (τ_{off}). Leurs expressions dépendent de la géométrie considérée. Nous allons rapidement présenter les équations pertinentes dans le cas d'une déformation twist (la plus simple à considérer).

Lorsqu'un champ électrique est appliqué, l'équation du mouvement du directeur résulte d'un équilibre entre les couples des forces élastiques, visqueuses et électriques :

$$K_{22}\frac{d^2\theta}{dz^2} + \Delta\epsilon E^2 sin\theta cos\theta = \gamma_1\frac{d\theta}{dt} \tag{1.9}$$

K_{22} est la constante élastique de twist, $\Delta\epsilon$ est l'anisotropie diélectrique, E est le module du champ électrique, γ_1 est la viscosité rotationnelle. Elle est définie avec les coefficients de Leslie ($\gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2$) et caractérise le mouvement lent du directeur dans un fluide immobile (typiquement : réorientation) [28]. Dans le cas de petites déformations (le champ appliqué est légèrement supérieur au champ seuil), cette équation peut être simplifiée :

$$\begin{aligned} &\xi^2\frac{d^2\theta}{dz^2} + \theta - \frac{2}{3}\theta^3 = \lambda\frac{d\theta}{dt} \\ &avec\ \lambda = \frac{\gamma_1}{\Delta\epsilon E^2} \\ &et\ \xi = \frac{K_{22}}{\Delta\epsilon E^2} \end{aligned} \tag{1.10}$$

La solution la plus générale de cette équation qui satisfait les conditions aux limites $\theta(z=0)=0$ et $\theta(z=d)=0$ est la superposition de modes spatiaux dont l'amplitude dépend peu du temps ($|c_n(t)| << 1$) :

$$\theta = \sum_n c_n(t) cos[(2n+1)\pi z/d] \tag{1.11}$$

Le mode le plus lent est n=0. Une bonne approximation de l'équation 1.10 est donc : $\theta(t) = \theta_m(t)cos(\pi z/d)$. Pour trouver l'expression de $\theta_m(t)$, cette solution est réinjectée dans l'équation différentielle 1.10. L'expression de la solution est assez compliquée mais tend vers une exponentielle pour les temps longs. L'expression du temps caractéristique de cette exponentielle est :

$$\tau_{on} = \frac{\gamma_1 d}{\Delta\epsilon E^2 d^2 - \pi^2 K_{22}} \tag{1.12}$$

Le temps caractéristique de réponse du cristal liquide au champ électrique dépend donc notamment de l'épaisseur de la cellule et du champ électrique. Plus la tension appliquée est forte, plus le cristal liquide s'aligne rapidement. Les temps de réponses sont généralement de l'ordre de la ms. Le temps de réponse dépend également des propriétés intrinsèques du cristal liquide (viscosité rotationnelle, constantes élastiques).

Lorsque le champ électrique est coupé, l'équation du mouvement du directeur résulte simplement de l'équilibre entre le couple des forces élastiques et visqueuses :

$$K_{22}\frac{d^2\theta}{dz^2} = \gamma_1\frac{d\theta}{dt} \tag{1.13}$$

De même que dans le cas de l'excitation du système par un champ électrique, la solution de cette équation peut être exprimée en série de Fourier. L'amplitude du n^{eme} mode (en $cos((2n+1)\pi z/d)$) diminue de façon exponentielle, et l'inverse de son temps caractéristique est :

$$\tau_n^{-1} = \frac{K_{22}}{\gamma_1}\left[\frac{(2n+1)\pi}{d}\right]^2 \tag{1.14}$$

La relaxation de l'angle θ est donc décrite par une somme d'exponentielles décroissantes. Le mode le plus lent correspond au mode n=0, le moins distordu. La fin de la relaxation peut donc être décrite par une unique exponentielle décroissante car les autres modes ont déjà relaxé. Le temps caractéristique de cette exponentielle est pris comme étant le temps caractéristique de la relaxation du mode n=0 :

$$\tau_{off} = \frac{\gamma_1 d^2}{\pi^2 K_{22}} \tag{1.15}$$

Le temps caractéristique de relaxation off ne dépend donc pas du champ électrique. Il dépend de l'épaisseur de la cellule et des propriétés intrinsèques du cristal liquide (viscosité rotationnelle et constantes élastiques).

Les temps caractéristiques présentés correspondent à la géométrie la plus simple possible. Les géométries étudiées dans cette thèse sont plus compliquées. Cependant, l'étude de ce cas simple permet de comprendre les paramètres dont dépendent la dynamique d'une phase nématique soumise à un champ électrique.

Phase cholestérique (N*)

La phase cholestérique est une phase nématique chirale. C'est pour cette raison qu'elle est souvent notée N*. Expérimentalement, elle est obtenue en dopant une phase nématique avec des faibles quantités de molécules chirales ou directement avec des molécules mésogènes chirales comme le cholestérol [26].

Structure et description La phase cholestérique est une phase nématique : les molécules sont statistiquement alignées parallèlement à un axe (directeur). Cependant, le directeur tourne autour d'un axe et décrit une hélice de pas P. Le pas d'un cholestérique varie entre 100 nm et plusieurs µm [17]. Le pas de cette hélice dépend de la quantité de dopant chiral et de la température.

Dans le cas d'un nématique chiral, l'énergie libre devient [26] :

$$F = k_2[\vec{n}.(\vec{\nabla} \times \vec{n})] + \frac{1}{2}K_{11}[\vec{\nabla}.\vec{n}]^2 + \frac{1}{2}K_{22}\left[\vec{n}.(\vec{\nabla} \times \vec{n})\right]^2 + \frac{1}{2}K_{33}|\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})|^2 \tag{1.16}$$

k_2 est une constante élastique associée au terme linéaire qui décrit la chiralité du système. Dans une situation de pur twist selon l'axe x dans le sens des aiguilles d'une montre, $n_x = 0, n_y = -sin(2\pi x/P)$ et $n_z = cos(2\pi x/P)$. P est le pas de l'hélice. L'énergie libre devient :

$$F = -k_2\frac{2\pi}{P} + \frac{1}{2}K_{22}\left(\frac{2\pi}{P}\right)^2 \tag{1.17}$$

Écrite sous cette forme, on comprend aisément que l'énergie libre est minimale si $P = 2\pi K_{22}/k_2$. Le pas de l'hélice est donc fixé par le ratio de ces deux constantes élastiques.

Par ailleurs, l'hélice se déroule sous l'application d'un champ électrique ou magnétique [17].

Réflexion sélective Une des propriétés optiques les plus remarquables de la phase cholestérique est la réflexion sélective en longueur d'onde. Du fait de la variation de l'orientation du directeur de façon périodique le long de l'axe de l'hélice, le cristal liquide cholestérique peut être vu comme un matériau multicouche dont l'indice optique varie avec une période spatiale $2\pi/P$. Les conditions pour des interférences constructives de type réflexion de Bragg sont réunies (figure 1.7).

On peut montrer que $k\lambda = nPcos(\theta)$, (k est l'ordre de l'interférence, $n = (n_o + n_e)/2$, P est le pas du cholestérique et θ est l'angle d'incidence) [26, 29]. Ainsi, si une lumière blanche éclaire une phase cholestérique avec un angle d'incidence θ, une seule longueur d'onde est réfléchie, ce qui confère un aspect coloré à l'échantillon. La couleur réfléchie dépend du pas du cholestérique et donc de la température. Ce principe est par exemple utilisé dans les thermomètres à cristaux liquides.

En réalité cette approche est une approximation très brutale de la propagation de la lumière dans une phase nématique chirale. Une description plus propre à partir des équations de Maxwell permet de montrer que la réflexion sélective résulte de l'incapacité d'une onde polarisée circulairement et

dans le même sens que l'hélice à se propager le long de l'hélice si sa longueur d'onde λ est telle que $n_o P < \lambda < n_e P$. La largeur de la bande réfléchie est visible sur un spectre en transmission (figure 1.7.b)

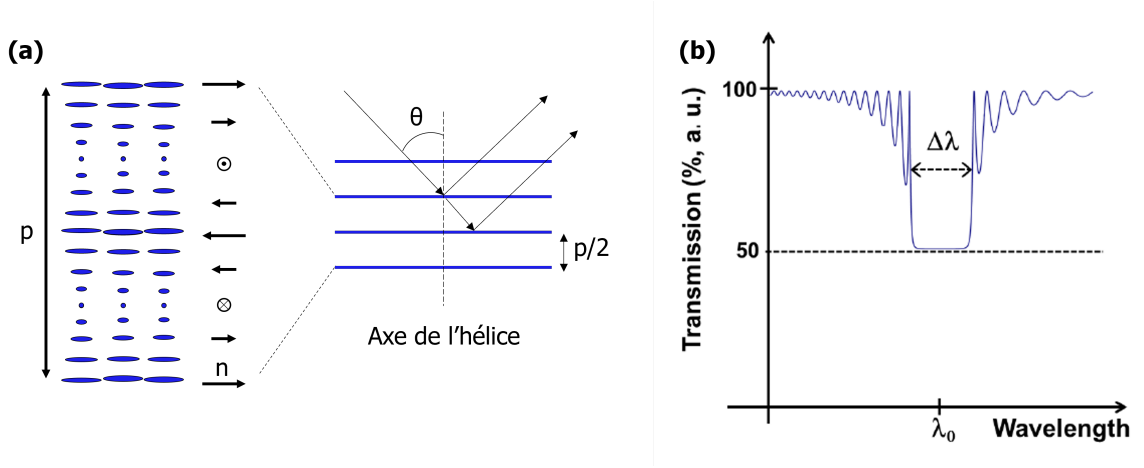


Figure 1.7 – *Réflexion sélective dans une phase cholestérique. (a) Géométrie du système et conditions d'interférences. (b) Spectre de transmittance théorique d'un cristal liquide cholestérique en incidence normale et pour une lumière non polarisée [29].*

Phase smectique A (SmA)

Les phases smectiques présentent un ordre orientationnel et de position : les molécules sont orientées selon le même axe (celui du directeur) et organisées en couches (figure 1.1) [17, 26]. Dans le cas de la phase smectique A, le directeur est perpendiculaire aux couches. Un nouveau paramètre d'ordre ψ peut être défini pour décrire l'ordre de position. On définit $\rho(z)$, la modulation de la densité telle que :

$$\rho(z) = \rho_0[1 + \psi\, cos(2\pi z/d)] \tag{1.18}$$

ρ_0 est la densité moyenne, d est la distance entre 2 couches z est la coordonnée le long de l'axe de la modulation (ici l'axe z). Cette modulation périodique de densité est détectable par rayons X. Dans le cas de la phase smectique A du 8CB (un des composés les plus communs), la période smectique vaut 3,2 nm [30].

A cause de cette structure en couches, les distortions élastiques d'une phase smectique sont très différentes de celles d'une phase nématique. Tout d'abord, les déformations de type bend et twist sont interdites car incompatibles géométriquement avec une structure en couches. K_{22} et K_{33} divergent lorsqu'une phase nématique est refroidie en phase smectique A. Ensuite, un nouveau type de déformation intervient : la compression/dilatation des couches. Pour écrire l'énergie libre d'un smectique, on définit donc le déplacement $u(x, y, z)$ des couches. L'expression de l'énergie libre de distorsion élastique d'une phase smectique est donnée par l'expression suivante :

$$F = \frac{1}{2}B\frac{\partial u}{\partial z}^2 + \frac{1}{2}K_{11}\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right)^2 \tag{1.19}$$

Le premier terme traduit le coût énergétique de la compression des couches (B est la constante élastique de compression et vaut environ $10^5 J.m^{-3}$) et le second terme correspond au coût énergétique d'une déformation de type splay [17].

La transition de Fréedericksz n'est pas observée dans le cas des phases smectiques à cause du module de compression des couches B et de la divergence de la constante élastique de bend [31]. A. Rapini montre que les variations de l'orientation du directeur sont faibles même lorsque le champ appliqué est supérieur au seuil nécessaire. Il parle de transition fantôme de Fréedericksz [32]

Cependant, pour des champs forts, la phase smectique répond au champ électrique. Cela nécessite cependant souvent de partir d'un état distordu et génère des défauts [33, 34].

Phase nématique twist-bend (N_{TB})

La phase nématique twist-bend s'observe dans le cas de molécules courbées achirales (banana-shaped molecules). Elle a été prédite théoriquement par Ivan Dozov en 2001. En supposant que pour certaines molécules en forme de banane la constante élastique de bend K_{33} pourrait devenir négative, alors l'état d'énergie minimale du système ne serait plus uniforme : une courbure spontanée apparaît. Or, pour des raisons géométriques, cette courbure est nécessairement combinée avec une déformation de type twist ou de type splay.

Dans le cas de la déformation twist-bend, la structure du directeur décrit une hélice dont le pas est de l'ordre de 10 nm. Le sens de rotation de l'hélice est indifféremment trigonométrique ou anti-trigonométrique (le coût énergétique est le même). Ainsi deux domaines de twist sont en général observés, ce qui fait de la phase N_{TB} une phase localement chirale mais macroscopiquement achirale.

La phase nématique twist-bend a été pour la première fois mise en évidence expérimentalement en 2011 par Cestari et al. [16] avec un composé depuis largement étudié : le CB7CB (figure 1.8). Depuis une dizaine d'années, de nombreuses études ont été conduites sur cette nouvelle phase.

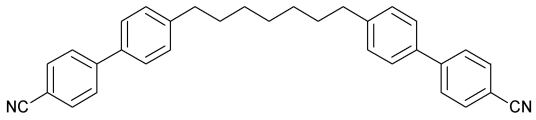


Figure 1.8 – *CB7CB (1,7-bis-(4-cyanobiphényl-4-yl)-heptane), composé commercial présentant une phase N_{TB}.*

Sa structure a été étudiée par diffraction des rayons X [16, 35, 36], TEM [35], RMN [16, 37] et spectroscopie Raman [38] et est décrite en figure 1.1.

La transition de phase $N - N_{TB}$ a été étudiée par calorimétrie, montrant que la transition est du second ordre et que 2 paramètres d'ordres sont impliqués [16]. Une étude récente montre cependant que la transition $N - N_{TB}$ serait du premier ordre [39]. La transition de phase $N - N_{TB}$ a aussi été suivie par des mesures de constantes élastiques dans la phase nématique au moyen de la transition de Fréedericksz [35, 40, 41]. Ces mesures montrent que la constante de bend K_{33} diminue à l'approche de la transition, ce qui va dans le sens de la théorie de Dozov. Un exemple est donné en figure 1.9.

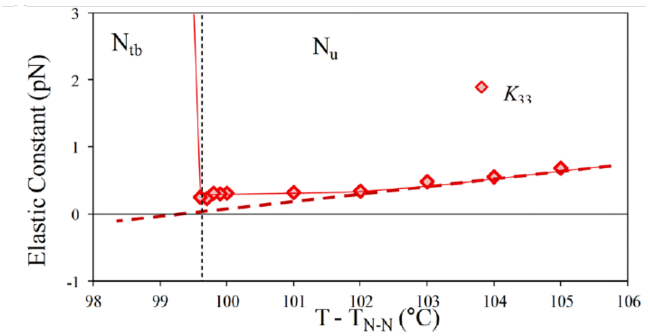


Figure 1.9 – *Evolution de la constante K_{33} en phase nématique et au voisinage de la transition N-N_{TB} dans le cas du CB7CB. Reproduit de [40]*

Les propriétés de cette phase sous champ électrique ou magnétique ont aussi été étudiées. Il a été montré que le cristal liquide pouvait s'aligner sur le champ électrique ou magnétique, mais de façon non réversible [35, 42]. Un effet électroclinique a également été mis en évidence et une description théorique proposée [43].

La phase N_{TB} est analogue à la phase SmA* (phase smectique A chirale, [17]) : elles possèdent les mêmes symétries et ont des comportements similaires sous champ électrique. Un modèle élastique de type "coarse-grain" a été développé [44].

Pour adapter les propriétés de la phase N_{TB} et notamment ajuster les températures de transition de phases (la plage de stabilité est seulement de quelques degrés Celsius), des mélanges de mésogènes ont été faits et leur diagramme de phase a été étudié. On peut citer les mélanges CB7CB/5CB [45], CB7CB/8CB, CB7CB/8OCB [41] et CB7CB/7OCB [39].

La phase N_{TB} est en général méstastable : elle finit par cristalliser. Pour contourner le problème de la métastabilité, des auteurs ont tenté de polymériser le CB7CB [46]. D'autres ont montré par simulation numérique que s'il existait une phase smectique sous la phase N_{TB} et que cette phase était déstabilisée par l'ajout par exemple de particules, alors la phase N_{TB} devenait stable [39].

Depuis le CB7CB, de nombreux composés présentant une phase N_{TB} ont été synthétisés [47]. Ces études ont permis de mieux comprendre les relations structures-propriétés impliquées dans l'apparition ou non de phase N_{TB}. Les nombreuses synthèses ont notamment conduit à la découverte de la phase nématique twist-bend chirale [48] et à celle d'une phase nématique twist-bend induite par la formation de liaisons hydrogène [49].

Les propriétés physiques de la phase nématique twist-bend sont donc maintenant bien connues. Cependant, aucune application majeure n'a été identifiée pour le moment.

1.1.4 . Défauts topologiques

Un cristal liquide est un état de la matière présentant un ordre partiel. Il peut arriver que cet ordre soit perturbé en des lieux précis de l'espace : c'est ce qu'on appelle des défauts topologiques. Les défauts topologiques sont des lieux où le champ du directeur n'est pas défini. Il peut s'agir de points, de lignes ou de surfaces. Il en existe une grande variété et leur nature dépend de la phase considérée. Ils sont communément étudiés par microscopie optique entre polariseur et analyseur croisés. Dans cette section, les défauts topologiques utiles à la compréhension de la thèse sont décrits.

Désinclinaisons

Les désinclinaisons sont les défauts topologiques les plus simples à aborder. Elles se rencontrent notamment dans la phase nématique. Il s'agit de lignes où le champ du directeur n'est pas défini. Il existe plusieurs types de désinclinaisons. Le cas des désinclinaisons axiales est le plus simple pour comprendre la notion de défaut topologique.

Dans le cas d'une désinclinaison axiale, l'axe de la désinclinaison est parallèle à l'axe de rotation du champ du directeur. Trois exemples sont donnés en figure 1.10. Ces schéma permettent de comprendre que le champ du directeur ne peut être défini au niveau de la désinclinaison car le directeur ne peut avoir plusieurs orientations en un point.

Les 3 désinclinaisons de la figure 1.10 diffèrent par la force du défaut. Pour la calculer, un circuit de Burgers est tracé autour du centre du défaut et le cercle est parcouru dans le sens trigonométrique pour suivre la rotation du directeur. Si après un tour complet, le directeur a tourné de $+\pi$ (signe de l'angle compté dans le sens trigonométrique), alors la force du défaut est m=+1/2 (figure 1.10.a). Si après un tour complet, le directeur a tourné de $+2\pi$, alors la force du défaut est de m=+1 (figure 1.10.b et .c). La force du défaut importe dans le calcul de l'énergie du défaut.

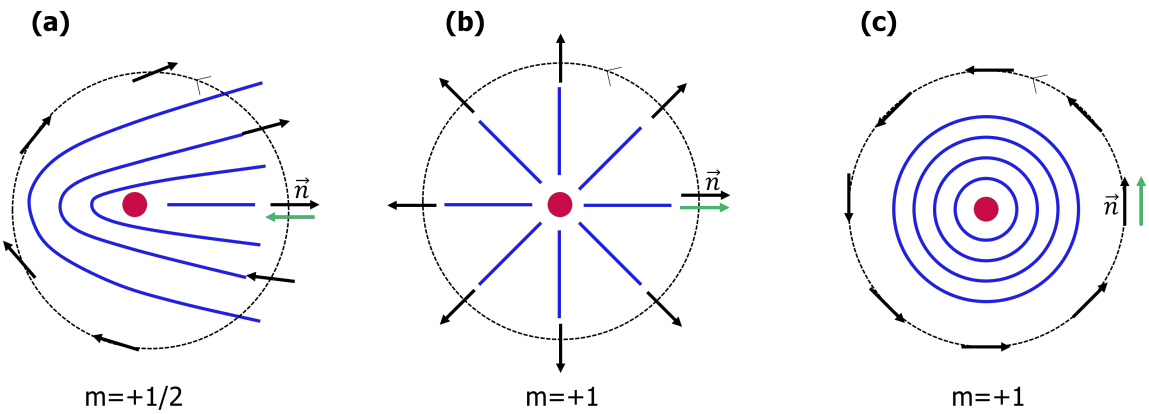


Figure 1.10 – *Désinclinaisons axiales de force 1/2 (a) et 1 (b et c). Les lignes bleues symbolisent le champ du directeur. Le point rouge central est la désinclinaison dans le plan regardé. Il s'agit d'une ligne perpendiculaire au plan de la figure. Les cercles noirs en pointillés et les vecteurs noirs et verts permettent de comprendre comment calculer la force de la désinclinaison.*

Domaines à coniques focales

Les défauts à coniques focales sont rencontrés dans les phases cristal liquides lamellaires (smectiques, cholestériques, N_{TB}). Dans les systèmes lamellaires, les déformations de type bend et twist interdites afin de préserver l'existence des couches. Les défauts à coniques focales apparaissent pour minimiser l'énergie libre d'un système soumis à des contraintes extérieures tout en conservant le parallélisme des couches au maximum [50]. Les défauts à coniques focales sont une famille de défauts structurés par 2 lignes singulières, lignes où le directeur n'est pas défini. Ces lignes appartiennent à la famille des coniques (cercle, ellipse, hyperbole, parabole) et sont conjuguées, d'où le nom de ces défauts.

Un des cas les plus fréquemment rencontrés de coniques focales est celui des EHFCD (Ellipsis Hyperbola Focal Conic Domain). Les couches se courbent et s'enroulent autour de 2 lignes singulières : une ellipse et une hyperbole conjugées (le foyer de l'une est le sommet de l'autre et inversement). Les couches sont décrites par des surfaces mathématiques construites à partir des 2 lignes singulières : les cyclides de Dupin [51]. Un défaut à coniques focales est l'ensemble des couches dans un cône s'appuyant sur l'ellipse et l'hyperbole (figure 1.11).

Les EHFCDs sont notamment observés lorsqu'une phase smectique A est soumise à des conditions d'ancrage hybride (ancrage hométrope et planaire).

Nous avons dit précédemment que les coniques focales étaient une famille de défauts. Selon le type de conique utilisé pour décrire les lignes singulières, on peut observer des EHFCDs, des TFCDs (Toroïdal Focal Conic Domains) ou des PFCD (Parabolic Focal Conic Domains). Les structures de ces défauts et des exemples d'images de microscopie sont présentés en figure 1.12.

Le cas des simples hélices et des doubles hélices est également un cas particulier de coniques focales. Les simples et les doubles hélices ont pour la première fois été décrites par C.E. Williams [55]. Ces défauts sont interprétés comme des fragments de coniques focales (figure 1.13.c). Les doubles hélices pourraient aussi être interprétées en ces termes. Un schéma de la structure des couches dans le cas d'une double hélice est présenté en figure 1.13.d.

Cette famille de défauts a largement été étudiée depuis sa découverte en 1910 par G. Friedel et F. Grandjean [1] : pavage de l'espace par ces défauts [4, 53, 54, 57-59], facetage de défauts [60, 61], présence de crans dans le défauts [62], effet de la force d'ancrage [63]...

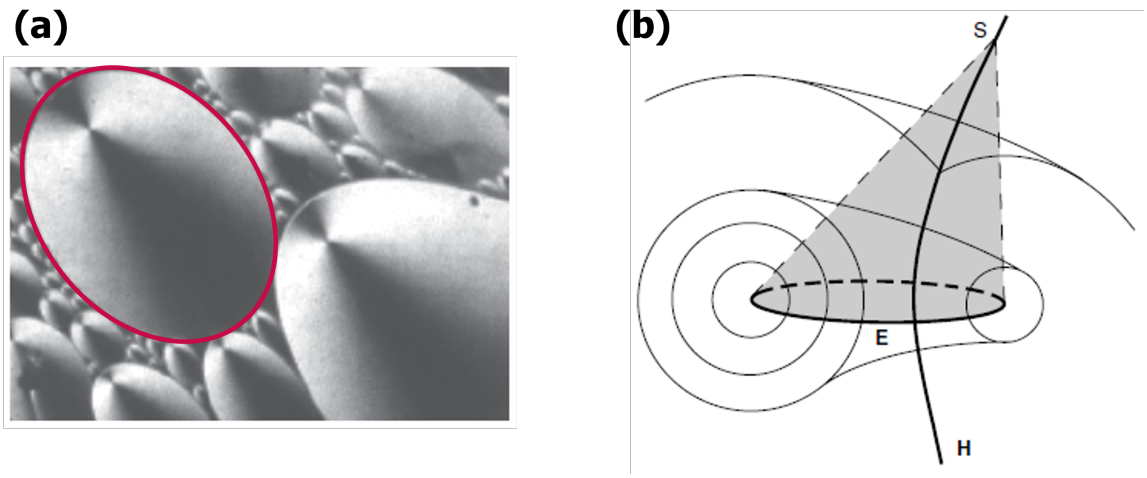


Figure 1.11 – *Coniques focales (EHFCD). (a) Image de microscopie optique entre polariseurs croisés d'une conique focale. L'ellipse rouge délimite une unique conique focale. (b) Structure des couches s'appuyant sur une ellipse et une hyperbole conjuguées. Seules les surfaces avec une courbure gaussienne négative sont observées expérimentalement [52].*

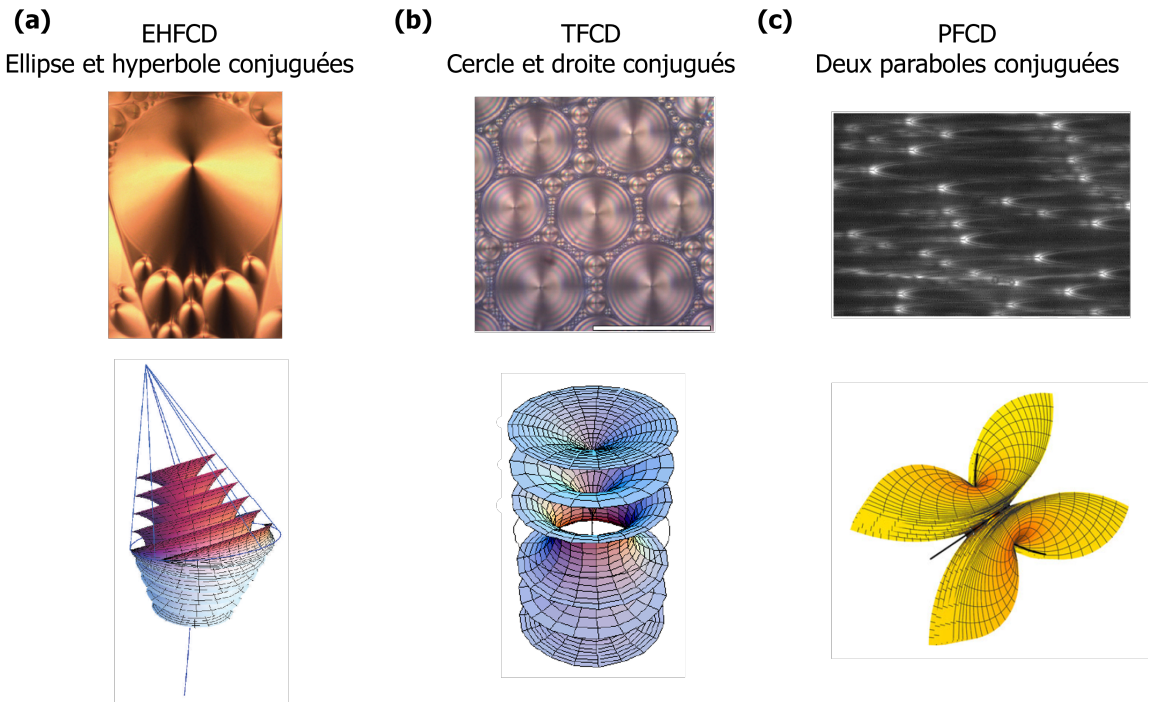


Figure 1.12 – *Types de défauts à coniques focales. Ligne du haut : image de microscopie optique entre polariseur et analyseur croisés. Ligne du bas : couches représentées. (a) EHFCD [53]. (b) TFCD [54] et (c) PFCD [3].*

Stries huileuses

En conditions homéotropes, des lignes brillantes sont parfois observées au microscope optique entre polariseur et analyseur croisés (figure 1.14.a et .b). Ces défauts sont appelés stries huileuses et sont observés dans les smectiques et dans les cholestériques. Les stries huileuses sont composées de coniques focales imbriquées et sont équivalentes à une dislocation géante (figure 1.14.c et .d).

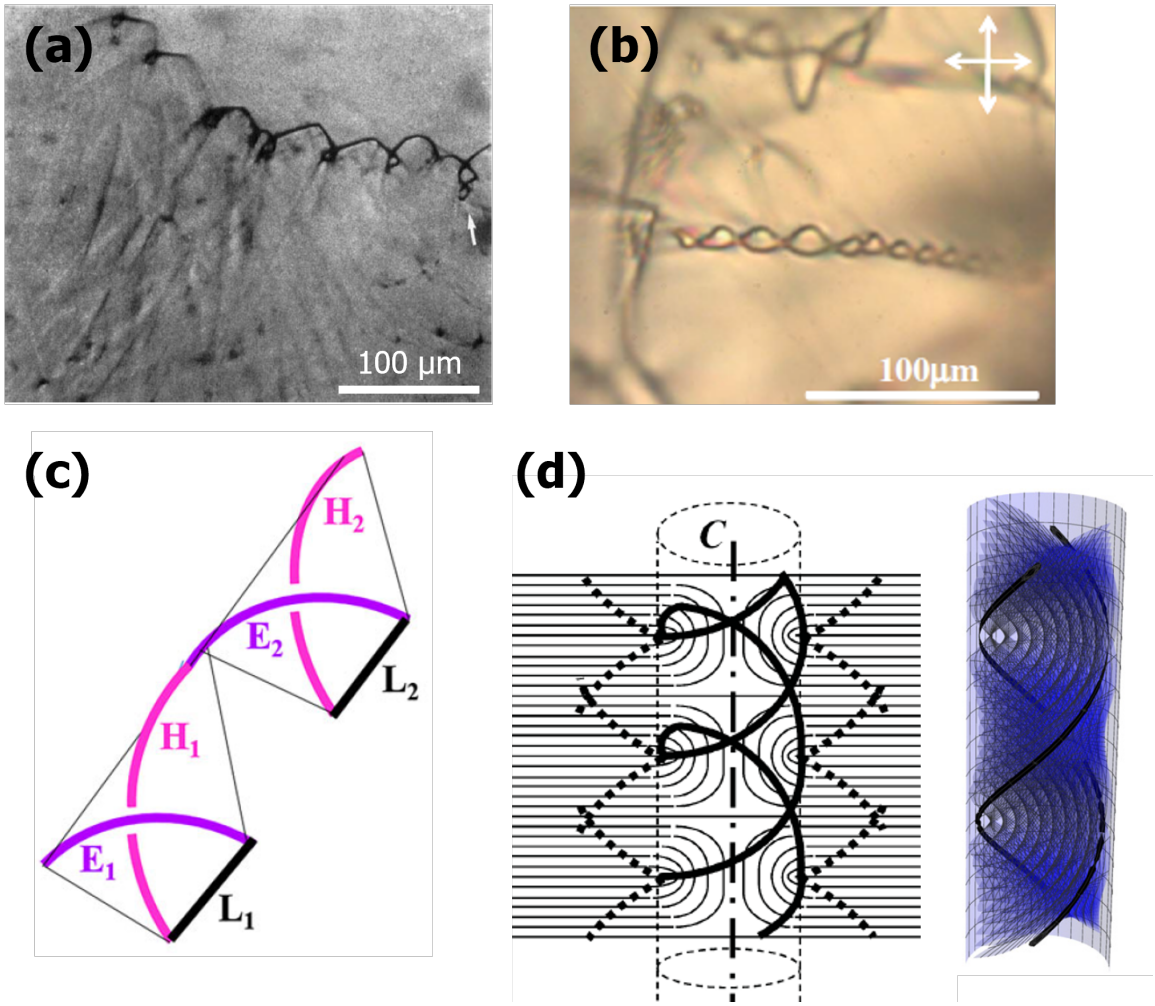


Figure 1.13 – *(a) Simples hélices observées au microscope optique sans analyseur [55]. (b) Doubles hélices observées au microscope optique, polariseur et analyseur croisés [56]. (c) Structure d'une simple hélice : les lignes singulières visibles au microscope peuvent être interprétées par des fragments d'ellipse et d'hyperbole conjuguées [3]. (d) Strucutre d'une double hélice : les lignes singulières visibles au microscope peuvent être interprétées comme deux simples hélices enroulées [56].*

Le mot "strie huileuse" est également utilisé dans la littérature pour faire référence à des défauts topologiques apparaissant dans des phases smectiques A thermotropes en conditions d'ancrage hybride (ancrage planaire unidirectionnel/ancrage homéotrope) pour de faibles épaisseurs de cristal liquide (épaisseur inférieure au micron). Ces défauts se manifestent en microscopie optique ou en AFM par des lignes perpendiculaires à l'axe de brossage (figure 1.15).

La structure de ces défauts a été longuement étudiée par diffusion des rayons X en incidence rasante [30, 64-66], par ellipsométrie [30] et par microscopie à force atomique (AFM) [64, 66]. Ces études ont abouti à deux hypothèses concernant la structure des défauts selon l'épaisseur de la couche de cristal liquide qui ont été récemment résumées dans la revue [67].

L'organisation des couches dans les défauts observés pour les couches très fines (épaisseur inférieure à 500 nm) est représentée en figure 1.16. Les couches smectiques formeraient des hémicylindres concentriques aplatis. Les défauts seraient invariants par translation selon l'axe y, qui est l'axe perpendiculaire à l'axe du brossage. Pour éviter les grandes courbures de couches, un grand joint de grain fait le lien entre les couches smectiques du haut du dépôt de cristal liquide qui décrivent un hémicylindre et les couches au centre qui sont parallèles au substrat. Deux dislocations (en bleu) s'additionnent à la description. Enfin, pour satisfaire les conditions d'ancrage planaire unidirectionnel

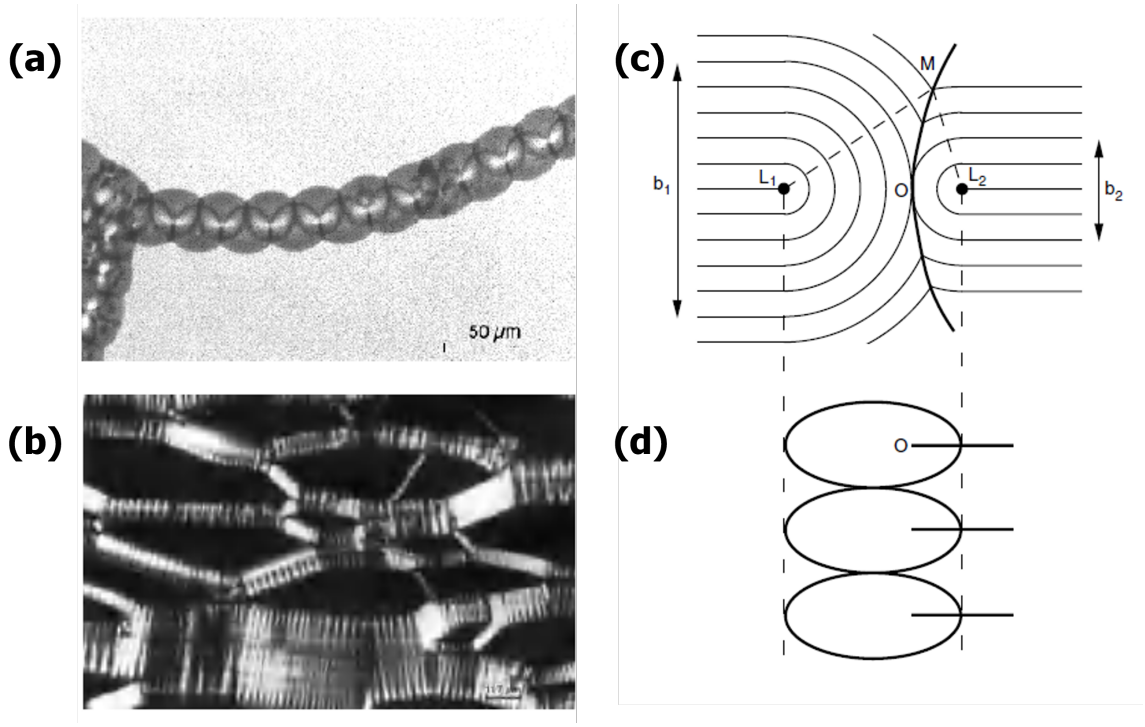


Figure 1.14 – *Images de microscopie optique en lumière polarisée (polariseur/analyseur croisés) de stries huileuses observées dans le cas de 8CB en ancrage homéotrope (a) et dans le cas d'une phase lamellaire lyotrope L_α en ancrage homéotrope (b). (c) Structure d'une strie huileuse (vue de profil). Dislocation d'un vecteur de Burgers b formé de deux dislocations de vecteur de Burgers b_1 et b_2 de sens opposé ($b = b_1 - b_2$). (d) Structure schématique d'une strie huileuse (vue de dessus) : ligne de coniques focales [52]*

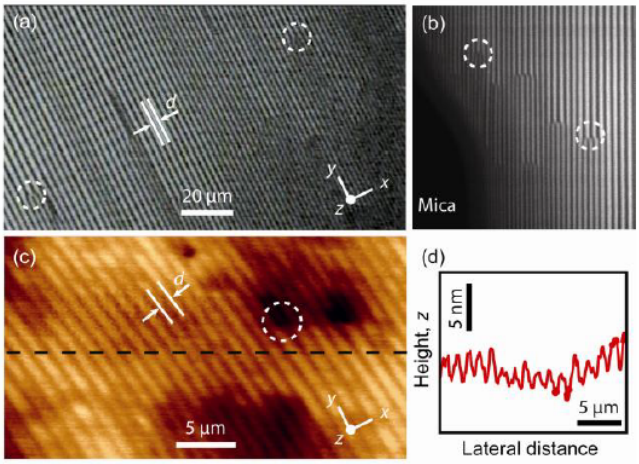


Figure 1.15 – *Dépôt de 8CB sur une mica fraîchement clivé présentant des stries huileuses. L'axe x est l'axe de brossage. (a) et (b) : images de microscopie optique entre polariseur et analyseur croisés. (c) Image AFM (topographie de l'échantillon). (d) Profil de hauteur le long de la ligne noire pointillée de (c). Reproduit de [64].*

au niveau du substrat, les couches au contact du substrat sont orientées perpendiculairement. Cela nécessite l'apparition d'un deuxième joint de grain, dessiné en vert. Des études théoriques ont évalué la validité de cette hypothèse d'un point de vue énergétique [66, 68].

L'organisation des couches dans les défauts observés pour les couches fines (épaisseur d'environ 1 μm) est légèrement différente (figure 1.16.b). Dans ce régime, les défauts seraient toujours invariants par translation selon l'axe y. Les couches se courberaient de façon confocale autour d'une ligne de

désinclinaison virtuelle située environ 100 nm sous le substrat. Dans cette description, les dislocations aux abords des joints de grains tournants ne seraient plus nécessaires pour connecter les couches pivotantes aux couches perpendiculaires au substrat.

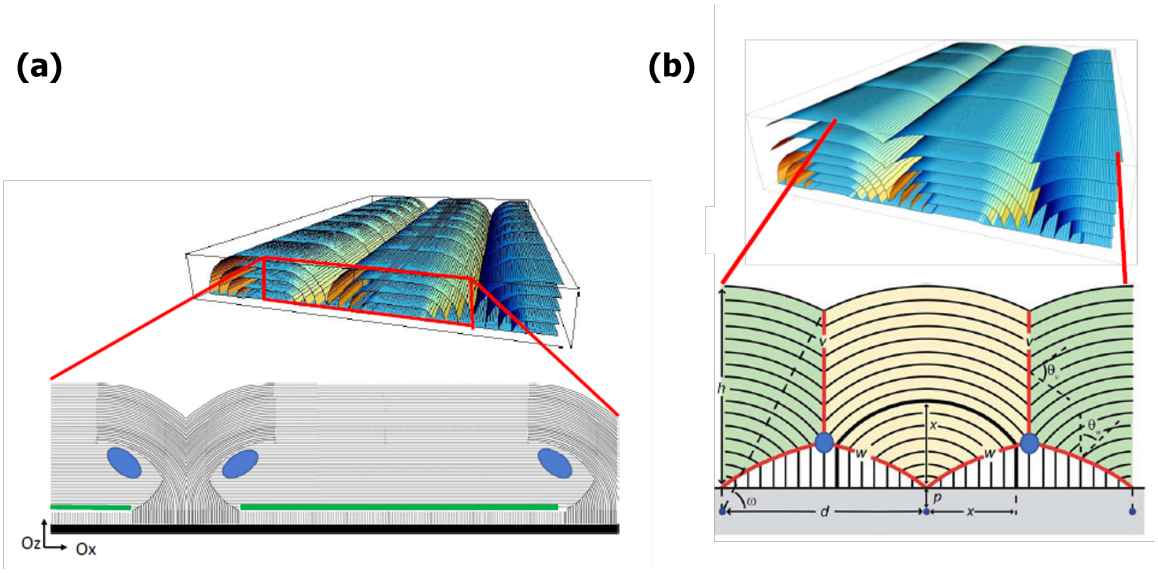


Figure 1.16 – *Structure des stries huileuses dans le cas de dépôts très fins de 8CB en ancrage hybride (épaisseur < 500 nm) (a) et dans le cas de dépôts fins (épaisseur $\approx 1\ \mu m$) (b) [67].*

La structure de ces défauts n'est pas encore totalement comprise : Seong Ho Ryu et al. [69] ont étudié un système très similaire (couches minces de 8CB en ancrage hybride mais d'une épaisseur de quelques microns) et proposent une description par des coniques focales imbriquées (figure 1.14) .

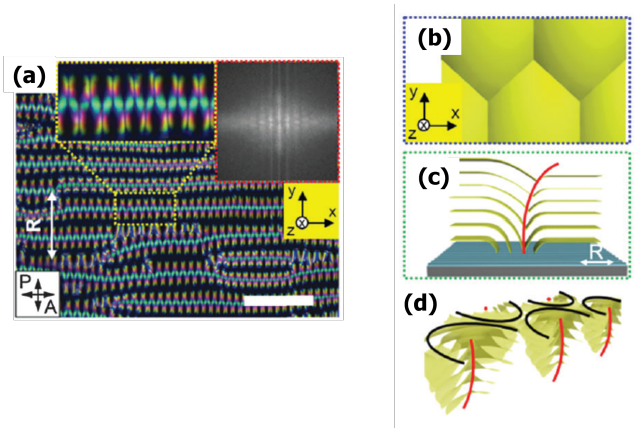


Figure 1.17 – *(a) Image de microscopie optique d'un dépôt de 8CB sur une couche de PVA brossé (ancrage hybride). Epaisseur de la couche d'environ 7 μm. (b) (c) et (d) représentation des couches smectiques à partir de coniques focales vue respectivement de haut, de profil et en perspective [69].*

Bien que la structure des stries huileuses observées en ancrage hybride soient encore discutée, les conditions d'obtention de ces défauts ont été largement sondées. Ainsi, les effets de l'épaisseur de la couche de cristal liquide [30, 70], de la couche d'ancrage utilisée [30, 65], du cristal liquide utilisé (dans la mesure où une phase smectique A est présente) [65, 70], l'effet du champ électrique [70] et de la vitesse de refroidissement vers la phase smectique A ont été étudiés [69]. Ces études ont montré que ce type de défauts était observable dans de nombreux systèmes.

"Stripes" et "rope-like" texture

Il existe un autre type de texture se présentant sous la forme d'un réseau de lignes : la stripe texture. Cette texture est observée uniquement en phase N_{TB} dans les conditions d'ancrage planaire unidirectionnel [16]. Elle a été rapportée pour la première fois en 2010 [71]. Des images de microscopie optique entre polariseurs croisés et de microscopie confocale à fluorescence sont présentées en figures 1.18.a, 1.19.a et 1.20.b. La période de la modulation spatiale du directeur est égale au double de l'épaisseur de la cellule [42, 71]. Une observation attentive des images de microscopie optique a permis d'interpréter les stries par une structure en chevrons du champ du directeur. Challa et al.[42] ont proposé que cette texture apparaîtrait sous l'effet de l'instabilité de Helfrich-Hurault (figure 1.18).

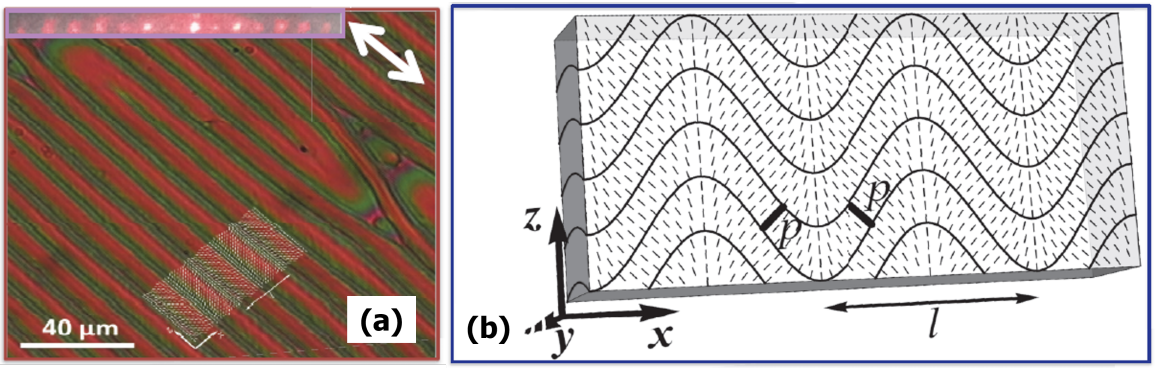


Figure 1.18 – *(a) Image de microscopie optique de la stripe texture (cellule de 10 μm d'épaisseur du composé KA en phase N_{TB}, ancrage planaire). L'axe de brossage est représenté par la double flèche. Les lignes blanches représentent une hypothèse du champ du directeur. (b) Représentation du champ du directeur [42]*

Certains auteurs distinguent la stripe texture de la rope-like texture, qui présenterait une surstructuration (figures 1.19.b et .c et 1.20.b). Ces deux textures apparaissent dans les mêmes conditions d'ancrage mais selon C. Muhammad Ali la rope-like texture apparaîtrait préférentiellement dans des cellules épaisses (épaisseur supérieure à 3 μm) tandis que les stripes apparaîtraient des cellules fines [72] (figure 1.19). Cependant Panov et al. [73] observent expérimentalement qu'un même échantillon peut présenter successivement la stripe texture et la rope-like texture dans la même zone selon son histoire thermique (figure 1.20).

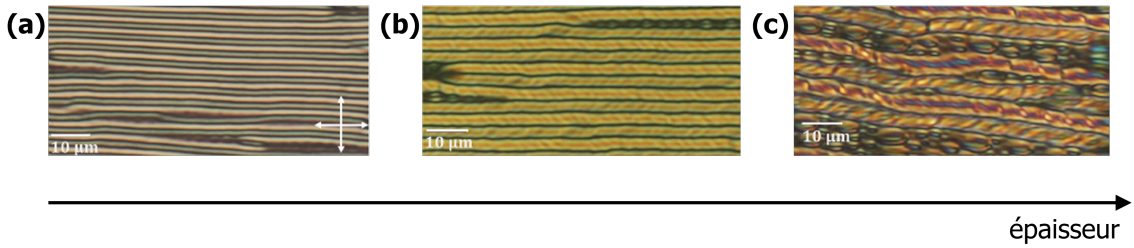


Figure 1.19 – *Effet de l'épaisseur sur la texture d'une phase N_{TB} en conditions d'ancrage planaire unidirectionnel. CB7CB à 60°C. (a) 1,6 μm d'épaisseur. (b) 3 μm d'épaisseur. (c) 4,2 μm d'épaisseur [72]. Images de microscopie optique entre polariseur et analyseur croisés.*

Panov et al. [74] ont polymérisé la rope-like texture pour en étudier sa structure. Pour cela, ils ont évacué le cristal liquide après polymérisation pour observer au MEB les fibres de polymère. L'orientation des fibres de polymère suivant le champ du directeur, ils en ont déduit que le directeur présentait une structure en chevron mais que cette dernière était hiérarchique. Ces données ont été confirmées par Trbojevic [46].

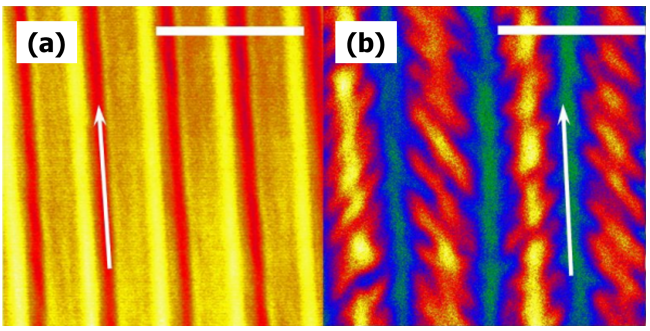


Figure 1.20 – *Cellule de 6 μm d'épaisseur d'une phase N_{TB} en ancrage planaire unidirectionnel observé par microscope optique confocal à fluorescence. (a) Stripes (b) Ropes. Les images (a) et (b) ont été prises dans le même échantillon mais à différents instants. La flèche représente l'axe de brossage et la barre d'échelle représente 12 μm [73].*

1.2 . Systèmes mixtes polymère-cristaux liquides

Les polymères et les cristaux liquides ne sont en général pas miscibles. Les polymères sont des systèmes très désordonnés, contrairement aux cristaux liquides. Cependant, de nombreux travaux ont cherché à combiner ces deux systèmes classiques de la matière molle pour en tirer des propriétés originales.

1.2.1 . Polymères cristaux liquides

Comme les polymères et les cristaux liquides ne sont pas miscibles, une des premières stratégies développées (début des années 1980) a consisté à forcer le mélange par la chimie : des polymères cristaux liquides ont été synthétisés. Un polymère cristal liquide est un polymère dont l'unité de répétition est un mésogène (monomère cristal liquide) [26]. Plusieurs types de structures existent : les "main-chain" et les "side-chain" (figure 1.21).

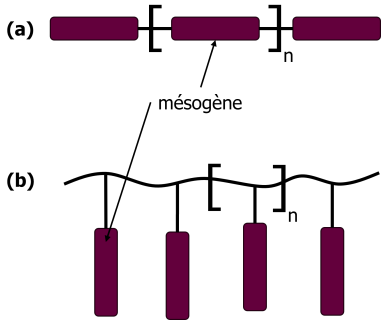


Figure 1.21 – *(a) Polymère cristal liquide de type "main-chain". (b) Polymère cristal liquide de type "side chain".*

Ces polymères particuliers présentent des phases cristal liquides : un paramètre d'ordre nématique est définissable et toutes les propriétés liées à l'anisotropie du système sont observables [75]. Un exemple d'application de polymère cristal liquide "main-chain" est le Vectra^{TM}, développé par DuPont^{TM}. Ce copolyester cristal liquide thermotrope est facile à mettre en forme et présente des propriétés mécaniques très intéressantes pour un polymère (module d'Young élevé pour une faible masse volumique) [76].

Les polymères cristaux liquides lyotropes existent aussi. La phase cristal liquide est utilisée pour mettre en mettre en forme le polymère. L'état cristal liquide permet d'aligner les fibres et renforcent les propriétés mécaniques. Le solvant est ensuite évacué et la phase cristal liquide disparaît. C'est le cas du Kevlar [76].

1.2.2 . Polymer dispersed liquid crystals (PDLC)

Vers la fin des années 1980, l'idée est venue de tirer parti de la séparation de phase qui se produit lorsqu'un polymère et un cristal liquide sont mélangés [77]. En 1989, un premier prototype de fenêtre intelligente a été proposé en utilisant ce concept [13]. En contrôlant la séparation de phase, il est possible de fabriquer un matériau composite constitué d'une matrice polymère dans laquelle sont dispersées des gouttes de cristal liquide en phase nématique. Le polymère représente environ 70 % en masse du système [77]. Ce type d'architecture est appelé "Polymer Dispersed Liquid Crystals" (PDLC).

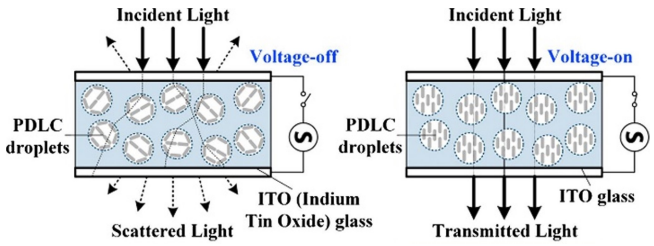


Figure 1.22 – *Schéma de principe d'un PDLC pour le vitrage intelligent. Reproduit de [78].*

Le directeur est distordu au sein des gouttes du fait de l'ancrage généré par la matrice polymère. Ce matériau peut être soumis à un champ électrique. Dans ce cas, le cristal liquide s'aligne sur le champ électrique. Si les indices du cristal liquide et de la matrice polymère sont bien choisis, le matériau diffuse initialement la lumière mais devient transparent lorsqu'un champ électrique est appliqué car l'indice optique de la matrice et l'indice des gouttes est alors le même. Ce principe est décrit dans la figure 1.22.

1.2.3 . Polymer-Stabilized Liquid Crystals (PSLC)

Au début des années 1990, un nouveau type d'architecture de composite polymère/cristal liquide est apparu. Le polymère se présente cette fois sous la forme d'un réseau de fibres enchevêtrées et réticulées gonflé de cristal liquide (figure 1.23.a). Le polymère ne représente que 1 à 5 % en masse du système [77]. Ce type de système est appelé Polymer-Stabilized Liquid Crystal (PSLC). Ces systèmes sont fabriqués en ajoutant de petites quantités de monomère et de photoinitiateur au cristal liquide. Le monomère est presque systématiquement un diacrylate. Une fois le cristal liquide aligné dans les conditions souhaitées (ancrage, champ électrique, température pour le choix de la phase cristal liquide), le système est soumis aux UV, ce qui amorce une polymérisation de type radicalaire des monomères. La polymérisation aboutit à une structure du polymère en fibres (constituées elles-mêmes de billes) qui suivent l'orientation du directeur (figure 1.23.b). Le diamètre des fibres est de l'ordre de 100 nm. Le réseau polymère est en quelque sorte l'empreinte du champ du directeur.

C.V. Rajaram, S.D. Hudson et L.C. Chien ont étudié le mécanisme de formation de ce réseau polymère [79, 80]. Ils observent que la morphologie dépend de la phase (isotrope/nématique) dans laquelle la polymérisation a eu lieu. Dans les premiers instants de la polymérisation, les monomères commencent à réagir et une multitude d'oligomères se forment en solution. Au-dessus d'une taille critique, ils précipitent en billes. Ces billes diffusent ensuite et s'agrègent. Quelques fonctions réactives en surface des billes renforcent la structure du réseau. Ce mécanisme est illustré en figure 1.24.

Le choix du monomère est important : il faut qu'il soit miscible avec le cristal liquide et de préférence mésogène. De nombreuses études ont été menées sur le sujet [79, 81-84]. Il semblerait que le RM257 (ou ST03021) forme un réseau qui prenne le mieux l'empreinte du champ du directeur. Il est donc largement utilisé dans la littérature.

Le premier à publier ce genre de système est R.A.M. Hikmet en 1990 [14]. Il présente le cas de la polymérisation en phase nématique et propose une application pour le vitrage actif. Le système est polymérisé en phase nématique avec ancrage homéotrope. Dans ces conditions, le système est parfaitement aligné et ne diffuse pas la lumière. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, le cristal

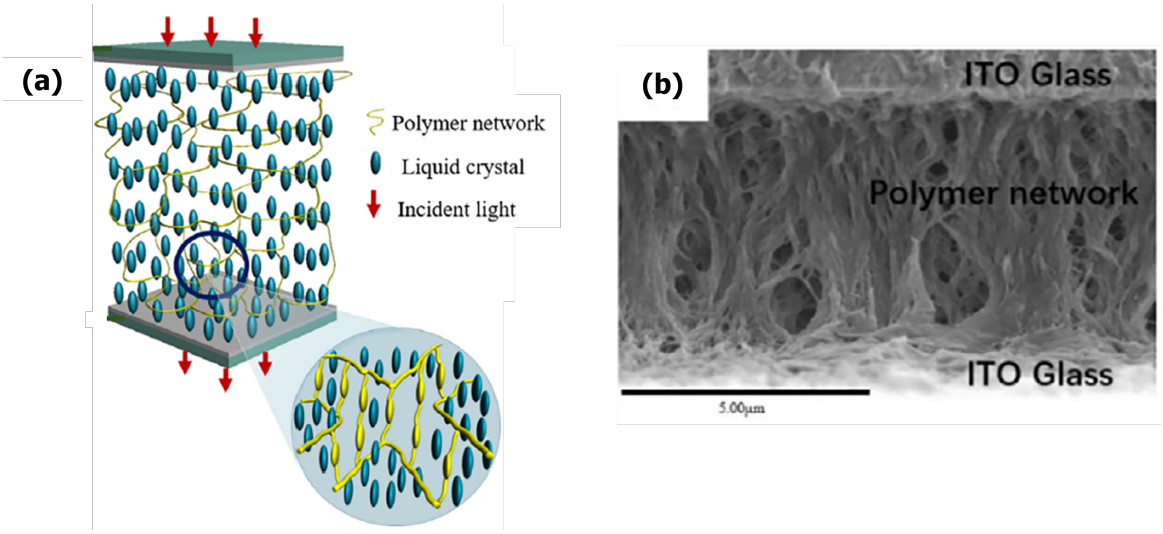


Figure 1.23 – *(a) Schéma de la structure d'un PSLC. (b) Image MEB du réseau polymère d'un PSLC après que le cristal liquide ait été évacué. Polymérisation en phase nématique, ancrage homéotrope. [15]*

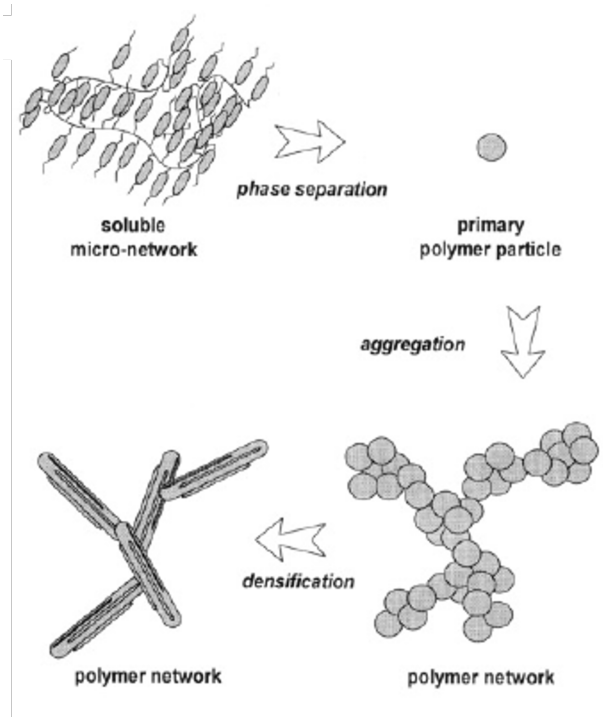


Figure 1.24 – *Mécanisme de formation du réseau polymère dans le cas d'un PSLC [79].*

liquide tend à s'aligner sur le champ mais il subit également la force d'ancrage des fibres de polymère. Cela conduit à l'apparition de domaines de différentes orientations du directeur, ce qui diffuse la lumière.

Un des principaux intérêts des PSLCs est la force d'ancrage du polymère. Le polymère étant réparti dans le volume et le cristal liquide ayant tendance à suivre l'orientation des fibres, le réseau polymère joue un rôle de force de rappel. D'autres types d'applications ont donc été envisagés : stabilisation des phases bleues [85], cellules twistées avec un temps de relaxation très court [86], polymérisation de phases cholestériques pour des applications pour le vitrage actif [87] et des miroirs commutables électriquement [88, 89].

1.3 . Systèmes mixtes nanoparticules-cristaux liquides

L'inclusion de particules dans une matrice cristal liquide est un vieux sujet : l'inclusion de bulles a été utilisée dans les années 1970 pour visualiser le champ du directeur des phases nématiques [90]. Depuis, des centaines d'articles ont eu pour sujet les composites particules/cristaux liquides. L'intérêt est double : les particules induisent des défauts topologiques dans le cristal liquide et ce dernier induit l'autoassemblage des particules.

Deux cas sont à distinguer : les microparticules et les nanoparticules.

1.3.1 . Microparticules

Le cas des microparticules dispersées dans une phase nématique est un bon exemple pour comprendre les interactions entre le cristal liquide et l'inclusion. Selon la force et le type d'ancrage à la surface de la particule (homéotrope ou planaire), le champ du directeur est perturbé de différentes façons et plusieurs défauts topologiques peuvent être observés : défaut hérisson, anneau de Saturne, boojums (figure 1.25). L'ancrage est contrôlé par le type de ligand utilisé. Le ligand est un molécule greffée à la surface de la particule pour améliorer l'affinité avec le solvant. Le type de défaut dépend de la compétition entre l'énergie élastique (KR) et l'énergie d'ancrage (WR^2), où K est la constante élastique, R est la taille typique de la distorsion et W est la force d'ancrage. Ce formalisme fait apparaître un rayon critique $a = K/W$ tel que si le diamètre de la particule est plus grand que a, la particule induit de grandes distorsions du champ du directeur alors que si elle est petite, ces distorsions sont plus faibles.

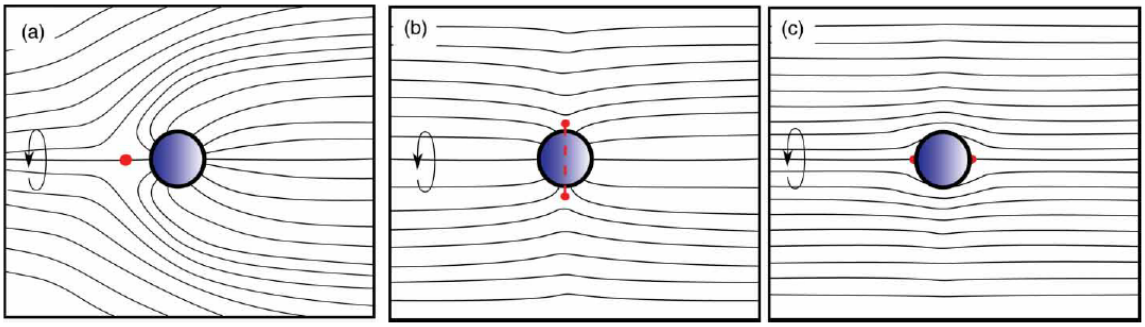


Figure 1.25 – *Perturbations du champ du directeur d'une phase nématique par une microparticule. Les lignes de champ sont représentées en noir et les défauts en rouge. (a) Ancrage homéotrope à la surface de la particule induisant un défaut de type hérisson hyperbolique, structure dipolaire. (b) Ancrage homéotrope à la surface de la particule induisant un défaut de type anneau de Saturne, structure quadrupolaire. (c) Ancrage planaire à la surface de la particule induisant deux défauts de type Boojum à la surface de la particule, structure quadrupolaire [91]*

L'inclusion de particules dans la phase nématique fait apparaître des dipôles élastiques qui interagissent entre eux. Ainsi, divers assemblages peuvent être observés : chaînes, réseaux...

1.3.2 . Nanoparticules

Dans la littérature, le diamètre des particules qualifiées de nanoparticules peut aller de 2-3 nm à plusieurs centaines de nm. Cependant, différents comportements sont observés sur cette gamme : Blanc et al. [91] distinguent les petites et les grandes nanoparticules. Dans la suite de cette section, nous ne décrirons que les propriétés des particules dont le diamètre est inférieur à a=K/W. Si $K = 10^{-11} J/m$ et $W = 10^{-6} - 10^{-4} J/m^2$, alors le rayon critique a est compris entre 100 nm et 10 µm. Nous ne considérons donc que les nanoparticules dont le diamètre est de l'ordre du nm ou de la dizaine de nm.

A ces échelles, la notion d'ancrage n'a plus de sens car la particule est presque de la dimension d'une molécule. Blanc et al. [91] préfèrent parler d'effet désordonnant à la place d'ancrage homéotrope et d'effet moins désordonnant à la place d'ancrage planaire. De plus, à ces échelles les effets entropiques ne sont plus négligeables devant l'élasticité de la matrice cristal liquide. Les phénomènes d'agrégations sont plus couramment rapportés pour les nanoparticules. Plusieurs études ont été menées sur l'effet du ligand pour limiter l'agrégation des nanoparticules [92]. Enfin, les nanoparticules sont trop petites pour induire des défauts topologiques dans le cristal liquide. En revanche, elles tendent à se positionner dans le coeur des défauts topologiques. Cela permet de minimiser les distorsions de la matrice cristal liquide (phases bleues [93], stries huileuses dans le phase smectique A [94], défaut induit par une microparticule [95]).

2 - Matériel et Méthodes

2.1 . Caractéristiques des composés utilisés

2.1.1 . Composés purs

Les composés utilisés dans cette thèse sont listés dans le tableau suivant (2.1).

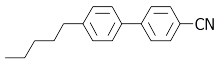
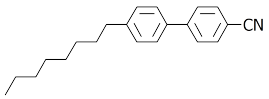
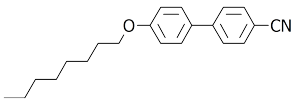
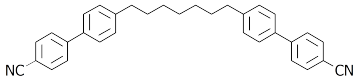
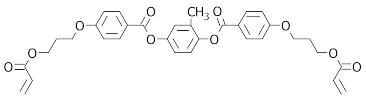
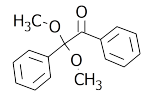
nom	abbr.	provenance	CAS	formule chimique
4-pentyl-4-biphenylcarbonitrile	5CB	Synthon Chemicals	40817-08-1	
4-octyl-4-biphenylcarbonitrile	8CB	Tokyo Chemical Industry	52709-84-9	
4-octyloxy-4-biphenylcarbonitrile	8OCB	Merck	52364-73-5	
1,7-bis-(4-cyanobiphényl-4-yl)-heptane	CB7CB	Synthon Chemicals	149430-73-9	
1,4-bis-[4-(3-acryloyloxy-propyloxy)benzoyloxy]-2-methylbenzene	ST03021	Synthon Chemicals	174063-87-7	
2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone	DMPA	Tokyo Chemical Industry	24650-42-8	

Table 2.1 – *Composés utilisés dans au cours de la thèse*

Le 5CB, le 8CB, le 8OCB, le CB7CB et le ST03021 sont des composés présentant une ou plusieurs phases cristal liquide. Leurs phases cristal liquide ainsi que les températures de transition de phase et les enthalpies de changement d'état associées sont présentées dans le tableau 2.2.

Le ST03021 est un monomère diacrylate bifonctionnel et le DMPA est un photoinitiateur de type I (mécanisme de scission moléculaire qui produit les radicaux en une étape [96]).

Composé	Transitions de phase	Température de transition (°C)	ΔH (J/g)
5CB	N ⇔ I	34,5	2,8
8CB	SmA ⇔ N	32,4	0,42
	N ⇔ I	39,5	3,2
CB7CB	Cr ⇔ N_{TB}	non mesuré	non mesuré
	N_{TB} ⇔ N	102,5	1,9
	N ⇔ I	114,9	1,7
ST03021	Cr ⇔ N	71,3	69
	N ⇔ I	131,8	1,0

Table 2.2 – *Caractéristiques des transitions de phase des composés cristal-liquide utilisés. Températures de transition et enthalpies de changement d'état mesurées par calorimétrie différentielle à balayage. Rampe : 2°C/min, moyenne de la montée et de la descente en température. Les données brutes sont présentées dans l'annexe 2 (figures 8.1, 8.2, 8.3 et 8.4).*

2.1.2 . Mélanges

Lorsqu'un mésogène est mélangé à un autre composé (mésogène ou non), cela affecte les températures de transition de phase, les enthalpies de changement d'état et parfois le type de phases cristal liquide observées. Ces changements de propriétés peuvent dans certains cas être recherchés et des mélanges de différents composés présentant des phases cristal liquide peuvent être faits pour ajuster les températures de transitions de phase. Cette démarche de formulation a été menée pour deux types d'applications dans cette thèse. La première est relative au chapitre 3 et visait à obtenir un mélange présentant une phase nématique à température ambiante et une phase smectique A sous l'ambiante. La deuxième est relative au chapitre 4. L'objectif était d'abaisser la température de la transition N/N_{TB} pour obtenir un mélange en phase nématique à température ambiante et en phase N_{TB} sous l'ambiante. Ce travail a été compliqué par le changement des textures de la phase N_{TB} avec la composition du mélange. Quelques tests ont également été menés pour retarder la cristallisation du mélange (la phase N_{TB} est métastable). Nous avons essayé de mélanger 3 composés (CB7CB/8CB/8OCB) au lieu de deux (CB7CB/8CB) pour gêner la cristallisation. Le mélange est stable une semaine alors que le CB7CB cristallise en quelques heures. Quelques résultats de ce travail de formulation sont présentés dans le tableau 2.3.

Parfois ces changements de propriétés ne sont pas recherchés. C'est le cas lorsqu'on cherche à polymériser le cristal liquide. Il faut ajouter un monomère et un photoinitiateur au corps pur, ce qui affecte parfois les transitions de phase de plusieurs degrés. Cela peut même supprimer une phase cristal liquide. Dans ce cas il est nécessaire de comprendre l'impact de l'ajout d'espèces chimiques au cristal liquide et de déterminer les concentrations pour lesquelles ses propriétés ne sont pas trop affectées.

Nous avons commencé par étudier le système le plus simple possible : 8CB/ST03021. Comme illustré par les figures 2.1 et 2.2, l'ajout de monomère fait varier les températures de transition de phase de plusieurs degrés. Dans le cas présent, la plage de la phase nématique augmente avec l'ajout de monomère : T_{SmA-N} diminue et T_{N-I} augmente avec la fraction massique en monomère. Les températures de transition de phase semblent évoluer linéairement avec la fraction massique en monomères. Ces informations sont importantes dans le cas d'une polymérisation : il faut bien contrôler la température du système pour polymériser une phase précise.

Mélange fractions massiques	Transitions de phase	Température de transition (°C)	ΔH (J/g)
8CB/5CB (80 : 20)	SmA ⇔ N N ⇔ I	17,8 37,8	0,057 3,5
CB7CB/8CB (40 : 60)	N_{TB} ⇔ N N ⇔ I	13,0 54,8	0,0037 2,6
CB7CB/8CB (60 : 40)	N_{TB} ⇔ N N ⇔ I	43,0 70,2	0,86 2,3
CB7CB/8CB/8OCB (60 : 20 : 20)	N_{TB} ⇔ N N ⇔ I	47,2 78,7	0,48 1,4

Table 2.3 – *Caractéristiques des transitions de phases de mélanges de cristaux liquides. Températures de transition et enthalpies de changement d'état mesurées par calorimétrie différentielle à balayage. Rampe : 2°C/min, moyenne de la montée et de la descente en température. Les données brutes sont présentées dans l'annexe 2 (figures 8.5, 8.6, 8.7 et 8.8).*

Ces tendances permettent de mieux comprendre le rôle de chaque composant dans un mélange à polymériser. Cependant les mélanges polymérisés pendant cette thèse ont une composition plus complexe. Les températures de transition de phase smectique A/nématique et nématique/isotrope ainsi que les enthalpies de changement d'état associées ont été mesurées pour tous les mélanges polymérisés dans le cadre du chapitre 3 (figures 2.3, 2.4, 2.5 et 2.6). En présence de photoinitiateur T_{SmA-N} diminue toujours avec l'augmentation de la concentration en ST03021 mais T_{N-I} n'est pas monotone. ΔH_{SmA-N} diminue fortement avec l'augmentation de la concentration en monomère, ce qui fait tendre cette transition du 1er ordre vers une transition du 2nd ordre.

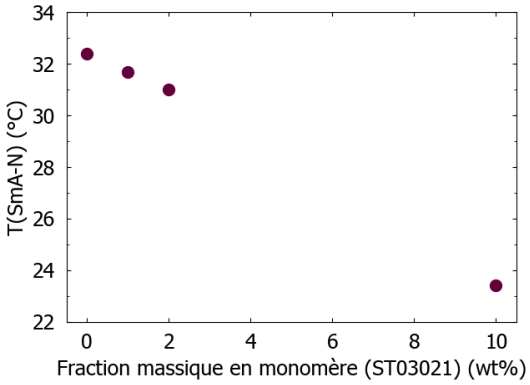


Figure 2.1 – *Evolution de la température de transition smectique A/nématique en fonction de la fraction massique en monomère (ST03021) dans le cas d'un mélange 8CB/ST03021. Températures mesurées par calorimétrie différentielle à balayage. Rampe : 2°C/min, moyenne de la montée et de la descente en température.*

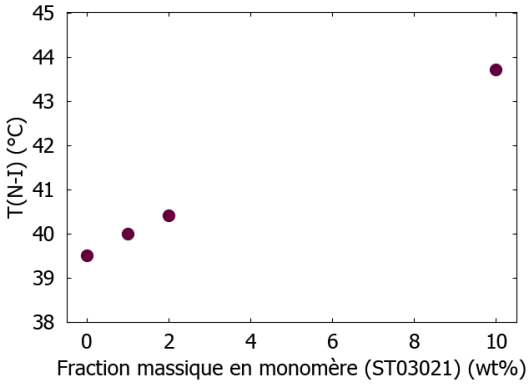


Figure 2.2 – *Evolution de la température de transition nématique/isotrope en fonction de la fraction massique en monomère (ST03021) dans le cas d'un mélange 8CB/ST03021. Températures mesurées par calorimétrie différentielle à balayage. Rampe : 2°C/min, moyenne de la montée et de la descente en température.*

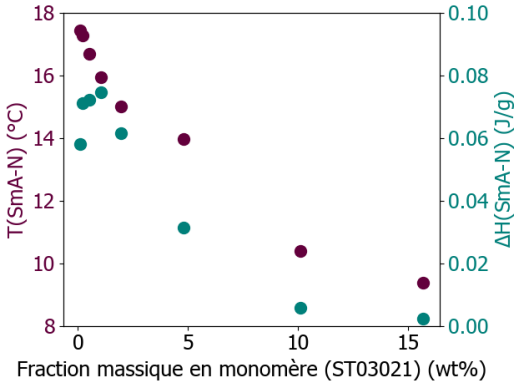


Figure 2.3 – *Evolution de la température de transition smectique A/nématique en fonction de la fraction massique en monomère (ST03021) dans le cas d'un mélange 8CB-5CB(8o : 20)/ST03021/DMPA. La concentration en DMPA est fixée à 2 wt% par rapport à la masse en monomère. Températures mesurées par calorimétrie différentielle à balayage. Rampe : 2°C/min, moyenne de la montée et de la descente en température.*

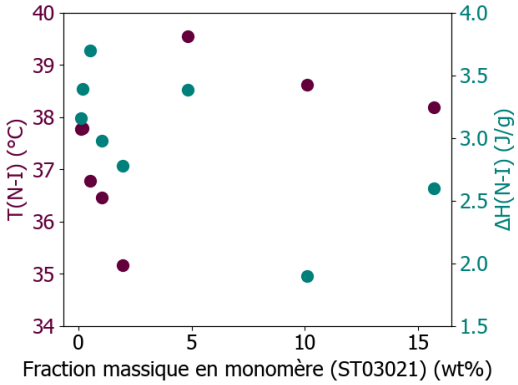


Figure 2.4 – *Evolution de la température de transition nématique/isotrope en fonction de la fraction massique en monomère (ST03021) dans le cas d'un mélange 8CB-5CB(8o : 20)/ST03021/DMPA. La concentration en DMPA est fixée à 2 wt% par rapport à la masse en monomère. Températures mesurées par calorimétrie différentielle à balayage. Rampe : 2°C/min, moyenne de la montée et de la descente en température.*

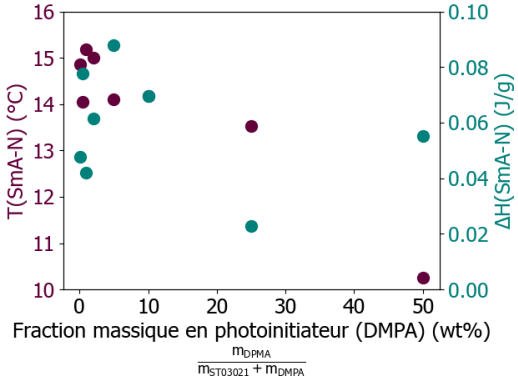


Figure 2.5 – *Evolution de la température de transition smectique A/nématique en fonction de la fraction massique en photoinitiateur (DMPA) dans le cas d'un mélange 8CB-5CB(8o : 20)/ST03021/DMPA. La concentration en DMPA est donnée par rapport à la masse en monomère. La fraction massique en monomère est fixée à 2 wt%.Températures mesurées par calorimétrie différentielle à balayage. Rampe : 2°C/min, moyenne de la montée et de la descente en température.*

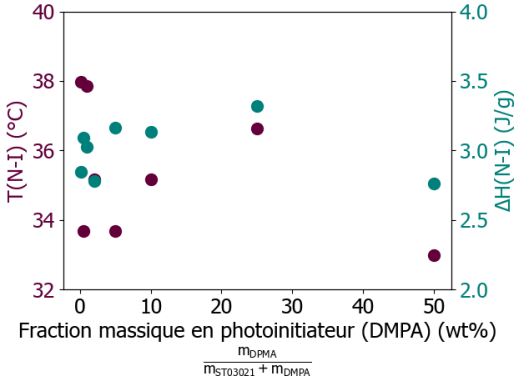


Figure 2.6 – *Evolution de la température de transition nématique/isotrope en fonction de la fraction massique en photoinitiateur (DMPA) dans le cas d'un mélange 8CB-5CB(8o : 20)/ST03021/DMPA. La concentration en DMPA est donnée par rapport à la masse en monomère. La fraction massique en monomère est fixée à 2 wt%.Températures mesurées par calorimétrie différentielle à balayage. Rampe : 2°C/min, moyenne de la montée et de la descente en température.*

2.2 . Préparation des échantillons

2.2.1 . Cellules

Pour générer des réseaux de défauts, il est primordial de maîtriser l'ancrage et l'épaisseur de la couche de cristal liquide. Une façon simple de le faire est de chauffer le cristal liquide en phase isotrope puis de l'insérer par capillarité dans une cellule, dont un schéma est présenté en figure 2.7. Pour appliquer des tensions électriques, des fils de cuivre (diamètre : 0,25 mm) sont soudés sur les électrodes avec un alliage Indium-Argent (97 :3), référence SMDIN97AG3 de chez Chip Quik Inc.

Le structure d'une cellule est présentée dans la figure 2.7. Elle est composée de deux lames de verre dont l'espacement est contrôlé par des billes (espaceurs). L'épaisseur de l'interstice varie entre 3 µm et 10 µm selon les références utilisées. Les lames de verre sont revêtues d'une couche d'oxyde conducteur et transparent (ITO, indium tin oxide) pour appliquer des champs électriques et d'une couche de polymère pour induire une orientation spécifique du directeur sur les surfaces.

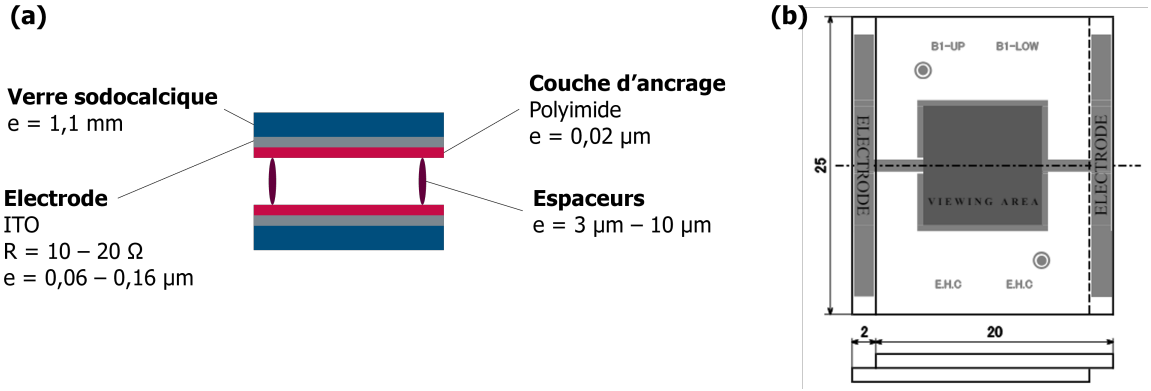


Figure 2.7 – *(a) Représentation des couches composant une cellule. Vue de profil. (b) Schéma d'une cellule. Les dimensions sont en mm. Source : catalogue de E.H.C.*

Il est possible de fabriquer ces cellules au laboratoire mais nous avons fait le choix de les acheter pour des raisons de gain de temps et de reproductibilité. Les références utilisées sont listées dans le tableau 2.4.

référence	fournisseur	épaisseur (µm)	ancrage
KSRO-10/B111P6NSS05	E.H.C.	10	planaire parallèle
KSRP-03/B111P6NSS05	E.H.C.	3	planaire antiparallèle
KSRT-05/D611P6NSS05	E.H.C.	5	planaire twisté (90°)
S100A080uHAN	Instec	8	hybride (planaire/homéotrope)

Table 2.4 – *Références des cellules utilisées.*

2.2.2 . Coatings

Certains échantillons ont été préparés simplement par "coating" c'est-à-dire en déposant par spin-coating une couche de cristal liquide sur un substrat en verre préalablement traité. Un ancrage hybride est obtenu dans ces conditions. En effet, une couche de polymère est d'abord déposée sur le verre puis brossée pour procurer un ancrage planaire et l'interface avec l'air crée un ancrage homéotrope. L'épaisseur de la couche de cristal liquide peut être ajustée en faisant varier les paramètres de dépôt. Nous avons exploré une gamme allant de 400 nm à 10 µm d'épaisseur. Cette méthode de préparation présente deux avantages : elle permet de préparer de grandes surfaces et il est très facile de contrôler l'épaisseur de la couche de cristal liquide. L'inconvénient majeur est qu'il n'est pas possible d'appliquer des champs électriques dans ces conditions. De plus, si l'échantillon est chauffé plusieurs heures en phase nématique, le cristal liquide commence à démouiller.

Couche d'ancrage

Pour imposer un ancrage planaire fort au cristal liquide, une couche de polymère est déposée par spin-coating sur le verre.

Le verre (lame de microscope de 1 mm d'épaisseur, fournisseur : Assistent, 76 mm x 26 mm) est préalablement lavé avec une solution aqueuse de RBS® à 2 v/v% et en frottant avec un coton hydrophile. Il est ensuite rincé à l'eau de ville puis à l'eau distillée et enfin séché sous azote. Les substrats lavés sont stockés sous une hotte à flux laminaire pour éviter les poussières. Tous les dépôts sont faits dans cet environnement.

Le polymère utilisé pour l'ancrage est un alcool polyvinylique (PVA). La référence utilisée est Mowiol® 49-8 (M_w=27 000 g/mol, CAS : 9002-89-5). Il est dilué dans l'eau distillée (9,1 wt%). Pour dissoudre complètement le polymère il faut le chauffer à 90°C sous agitation pendant environ 1 heure. Cette solution est ensuite déposée par spin-coating sur le verre lavé lorsqu'elle atteint la température de 60°C - 70°C. La durée du dépôt est de 60 s, la vitesse de rotation est de 4000 rpm atteinte par une accélération de 1000 rpm/s. Une couche homogène de PVA dont l'épaisseur varie entre 400 nm et 500 nm est obtenue. Cette valeur a été mesurée par profilométrie optique et confirmée par microscopie électronique à balayage (figure 2.8).

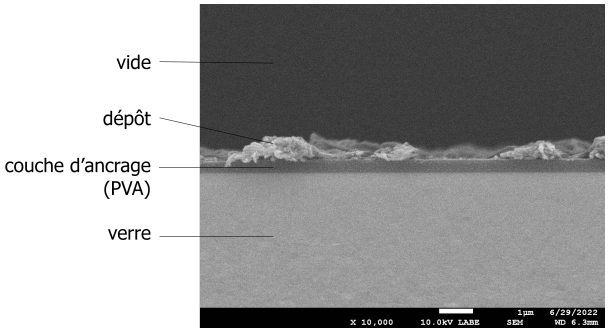


Figure 2.8 – *Fracture d'un échantillon préparé par coating vu au microscope électronique à balayage. La couche d'ancrage est directement visualisée et son épaisseur est évaluée à 420 nm. Le dépôt est le polymère résiduel d'un composite polymère/cristal liquide après lavage de ce dernier au toluène. Image réalisée par Anaïs Verron.*

Brossage

La couche de PVA est ensuite brossée pour obtenir un ancrage planaire unidirectionnel. Dans le cas contraire, l'ancrage obtenu est planaire dégénéré. L'effet du brossage est visible sur la texture du cristal liquide (8CB) en phase SmA. Dans le cas d'une couche de PVA brossée, le réseau de défauts (EHFCD) forme un pavage quasi-hexagonal alors que dans le cas d'un échantillon non brossé le réseau de défauts (TFCD) tend vers le pavage d'Apollonius. Les textures sont présentées en figure 2.9.

Dans la suite de ce travail, l'ensemble des échantillons ont été brossés. Pour cela, la machine à brosser de chez Holmarc (référence : HO-IAD-BTR-01) est utilisée avec les paramètres suivants :

- vitesse de rotation du rouleau : 500 rpm
- vitesse de déplacement de la platine : 1 mm/s
- pression de contact entre le rouleau et l'échantillon : la machine n'est pas équipée de capteur de pression. Nous avons donc choisi un critère semi-quantitatif qui correspond au moment où la lumière ne passe plus entre le rouleau et l'échantillon.

Le choix du velours a fait l'objet d'une petite étude. Il faut un tissu dont les poils sont courts et qui ne laisse pas de peluches sur le substrat. Deux textiles ont été testés : un velours acheté en mercerie et du "papier d'essuyage zone grise" (référence hightextra smooth, E1-HTS3830Z de chez Conformat).

Il n'y a pas de différence sur la texture pour les échantillons relativement épais (épaisseur supérieure à 2 µm), en revanche le choix devient critique pour les échantillons dont l'épaisseur est inférieure à 2 µm et qui présentent des défauts linéaires. Le "papier salle blanche" a été choisi. L'effet du brossage sur la topographie du polymère a été observée par AFM. Aucune différence n'a pu être remarquée entre les échantillons pour les échelles sondées (figure 2.10).

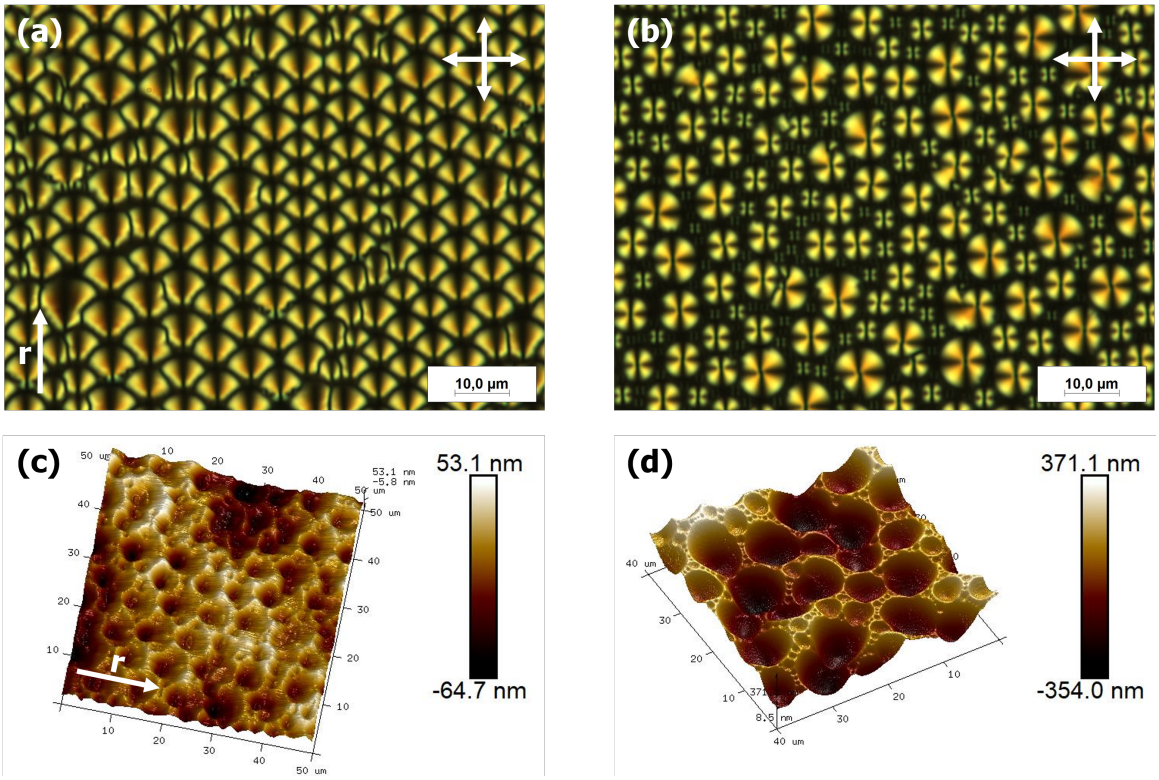


Figure 2.9 – *Effet du brossage sur la texture d'une couche de 8CB en phase SmA en ancrage hybride. (a) POM, PVA brossé, EHFCD, pavage quasi hexagonal. (b) POM, PVA non brossé, TFCD, pavage d'Apollonius. (c) AFM, PVA brossé, EHFCD, pavage quasi hexagonal. (d) AFM, PVA non brossé, TFCD. Pour les deux échantillons, un mélange 8CB/toluène est déposé à 1000 rpm, acc=500 rpm/s, 60 s par spin-coating. La couche de cristal liquide obtenue mesure environ 3 µm d'épaisseur. Le passage de la phase N à la phase SmA a été fait à 1°C/min.*

Contrôle de l'épaisseur de la couche de cristal liquide

Le cristal liquide est déposé par spin-coating sur la couche d'ancrage. Pour avoir un dépôt homogène et diminuer la viscosité du cristal liquide (8CB ou mélange 8CB/5CB(80 : 20)), il est dilué dans un solvant. Le solvant utilisé dans cette thèse est le toluène mais d'autres solvants moins toxiques ont donné des résultats similaires (méthylisobutylcétone, butanone, acétate de butyle). Deux stratégies sont envisageables pour contrôler l'épaisseur de la couche de cristal liquide.
La première consiste à varier la vitesse de rotation du spin-coater. La gamme accessible pour avoir un dépôt homogène est 1000 rpm - 4000 rpm. Dans le cas de mélanges 8CB-toluène (1 :1 v/v), l'épaisseur ne diminue que d'un facteur 3 (de 3,2 µm à 0,90 µm). Cette stratégie est donc limitée.
La seconde stratégie consiste à diluer le cristal liquide dans un solvant et à faire varier la fraction volumique. L'épaisseur du dépôt final devrait être proportionnelle à la fraction volumique. Ce travail d'étalonnage a été fait pour deux couples cristal liquide/solvant : 8CB/toluène et 8CB-5CB(80 : 20)/toluène. Les paramètres de spin-coating ont été fixés comme suit : 1000 rpm, 500 rmp/s, 60 s. Les résultats sont présentés en figure 2.11 et 2.12.

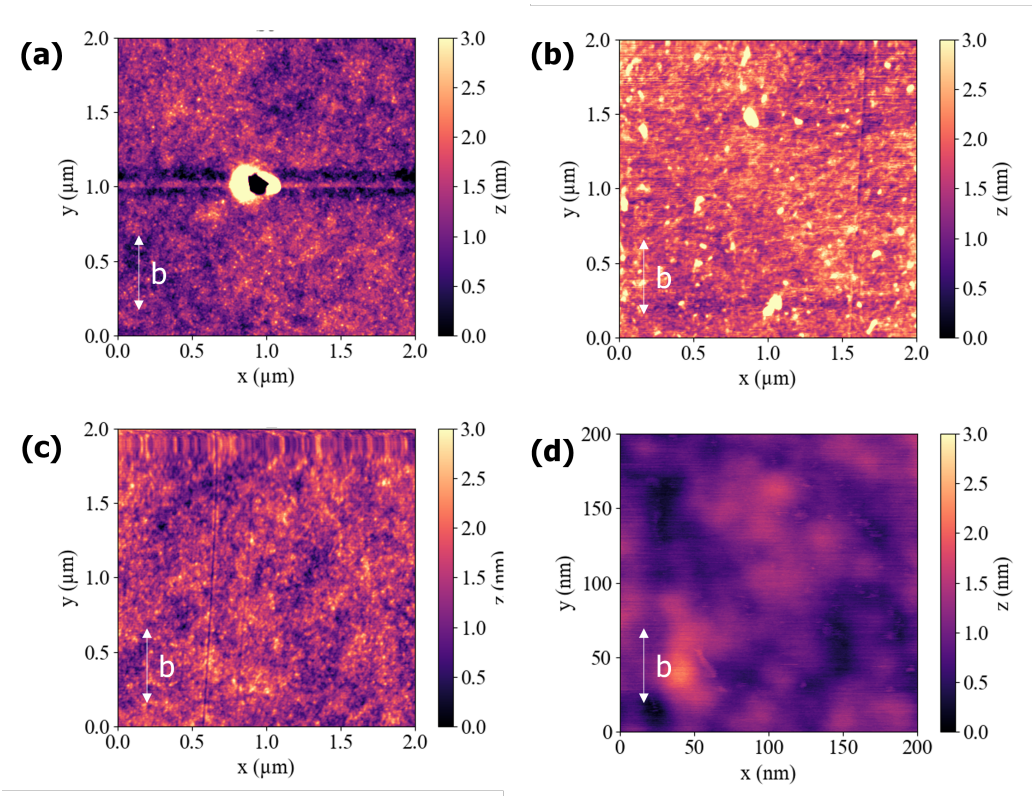


Figure 2.10 – *(a) PVA non brossé. (b) PVA brossé avec le "papier d'essuyage zone grise" (c) PVA brossé avec le velours. (d) PVA brossé avec le velours, grossissement plus important.*

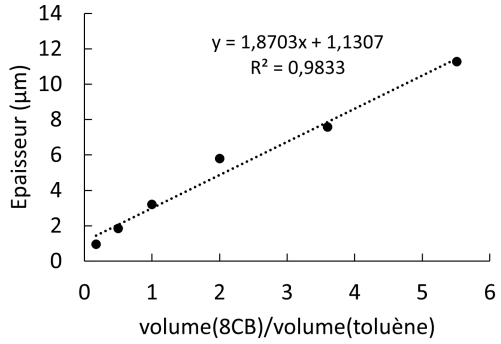


Figure 2.11 – *Etalonnage de l'épaisseur d'une couche de 8CB. Paramètres de dépôt : 1000 rpm, 500 rpms/s, 60 s.*

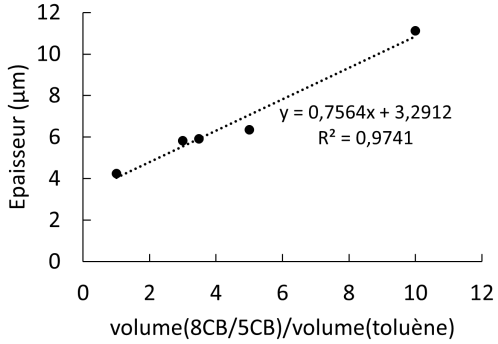


Figure 2.12 – *Etalonnage de l'épaisseur d'une couche de 8CB/5CB (80 : 20). Paramètres de dépôt : 1000 rpm, 500 rpms/s, 60 s.*

2.3 . Polymérisation

Au cours de cette thèse, un travail de formulation a été mené pour fabriquer divers systèmes PSLC (Polymer Stabilised Liquid Crystal). L'objectif était de "polymériser" différents types de défauts topologiques observés en phase SmA ou N_{TB} pour les conserver lorsque le système était chauffé en phase nématique.

2.3.1 . Principes généraux de la polymérisation

Dans les systèmes PSLC, le polymère représente une faible fraction massique du composite polymère/cristal liquide (entre 1 wt% et 10 wt%) et il se présente comme un réseau de fibres gonflé par le cristal liquide. Pour former ce réseau polymère on procède par polymérisation radicalaire photoamorcée. Ce type de réaction nécessite deux réactifs : un photoinitiateur (DMPA) et un monomère

(ST03021). Le mécanisme est présenté en figure 2.13. La polymérisation se déroule en trois étapes.
La première est l'amorçage. Sous l'effet de l'exposition aux UV, le photoinitiateur se dissocie et forme des radicaux. Les radicaux présentés dans la figure 2.13 ne sont qu'un exemple parmi toutes les espèces pouvant se former. Ces radicaux vont venir réagir avec les molécules de monomère, qui deviennent à leur tour des radicaux donc des espèces réactives.
La deuxième étape est la propagation. Les monomères activés réagissent à leur tour sur des monomères et la chaîne de polymère commence à croître. Le monomère utilisé ici est bifonctionnel : il possède deux sites réactifs. Ce ne sont donc pas des chaînes qui croissent mais un réseau tridimensionnel.
La troisième étape est la terminaison. Les radicaux des chaînes de polymère en croissance peuvent par exemple se recombiner, ce qui arrête la croissance de la chaîne.

Dans la pratique, le monomère (ST0321), le photoinitiateur (DMPA) et le cristal liquide sont mélangés. Le mélange est ensuite exposé aux UV avec une lampe UV Omnicure LX180 de chez Lumen Dynamics. La puissance de la lampe peut être ajustée grâce au logiciel fourni avec la lampe. Le spectre de la lampe UV ainsi que sa puissance aux extrémités de sa gamme de puissance (15% et 100% de la puissance maximale) ont été caractérisés par des mesures avec une sphère intégrante (spectrophotomètre CAS140CT, sphère intégrante ISP150). Le spectre du photoinitiateur a aussi été enregistré pour vérifier que le système photoinitiateur/lampe UV était bien choisi. Les résultats sont présentés en figure 2.14.

Comme indiqué en figure 2.14, la puissance de lampe UV varie entre 74,6 mW et 348 mW. Cependant il s'agit de la puissance totale de la lampe. L'échantillon n'est exposé qu'à une partie du rayonnement de la lampe donc il est plus pertinent de parler de puissance surfacique. La puissance surfacique dépend de la distance échantillon - lampe, comme illustré en figure 2.15.

Dans le chapitre 3, nous serons amenés à regarder l'effet de la puissance UV sur la polymérisation. Dans le cadre de cette étude, la puissance UV sera ajustée en jouant à la fois sur l'intensité de la source via le logiciel et sur la distance échantillon-source.

Dans les conditions optimales les réactions de polymérisation radicalaires sont finies en quelques minutes. Comme nous travaillons avec des systèmes très dilués en monomère, nous avons choisi d'exposer nos échantillons pendant 10 minutes aux UV.

2.3.2 . Polymérisation en phase SmA

Une partie de ce travail de thèse a consisté à étudier la polymérisation de coniques focales en phase SmA (chapitre 3). Deux types d'échantillons ont été préparés à cet effet :

- des cellules (S100A080uHAN) : une étude systématique de l'influence des paramètres de polymérisation a été menée.
- des coatings : ce protocole a été développé pour observer le réseau polymère par MEB et AFM sans que l'étape de lavage du cristal liquide et l'ouverture de la cellule n'endommagent trop le réseau.

Polymérisation en cellule
Le monomère (ST03021), le photoinitiateur (DMPA) et le cristal liquide (mélange 8CB/5CB (80 : 20)) sont mélangés dans les proportions indiquées dans le tableau 2.5. Le mélange est ensuite homogénéisé en étant chauffé quelques minutes en phase isotrope (50°C) puis agité par vortex. Le mélange obtenu est limpide en phase isotrope. Il est ensuite inséré par capillarité en phase isotrope dans la cellule. La cellule est ensuite refroidie à 1°C/min jusqu'à 5°C. Cela permet au réseau de coniques focales de se former de façon régulière. L'échantillon est ensuite exposé aux UV pendant 10 minutes à 5°C. Les puissances UV utilisées sont mentionnées dans le tableau 2.5.

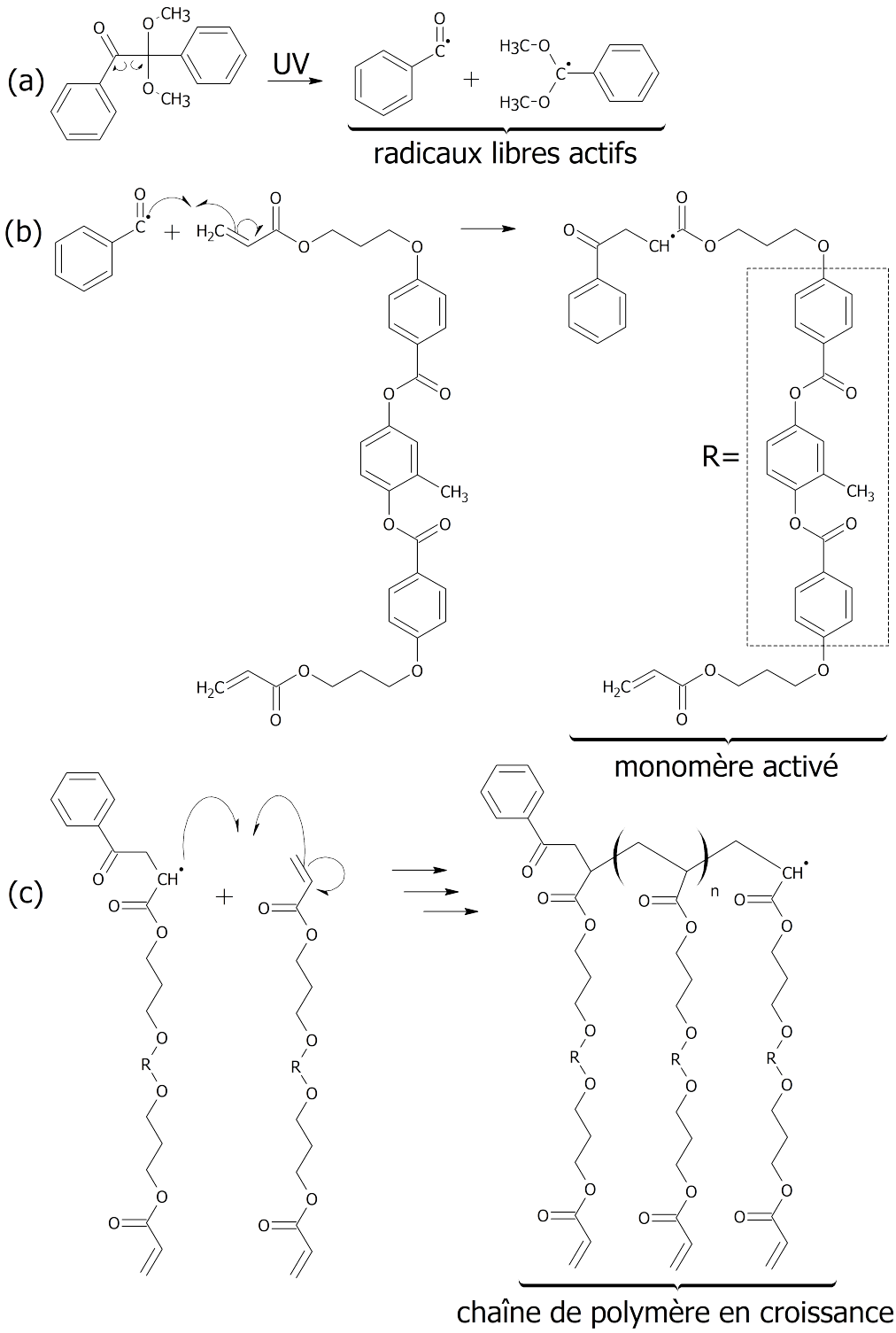


Figure 2.13 – *Mécanisme de la polymérisation radicalaire.*

Note : les masses de monomère et de photoinitiateur étaient parfois trop faibles pour être pesées, même avec une balance de précision. Dans ce cas, une solution à la concentration connue était faite et le volume adéquat prélevé puis ajouté au cristal liquide. Le solvant utilisé pour cette solution était le toluène. Le solvant était ensuite évaporé en plaçant le flacon à l'étuve (60°C) pendant plusieurs heures. L'échantillon était régulièrement pesé pour suivre l'évaporation du solvant.

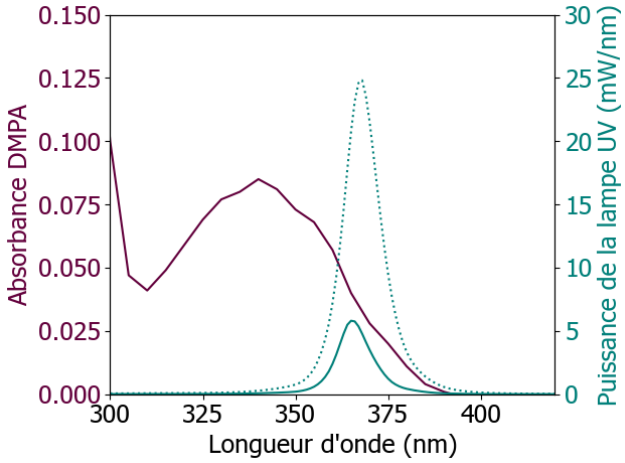


Figure 2.14 – *Recouvrement des spectres d'absorption du photoinitiateur et d'émission de la lampe UV. Prune : spectre d'absorption du DMPA dilué dans l'acétonitrile ([DMPA]=0,5.10^{-3} M). Vert : spectres d'émission de la lampe UV. Le ligne verte pleine est la puissance mininale disponible (15%, P_{totale}=74,6 mW) et la ligne verte pointillée est la puissance maximale disponible (100%, P_{totale}=348 mW). Les puissances données correspondent à l'intégrale du spectre entre 300 nm et 500 nm.*

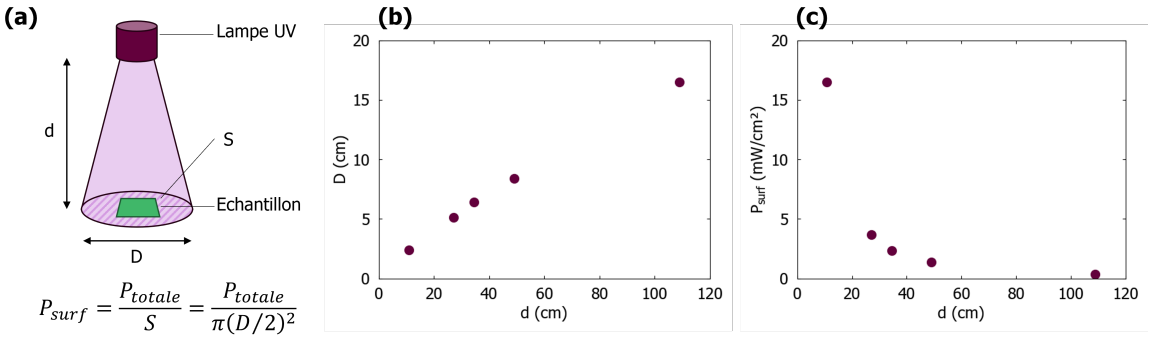


Figure 2.15 – *Mesure de la puissance surfacique de la lampe UV et utilisation de la distance source-échantillon pour régler la puissance surfacique. (a) Schéma de principe et définition de la puissance surfacique (P_{surf}). (b) Mesures du diamètre de la zone illuminée en fonction de la distance source-échantillon. L'intensité de la lampe est fixée à 15%. (c) Calul de la puissance surfacique en fonction de la distance source-échantillon à partir des données de (a) et (b).*

Polymérisation en coating Les mêmes types de défauts peuvent être observés en cellule avec ancrage hybride et en coating. Il est également possible de polymériser les défauts dans un coating, sous réserve de quelques adaptations mineures du protocole.
Le cristal liquide (8CB/5CB (80 : 20)), le monomère (ST03021, 2 wt%), le photoinitiateur (DMPA, 2 wt%) et le toluène sont mélangés. La fraction volumique $V_{cristal\ liquide}/V_{toluène}$ permet de contrôler l'épaisseur de la couche de cristal liquide. La fraction volumique utilisée dans le cas des échantillons présentés dans le chapitre 3 est 0,90.
Le mélange est ensuite déposé par spin-coating sur un subtrat sur lequel a préalablement été déposée une couche d'ancrage (décrite dans la section 2.2.2). Les paramètres sont les suivants : vitesse de rotation de 1000 rpm, accélération de 500 rpm/s et durée du dépôt de 60 s.
Le dépôt est ensuite placé dans une poche de polyéthylène sous atmosphère inerte (N_2) avec la machine d'emballage sous vide BOXER 42 XL de chez Henkelman. L'échantillon est refroidi à 1°C/min jusqu'à 5°C pour passer de la phase nématique à la phase smectique A et est exposé aux UV 10 minutes.
La principale différence entre la polymérisation en cellule et en coating est la présence d'une atmo-

	Série 1 Variation de la puissance UV	Série 2 Variation de la concentration en monomère	Série 3 Variation de la concentration en photoinitiateur
Puissance UV (mW/cm^2)	0,349 - 1,35 - 2,32 - 3,65 - 16,5 - 123 - 366	16,5	16,5
Fraction massique en monomères (wt%) Par rapport à la masse de cristal liquide	1,94	0,10 - 0,20 - 0,50 - 1,04 - 1,94 - 4,82 - 10,10 - 15,69	1,98
Fraction massique en photoinitiateur (wt%) Par rapport à la masse de monomère	2,0	2,0	0,10 - 0,50 - 1,00 - 2,00 - 5,00 - 10,00 - 25,00 - 50,00

Table 2.5 – *Paramètres utilisés pour l'étude de la polymérisation de coniques focales en phase SmA, en cellule. Résultats présentés dans le chapitre 3.*

sphère dans le second cas. Le dioxygène dissous dans le cristal liquide bloque la polymérisation car il réagit avec les radicaux générés sous l'effet des UV. C'est pour cette raison que la méthode de polymérisation sous poche de N_2 a été développée. Cependant, ces précautions ne suffisent pas à rendre la polymérisation en cellule et en coating parfaitement équivalentes. Pour une même composition (2 wt% de monomère, 2 wt% de photoinitiateur et une puissance UV de 16,5 mW/cm^2), les coniques focales sont toujours parfaitement maintenues en phase N après polymérisation dans le cas de la cellule alors que ce n'est pas systématique dans le cas du coating. Cela peut être dû à la qualité de l'atmosphère inerte ou à la durée pendant laquelle l'échantillon est exposé à l'air avant d'être mis sous poche, qui sont des paramètres difficiles à contrôler expérimentalement. Pour que la polymérisation en coating réussisse de façon systématique, on peut augmenter la concentration en photoinitiateur ou augmenter la puissance UV. En effet, ces deux paramètres permettent d'augmenter la quantité de radicaux générés dans les premiers instants de la polymérisation et donc la quantité de radicaux qui ne seront pas désactivés au contact du dioxygène résiduel.

Par ailleurs, la poche de polyéthylène absorbe un peu dans l'UV. Nous avons tenu compte de ce paramètre lors du calcul des puissances UV en coating en appliquant un coefficient correctif de 0,87 (valeur moyenne de la transmittance de la poche de PE entre 340 nm et 400 nm, épaisseur du polymère =0,130 mm).

2.3.3 . Polymérisation en phase N_{TB}

Le protocole utilisé pour polymériser les coniques focales en phase SmA en cellule a dû être un peu adapté pour réussir à figer correctement les défauts de la phase N_{TB}. En effet, une fraction massique de 2 wt% en monomère est insuffisante pour maintenir les défauts de la phase N_{TB}, bien qu'un réseau polymère se soit formé (figure 2.16). De plus, le CB7CB est cristallin à température ambiante et sa phase isotrope est à 115°C. La méthode utilisée pour homogénéiser le mélange décrite dans le paragraphe sur la polymérisation de la phase SmA n'est plus suffisante.

Le protocole suivant a donc été utilisé. Le CB7CB et le 8CB sont pesés pour obtenir un mélange 60 : 40 ou 40 : 60 (selon les besoins). Le monomère (ST03021, 5 wt%) et le photoinitiateur (DMPA, 3 wt% par rapport à la masse en monomère) sont ajoutés. Pour homogénéiser le mélange, du toluène est ajouté (fraction massique toluène/cristal liquide : 1 : 1). Le mélange est agité avec un vortex jusqu'à ce qu'il soit limpide puis le toluène est évaporé en plaçant le flacon à l'étuve (60°C, 3 heures). Cette manipulation permet de dissoudre le CB7CB et le ST03021 dans le 8CB, qui sont à état solide jusqu'à plus de 100°C, sans chauffer le mélange à trop haute température. Le mélange réactionnel est ensuite inséré en phase isotrope (90°C) dans une cellule. Selon le type de défauts souhaité, plusieurs types de

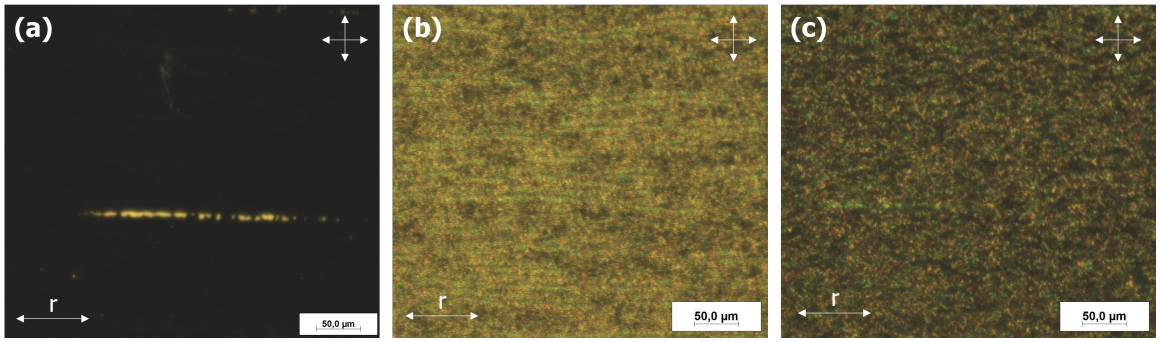


Figure 2.16 – *Polymérisation de la phase nématique twist-bend : CB7CB/8CB (40 : 60) ST03021 (2 wt%) et DMPA (3 wt%), cellule de 10 µm d'épaisseur, ancrage planaire. (a) 50°C, phase nématique, avant polymérisation. (b) 35°C, phase N_{TB}, après polymérisation. (c) 50°C, phase nématique, après polymérisation. Les textures en phase nématique avant et après polymérisation sont très différentes, montrant qu'un réseau polymère s'est bien formé et affecte le directeur. Cependant le réseau polymère n'exerce pas une force d'ancrage assez forte pour maintenir la texture de la phase N_{TB} dans la phase nématique.*

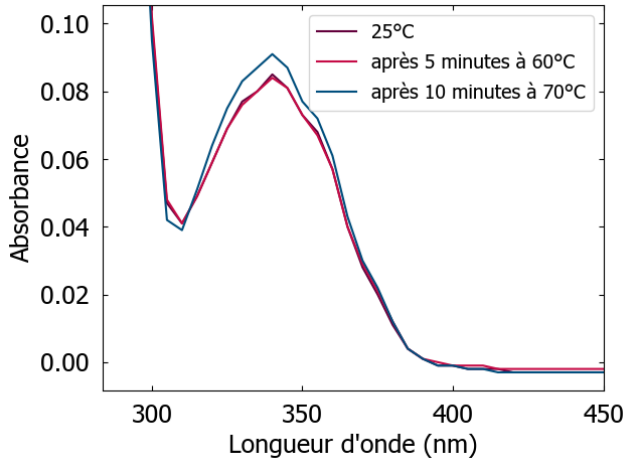


Figure 2.17 – *Stabilité thermique du photoinitiateur évaluée par spectrophotométrie UV-visible. Le DMPA est dissous dans l'acétonitrile ([DMPA]=0,5.10^{-3} M). La solution est chauffée à l'étuve 5 minutes à 60°C et 10 minutes à 70°C.*

cellules ont été utilisées. La cellule est ensuite refroidie en phase N_{TB} en contrôlant la température grâce à une platine Likam (hotstage LTS 420E). Les rampes de températures utilisées dépendent du type de défauts souhaités. Une fois que la texture obtenue en phase N_{TB} est satisfaisante, l'échantillon est illuminé par la lampe UV pendant 10 minutes (P_{surf}=15 mW/cm^2). La stabilité thermique du photoinitiateur a été vérifiée par spectrophotométrie UV-visible (figure 2.17).

Trois types d'échantillons ont été préparés. Les détails expérimentaux sont consignés dans le tableau 2.6. Après polymérisation, la température de transition de phase N/N_{TB} est presque égale à celle du mélange sans polymère. Cela est interprété par la consommation de tout le monomère au cours de la réaction. Il y a une séparation de phase entre le polymère et le cristal liquide donc le polymère ne devrait pas affecter les températures de transition de phase du cristal liquide.

	type 1	type 2	type 3
Texture	coniques focales	rope-like texture	doubles hélices
Cellule	KSRO-10/B111P6NSS05 ancrage planaire parallèle 10 µm	KSRP-03/B111P6NSS05 ancrage planaire antiparallèle 3 µm	KSRT-05/D611P6NSS05 ancrage planaire twsité (90°) 5 µm
Mélange CB7CB/8CB (en masse)	60 : 40	40 : 60	40 : 60
Traitement thermique avant polymérisation	trempe de la phase isotrope à la phase N_{TB}	cycles à 10°C et 0° à 10°C/min	cycles entre 11°C et -5°C à 5°C/min
T(N_{TB}-N) du mélange CB7CB/8CB (°C)	43,0	13.0	13,0
T(N_{TB}-N) du mélange réactionnel après polymérisation (°C)	42,8	13.2	13,2
Température de polymérisation (°C)	35	-10	-10

Table 2.6 – *Paramètres de polymérisation en phase N_{TB}*

2.4 . Dispersion de nanoparticules dans un réseau de coniques focales

Lors de cette thèse, nous avons également cherché à exploiter les réseaux de coniques focales obtenus en phase SmA pour contrôler l'agrégation de nanoparticules. Cette étude est l'objet du chapitre 5. La plupart des échantillons ont été préparés comme suit.
Les nanoparticules sont dispersées dans le toluène pour obtenir une solution à 0,01 v/v% en nanoparticules. Pour casser les éventuels agrégats, la solution est passée au bain à ultrasons 15 minutes (f=37 kHz, température ambiante, 100 % de la puissance, bain Elmasonic P de chez Elma).
Un mélange 8CB/solution de nanoparticules (1 : 1 v/v) est ensuite préparé puis déposé par spin-coating (1000 rpm, 500 rpm/s, 60 s) sur un substrat préalablement traité comme décrit dans la section 2.2.2. Le dépôt obtenu est chauffé en phase nématique (35°C) puis la température est lentement diminuée (0,01°C/min) jusqu'à 25°C. Cette étape permet au réseau de défauts de se former et aux nanoparticules de se positionner dans les défauts. Dans ces conditions, le dépôt final mesure environ 3 µm d'épaisseur et la fraction volumique de nanoparticules dans le 8CB est de 0,01 v/v%.

La liste des nanoparticules expérimentées figure dans le tableau 2.7.

Matériau	Ligand	Diamètre (nm)	Provenance	Technique d'imagerie
Au	oléylamine	6	synthèse C. Goldmann, LPS	microscopie optique en champ sombre
Au	hexadécanethiol	6	synthèse C. Goldmann, LPS	microscopie optique en champ sombre
Au	hexadécanethiol	4,9	synthèse C. Goldmann, LPS	microscopie optique en champ sombre
Au	hexadécanethiol	3,6	synthèse C. Goldmann, LPS	microscopie optique en champ sombre
ZnCdSe/ZnS quantum dot	oxyde de trioctylphosphine	6 λ_{em}=470 nm	PlasmaChem GmbH ref : PL-QD-O-Kit	microscopie à fluorescence et confocale
CdSe/ZnS quantum dot	oxyde de trioctylphosphine	2,7 λ_{em}=540 nm	PlasmaChem GmbH ref : PL-QD-O-Kit	microscopie à fluorescence et confocale
CdSe/ZnS quantum dot	oxyde de trioctylphosphine	3,3 λ_{em}=570 nm	PlasmaChem GmbH ref : PL-QD-O-Kit	microscopie à fluorescence et confocale
CdSe/ZnS quantum dot	oxyde de trioctylphosphine	4,2 λ_{em}=600 nm	PlasmaChem GmbH ref : PL-QD-O-Kit	microscopie à fluorescence et confocale
CdSe/ZnS quantum dot	oxyde de trioctylphosphine	6,5 λ_{em}=630 nm	PlasmaChem GmbH ref : PL-QD-O-Kit	microscopie à fluorescence et confocale

Table 2.7 – *Caractéristiques des nanoparticules utilisées dans cette thèse. Les nanoparticules synthétisées par Claire Goldmann l'ont été selon le protocole donné dans l'article [97]. Leur diamètre a été mesuré par SAXS. Les longueurs d'onde d'émission des quantum dots ont été mesurées par spectrofluoromètrie (fluoromax-4 de chez Horiba Scientific, quantum dots dispersés dans le toluène, 0,001 v/v%). Leur longueur d'onde d'excitation se situe dans l'ultraviolet pour toutes (pic d'émission autour de 360 nm. Leur diamètre est celui donné par le fournisseur.*

2.5 . Méthodes de caractérisation

2.5.1 . Microscopies optiques

La microscopie est une technique très répandue dans l'étude des cristaux liquides. Bien que simple, elle peut être complexifiée en ajoutant divers composants dans le trajet de la lumière et donner lieu à une grande variété de techniques : lumière polarisée, champ sombre, fluorescence, microscopie confocale etc.

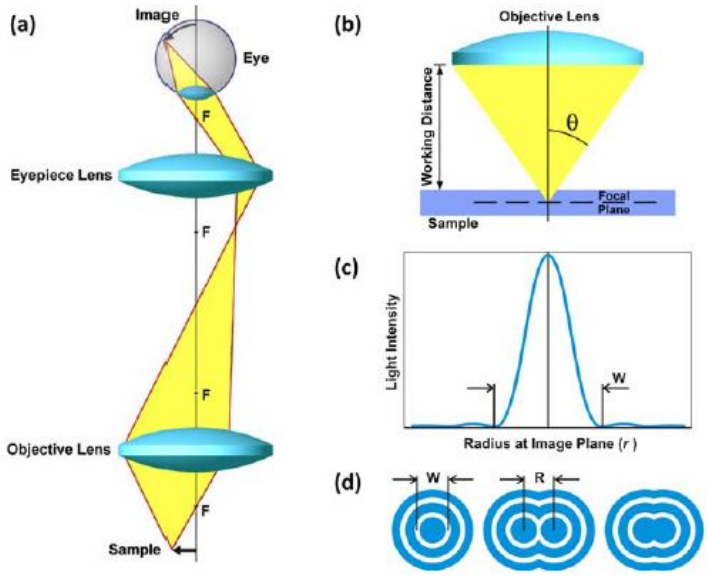


Figure 2.18 – *Schéma d'un microscope optique. (a) trajet de la lumière entre l'objet et la caméra. (b) Définition des paramètres d'un objectif : angle θ (lié à l'ouverture numérique) et la distance de travail. (c) Diffraction de la lumière par un point (tache d'Airy). (d) Taches d'Airy dans le plan image. R est la distance entre deux centres de disques d'Airy. Reproduit de [98]*

Principe d'un microscope optique

Un microscope optique est un ensemble de lentilles et de diaphragmes qui doivent être réglés selon les conditions de Koehler pour obtenir une illumination uniforme et maximiser la résolution. Dans le cas d'une image en transmission, le trajet de la lumière est décrit en figure 2.18 : la lumière émise par la lampe est focalisée par une première lentille (le collecteur) dans le plan focal d'une deuxième lentille (le condenseur) puis dans le plan de l'échantillon. Le plan de l'échantillon est lui-même localisé dans le plan focal d'une troisième lentille : l'objectif. La lumière passe par deux diaphragmes qu'il est possible de régler : le diaphragme de champ (qui détermine la zone de l'objet illuminée) et le diaphragme d'ouverture (qui détermine la résolution et le contraste de l'image). La résolution (d) d'un microscope optique est limitée par la diffraction de la lumière [26]. Elle est calculée avec la formule 2.1 :

$$d = \frac{1,22\lambda}{NA_{condenseur} + NA_{objectif}} \tag{2.1}$$

λ est la longueur d'onde de la lumière et NA est l'ouverture numérique (Numerical Aperture) de la lentille et est définie par NA=n.sinθ (n est l'indice du milieu entre l'échantillon et l'objectif et θ est le demi-angle de cône de lumière provenant de l'échantillon collecté par l'objectif). Dans le chapitre 6 nous serons amenés à étudier des défauts dont la taille s'approche de la résolution du microscope. Pour la maximiser, nous avons utilisé un filtre interférentiel bleu (488 nm, largeur à mi-hauteur de 10 nm), un objectif de grande ouverture numérique (X100, NA 0,9 MPlanFL N de chez Olympus) et un condenseur adapté ($NA_{condenseur}$ 0,9). Le microscope utilisé est un BX51 de chez Olympus. Dans ces conditions, la résolution descend à environ 325 nm. La profondeur de champ (Z) est donnée par l'équation 2.2. Dans les conditions décrites ci-dessus, on peut espérer descendre à 600 nm.

$$Z = \frac{n\lambda}{NA^2_{objectif}} \tag{2.2}$$

Deux microscopes optiques ont été utilisés pendant cette thèse : un BX51 de chez Olympus couplé à une caméra CMEX de chez Euromex pour la microscopie optique polarisée, en champ sombre et en fluorescence et un Eclipse LV100N POL de chez Nikon couplé à une caméra CCD de chez Microvision (CCD-2Mc).

Lumière Polarisée

Il est possible de rajouter des filtres polariseurs dans le chemin optique. Cette technique est adpatée aux systèmes biréfringents, comme les cristaux liquides. En général l'échantillon est observé entre polariseur et analyseur croisés. L'image résultante présente généralement des couleurs vives et des zones noires, qui sont la conséquence de l'orientation du directeur par rapport au système polariseur/analyseur. En effet, si la polarisation de l'onde incidente est orientée parallèlement ou perpendiculairement au directeur (figure 2.19.a.), elle ne voit qu'un seul indice (n_e ou n_o) donc se propage comme dans un milieu isotrope : sa polarisation n'est pas affectée par l'échantillon. L'analyseur étant orienté perpendiculairement au polariseur, l'échantillon sera noir. En revanche, si le directeur n'est pas aligné sur le polariseur (figure 2.19.b.), l'onde incidente se décompose en deux ondes polarisées linéairement se propageant à des vitesses différentes (v_e=c/n_e et v_o=c/n_o) et un déphasage apparaît ($\Phi = (n_e - n_o)e2\pi/\lambda$). L'onde n'est plus polarisée linéairement en sortie de l'échantillon donc une partie de la lumière passe le filtre analyseur. L'échantillon apparaît coloré et sa couleur dépend du déphasage Φ donc de Δn et de l'épaisseur de l'échantillon.

La microscopie en lumière polarisée est la technique qui a été la plus utilisée pour observer les réseaux de défauts (notamment FCD en phase SmA). La transformée de Fourier des images de réseaux de défauts permettent de mesurer la taille des défauts.

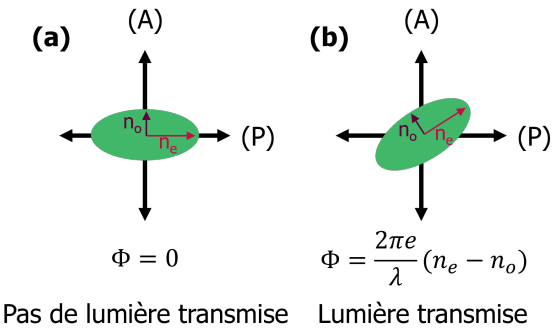


Figure 2.19 – *Principe de la microscopie en lumière polarisée. Les doubles flèches noires (P) et (A) représentent respectivement les axes du polariseur et de l'analyseur. L'ellipsoïde vert représente l'ellipsoïde des indices du cristal liquide (n_o et n_e ses indices respectivement ordinaire et extraordinaire). (a) Cas d'une image noire : la lumière n'est pas transmise (b) Cas d'une image colorée : certaines longueurs d'onde sont transmises.*

Lame onde

La lame onde est un matériau biréfringent qui introduit une différence de marche de λ=536 nm. Elle s'utilise en lumière polarisée (polariseur analyseur croisés) et s'introduit dans le chemin optique, son axe lent orienté à 45° du système polariseur-analyseur. Cet accessoire sert à déduire l'axe lent (axe selon lequel l'indice de réfraction est le plus grand) d'un matériau biréfringent. Dans le cas de cristaux liquides, selon l'orientation du directeur par rapport à l'axe lent de la lame onde, l'échantillon apparaît :

- rose/violet : le milieu n'est pas biréfringent ou le directeur est parallèle au système polariseur/analyseur. Pour cette raison, la lame-onde est parfois appelée "red-plate".
- bleu : le directeur est parallèle à l'axe lent de la lame onde
- jaune/orange : le directeur est perpendiculaire à l'axe lent de la lame-onde.

Champ sombre

Le champ sombre est une technique adaptée à l'observation d'objets dont la taille est bien inférieure à la limite de résolution optique (par exemple nanoparticules de quelques nanomètres de diamètre). Elle consiste à éclairer l'échantillon sous grand angle et en bloquant le faisceau direct pour ne collecter que la lumière diffractée. Le fond de l'échantillon apparaît donc noir et les objets diffractants très lumineux.

Les photos de microscopie en champ présentées dans cette thèse ont été prises en réflexion, ce qui nécessite des objectifs particuliers. Deux objectifs ont été utilisés : 50X, NA 0,5, BD, WD=10,6 mm (LMPLFLN 50X, Olympus) et 100X, NA 0,9, BD, WD=1,0 mm (MPlanFL N 100X BD, Olympus).

Fluorescence

La microscopie à fluoresence a été utilisée pour observer la distribution des quantum dots dans le cristal liquide. Les images sont faites en réflexion et la source utilisée est une source LED (CoolLED pE-300^{lite}). La lumière incidente passe par un cube de fluorescence. Ce cube, permet de sélectionner la longueur d'onde avec laquelle l'échantillon est excité et celle de la lumière collectée après excitation de l'échantillon (figure 2.20). Ces deux longueurs d'onde doivent être adaptées au système observé. Nous disposons de deux types de cubes (FITC et TRITC) et de cinq types de quantum dots. Les spectres des cubes et des quantum dots sont présentés en figure 2.21 et 2.22.

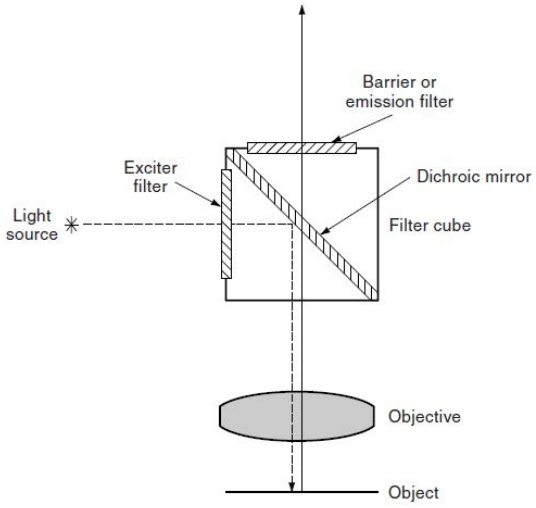


Figure 2.20 – *Cubes de microscopie à fluorescence. Reproduit de [26].*

Microscopie confocale

La microscopie à fluorescence confocale est une technique optique puissante qui permet de reconstituer une image en 3D de l'échantillon. Elle nécessite cependant d'observer des objets fluorescents. Le principe est décrit est figure 2.23. L'échantillon est maillé et divisé en un ensemble d'éléments de volume (voxels). Un faisceau laser excite successivement chaque voxel en balayant les différents plans (x, y, z=z_i). Le signal émis par chaque voxel est collecté avec un photomultiplicateur. Cela permet de constituer une carte 3D de l'intensité de signal de fluorescence, et donc de localiser les espèces fluorescentes présentes dans l'échantillon. Pendant le balayage, le laser scanne l'échantillon tranche par tranche z_i. Pour ne recueillir le signal que de la tranche considérée, une 'pinhole' est placée dans le trajet optique.

Le faisceau laser incident est polarisé linéairement. En dopant le cristal liquide avec un fluorophore bien choisi, il est possible d'obtenir des informations sur le champ du directeur. Cette technique a été utilisée pour étudier la structure des coniques focales [99]. Un dépôt de 8CB de quelques

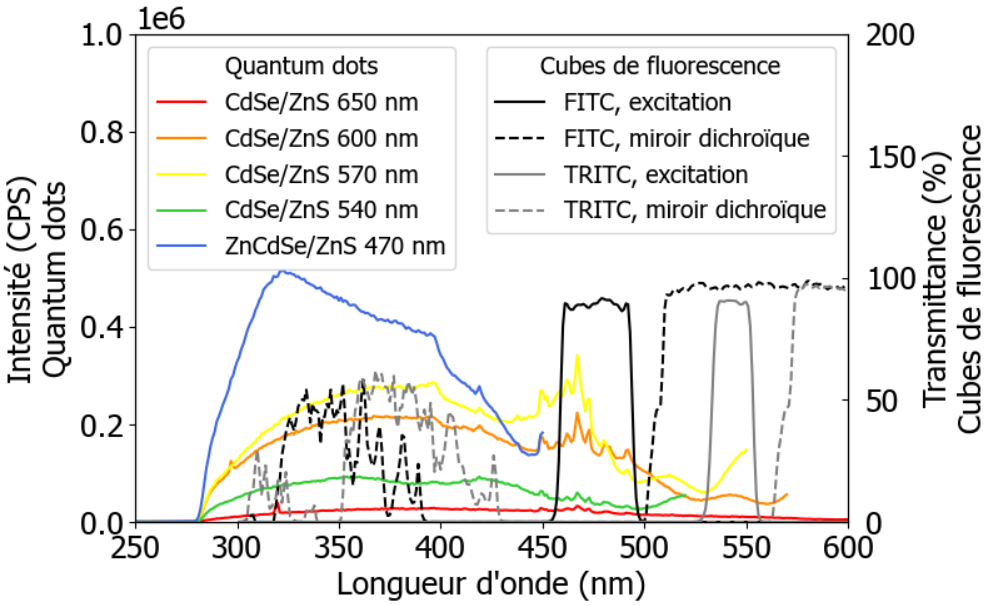


Figure 2.21 – *Spectres d'excitation des quantum dots (intensité des quantum dots sur l'axe de gauche) et spectres du filtre d'excitation et du miroir dichroïque des cubes de fluorescence (transmittance des cubes de fluorescence sur l'axe de droite). Les quantum dots sont dilués dans le toluène (0,001 v/v%).*

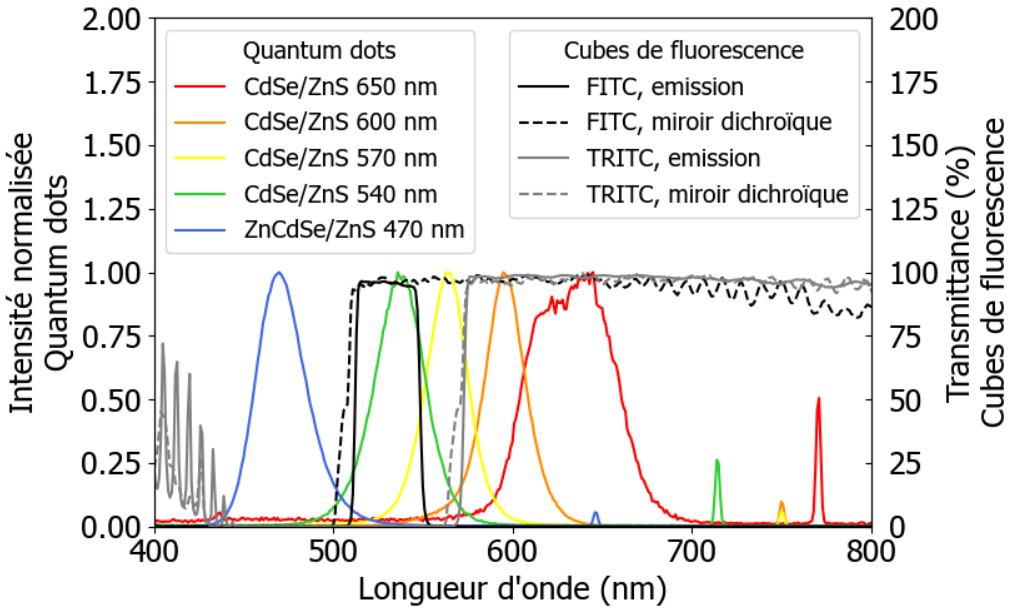


Figure 2.22 – *Spectres d'émission des quantum dots (intensité des quantum dots sur l'axe de gauche) et spectres du filtre d'émission et du miroir dichroïque des cubes de fluorescence (transmittance des cubes de fluorescence sur l'axe de droite). Les quantum dots sont dilués dans le toluène (0,001 v/v%).*

µm d'épaisseur est préparé comme décrit dans le paragraphe 2.2.2. Le substrat utilisé est une lamelle de microscope de 150 µm d'épaisseur. Le microscope étant inversé, cela permet de travailler avec des objectifs à immersion à huile (qui ont une faible distance de travail mais une grande ouverture numérique). Le 8CB a été dopé avec 0,01 wt% de fluorophore (BTBP, N,N'-Bis(2,5-di-tert-butylphenyl)-3,4,9,10-perylenedicarboximide, CAS : 83054-80-2, Sigma-Aldrich, figure 2.24). Ce dernier est connu pour l'intensité de sa fluorescence qui varie avec l'angle entre la polarisation de l'onde incidente et l'axe long de la molécule (Figure 2.25). De plus, cette molécule s'aligne sur le champ du directeur. Les

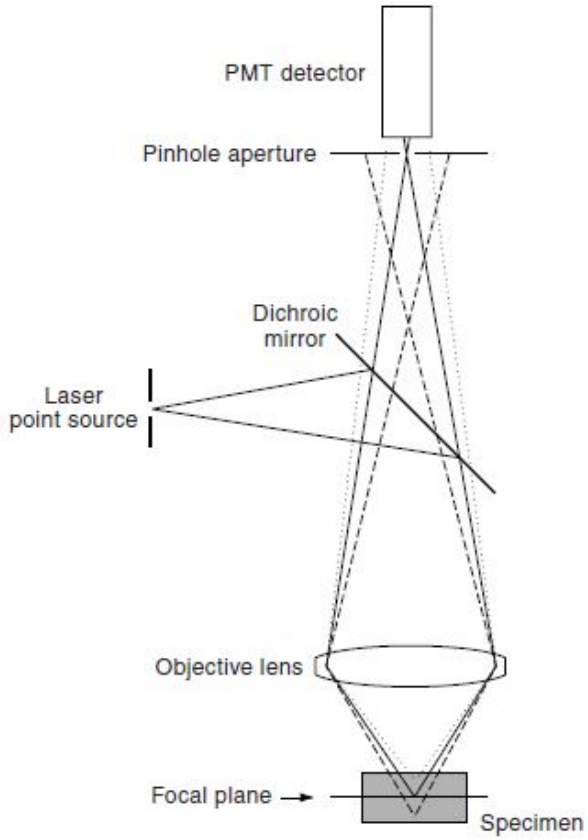


Figure 2.23 – *Principe d'un microscope à fluorescence confocal. Reproduit de [26].*

images de microscopie de 8CB dopé au BTBP peuvent donc être interprétées de la façon suivante : lorsque l'intensité de la fluorescence est maximale, le directeur est parallèle à la direction de polarisation du laser, lorsqu'elle est minimale, il est orthogonal à la direction de polarisation du laser.

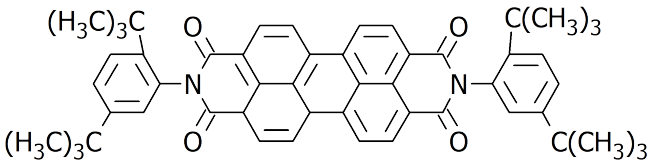


Figure 2.24 – *Fluorophore : N,N'-Bis(2,5-di-tert-butylphenyl)-3,4,9,10-perylenedicarboximide (BTBP).*

Les échantillons de cristal liquide ont été observés avec un microscope confocal inversé Leica (modèle : DMI6000B-CS) équipé du logiciel LAS X 3.5.7.23225. L'objectif utilisé est HC PL APO CS2 (63X, NA=1,4, immersion à huile). La vitesse de scan est fixée à 200 Hz, le zoom numérique à environ x7, l'ouverture du pinhole est fixée à 95,5 µm (1,00 uA, λ=580 nm), résolution : 1024x1024, pas en z = 300 nm, lineaverage=4, longueur d'onde du laser : 405 nm.

Expériences en température

La plupart des techniques de microscopie décrites ci-dessus (à l'exception de la microscopie confocale) peuvent être faites en contrôlant la température de l'échantillon grâce à un four monté sur le microscope. Deux montages ont été utilisés à cet effet :

- Montage 1 : microscope Nikon Eclipse LV100N POL (Japon), objectifs 20X (Nikon, 20X, NA : 0.40, WD 19 mm) et platine LTS 420E, Linkam. Les images sont capturées avec une caméra CCD Microvision CCD-2Mc.

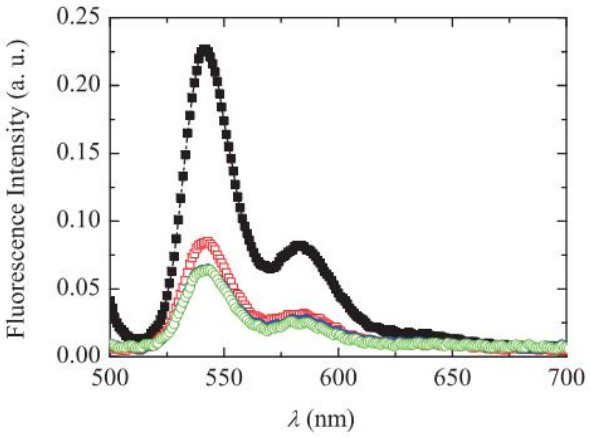


Figure 2.25 – *Spectre de fluorescence linéairement polarisée de BTBP dans le cristal liquide nématique 6CHBT. Longueur d'onde d'excitation : 489 nm. J_{ZZ} (cercles vides), J_{ZY} (cercles pleins), J_{YZ} (carrés vides) and J_{YY} (carrés pleins) sont les intensités réduites de fluorescence en fonction de la configuration du polariseur et de l'analyseur selon la géométrie décrite dans [100]. La fluorescence est maximale si l'axe long de la molécule est parallèle à la polarisation incidente.[101]*

- Montage 2 : microscope olympus BX51, objectif 50X (Olympus, 50X, NA 0,5, WD=10,6, BD) et four INSTEC. Les images sont capturées avec une caméra CMEX de Euromex.

La microscopie polarisée en température a plusieurs utilités :

- Observer l'impact des rampes en température sur la formation des défauts en phase SmA et N_{TB}.
- Mesurer les températures de transition de phase. Il s'agit de la seule méthode utilisable pour les mélanges polymérisés. En effet, la DSC est inadaptée car ce n'est pas une méthode in-situ : il faut placer le mélange dans un creuset, ce qui change la géométrie du système. Dans le cas de l'observation au POM d'un échantillon polymérisé en faisant varier la température, les changements de textures d'une phase cristal liquide à l'autre sont quasiment inexistants mais des variations d'intensités sont toujours détectables. Pour mesurer la température de transition de phase, une séquence d'images est prise augmentant la température à 1°C/min (une image tous les 0,1°C). La température de transition de phase est le maximum de la dérivée de l'intensité de l'image par rapport à la température. L'intensité de l'image est calculée comme la somme des pixels de l'image convertie en niveaux de gris.

La microscopie en champ sombre et en température sert à observer les nanoparticules dans différentes phases cristal liquide (SmA, N, I). La dynamique des particules et la formation des agrégats a été observée grâce à ce montage et fait l'objet du chapitre 5.

Expériences sous champ électrique

L'évolution des textures en fonction de la tension électrique a été observée pour des échantillons préparés en cellule. Ces expériences ont été conduites en appliquant des tensions électriques sinusoïdales (courant alternatif, f=1 kHz) avec une alimentation électrique ITECH IT-M7700 de chez MB Electronique. Les tensions sont toujours données en V_{RMS}. Les échantillons ont été sondés entre 0 et 60 V_{RMS}. Au-delà de cette tension, des court-circuits peuvent apparaître dans l'échantillon et causer sa destruction. Ces expériences peuvent être combinées avec un contrôle de la température (montage 1).

2.5.2 . Spectroscopies

Plusieurs techniques de spectroscopie ont été utilisées au cours de la thèse.

Spectrophotométrie UV-visible

Le spectrophotomètre à cuve DR 5000 de Hach LANGE a été utilisé pour enregistrer les spectres UV-visible (200 nm - 1100 nm) de solutions de nanoparticules d'or, de DMPA, de ST03021, de 8CB et de 5CB. La plupart de ces espèces ont été dissoutes et diluées dans le toluène, donc les spectres ont été enregistrés dans des cuves en quartz (QS High precision cell, Hellma Analytics, art. 100-10-40).

Spectrofluoromètre

Les quantum dots et le fluorophore ont été caractérisés avec un spectrofluoromètre (Fluoromax-4 de chez Horiba Scientific). Ils ont été dispersés dans du toluène (1.10^{-3} v/v% pour les QD et 1.10^{-5} $wt\%$ pour le fluorophore). Des cuves en PMMA ont été utilisées. Deux types de spectres peuvent être enregistrés :

- spectre d'excitation : la longueur d'onde du détecteur (lumière émise par l'échantillon) est fixée et les longueurs d'onde de la lumière incidente sont balayées.
- spectre d'émission : la longueur d'onde de la lumière incidente est fixée et le spectre de la longueur d'onde émise par l'échantillon est enregistré.

Dans chaque cas, le spectre d'excitation est d'abord fait. La longueur d'onde utilisée pour la détection est la longueur d'onde d'émission donnée par le fournisseur de l'espèce analysée. La longueur d'onde du maximum d'excitation est ensuite utilisée pour enregistrer le spectre d'émission.

Spectroscopie Raman confocale

La spectroscopie Raman repose sur la diffusion inélastique de la lumière et donne des informations sur les liaisons chimiques présentes dans le matériau. Le principe de cette spectroscopie est décrit précisement dans la référence [102]. Les analyses ont été faites avec un microscope Raman confocal (inVia Qontor, Renishaw). Un laser NdYaG vert (532 nm) d'une puissance de 50 mW a été utilisé. La polarisation du laser peut être choisie (circulaire ou linéaire). Un objectif 50X a été utilisé pour la plupart des acquitions. Plusieurs modes d'acquisition sont disponibles : simples spectres Raman (en un point), cartographies (x, y) à profondeur fixée (z constant) et profils de profondeur (z varie et x et y sont fixés). La résolution spatiale dépend de l'objectif utilisé et peut descendre jusqu'à environ 1 μm^2. Pour diminuer le bruit des spectres et visualiser des pics peu intenses, trois paramètres peuvent être utilisés :

- la puissance du laser : si elle augmente, les pics deviennent plus intenses et sortent du bruit. Cependant cette méthode n'est pas adaptée si le spectre contient des pics d'une grande disparité d'intensité : les pics intenses vont saturer le détecteur avant que les pics peu intenses ne sortent du bruit.
- le temps de pose : le rapport signal sur bruit (RSB) augmente si le temps de pose (t) augmente ($RSB \sim \sqrt{t}$). Cependant, en augmentant le temps de pose on prend le risque de dégrader l'échantillon, qui reçoit en continu un fort apport d'énergie et chauffe.
- le nombre d'accumulations : le signal est moyenné donc le rapport signal sur bruit augmente avec le nombre d'accumulations (N) ($RSB \sim \sqrt{N}$). L'échantillon chauffe moins car un temps de repos de 1 s est utilisé entre chaque acquisition. Cette dernière méthode a été privilégiée.

La spectroscopie Raman a été utilisée pour trois raisons dans cette thèse : évaluer la quantité de cristal liquide restant dans la matrice polymère après lavage, suivi de la cinétique de polymérisation dans des conditions proches de celles utilisées pour les cellules et enfin évaluer la répartition du réseau polymère dans la matrice cristal liquide. Les détails expérimentaux seront détaillés dans les parties expérimentales respectives.

2.5.3 . Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique est une méthode d'imagerie de la topographie des échantillons. Le principe de la mesure est décrit en figure 2.26. Une pointe portée par un cantilever parcourt la surface de l'échantillon. La pointe subit différentes interactions avec la surface (forces attractives de Van der Waals, force répulsives de Pauli et parfois les forces capillaires dans le cas d'un liquide). Ces interactions modifient la distance échantillon-pointe et font fléchir le cantilever. Cette déflection est détectée optiquement avec un système laser/photodiode. Le signal de la photodiode est couplé à un piézoélectrique et un système de rétroaction qui permet de maintenir la distance échantillon-pointe constante. Ce système donne une mesure de l'altitude (z) dont la gamme va de quelques nanomètres à 15 µm. La pointe parcourt l'échantillon sur les axes x et y. La position selon ces axes est contrôlée grâce à des piézoélectriques. La résolution accessible est de l'ordre de 10 nm avec les pointes commerciales classiques et la largeur des surfaces scannées peut aller jusqu'à 200 µm. Il existe trois modes de mesures :

- Le mode contact : la pointe est en contact mécanique avec la surface. Dans ce mode la pointe ne subit que les interactions répulsives (Pauli), qui peuvent monter jusqu'à 1 µN. Ce mode peut donc endommager la surface et est adapté aux échantillons durs.
- Le mode tapping : la pointe oscille au-dessus de la surface. Cela permet de minimiser le temps de contact entre la pointe et la surface et de limiter les dommages. Dans ce cas, le paramètre maintenu constant grâce à la boucle de rétroaction est l'amplitude de l'oscillation. Le cantilever oscille près de sa fréquence de résonance. Ce mode donne accès à deux informations : la topographie (lié à la façon dont la surface affecte l'amplitude) et la phase (lié à l'élasticité de la surface qui peut causer un déphasage).
- Le mode non-contact : ce mode est très similaire au mode tapping. Dans ce cas la pointe n'est jamais en contact avec la surface. Les interactions attractives sont très faibles (10^{-11} N) et l'amplitude de l'oscillation est plus faible que dans le mode tapping. Ce mode est adapté aux matériaux mous. Cependant, il n'est pas adapté à la surface des liquides car un ménisque peut se former sur la pointe.

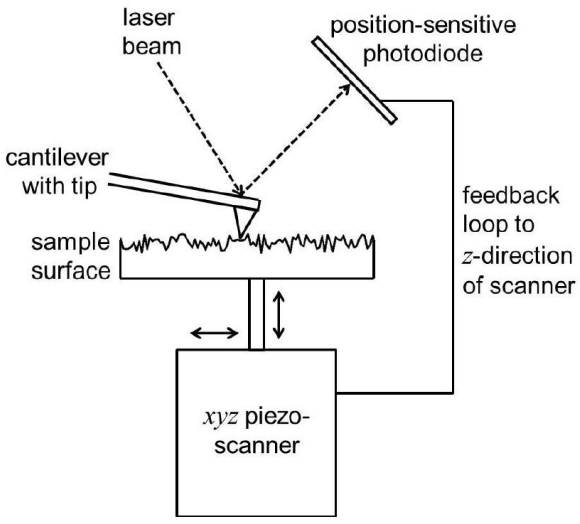


Figure 2.26 – *Principe de l'AFM. Reproduit de [103].*

L'AFM (ICON, Bruker) a été utilisé pour sonder deux types de surfaces : des polymères et des couches minces de cristaux liquides en phase SmA. Dans les deux cas le mode tapping a été utilisé. Plusieurs paramètres doivent être ajustés pour obtenir les images les plus résolues possibles. Le gain intégral et proportionnel (qui contrôlent la boucle de rétroaction) ont été fixés à respectivement 0,5 et 5. Il faut qu'ils soient assez élevés pour que la pointe traque la surface. La fréquence d'oscillation est

fixée à environ 275 kHz (ce paramètre dépend de la pointe utilisée). Pour chaque image, le nombre de lignes est fixé à 512. Une fois que la pointe a trouvé la surface, la vitesse de scan est progressivement diminuée jusqu'à ce que la trace et la retrace se superposent. Plus des détails fins sont observés, plus la vitesse est faible. Elle varie entre 40 µm/s et 5 µm/s. Le dernier paramètre à ajuster est l'amplitude setpoint (A_s). Plus il diminue, plus la force appliquée sur la pointe augmente. Dans le cas des cristaux liquides, s'il est trop élevé on observe des ondulations à la surface de l'échantillon. Il est donc graduellement diminué jusqu'à ce que l'image se stabilise (environ 15 nm). C. Bahr and B. Schulz [103] ont discuté l'impact de l'amplitude setpoint sur la fiabilité de l'image obtenue. Ils concluent que A_s doit être réglée par rapport à l'amplitude libre A_0 (oscillation dans l'air, loin de l'échantillon). Les valeurs optimales sont selon eux A_0=20 nm et A_s/A_0=0,75.

2.5.4 . Profilomètre optique

Le profilomètre optique est une technique alternative à l'AFM pour sonder la topographie d'un échantillon. Il s'agit d'une méthode optique donc contrairement à ce dernier, aucun élément ne vient en contact mécanique avec la surface, ce qui évite d'abîmer la surface pendant la mesure. L'appareil utilisé est le modèle NewView 9000 de la marque ZYGO et il se présente comme un microscope optique dont les objectifs sont équipés de systèmes interférentiels. Le principe de la mesure est présenté dans la figure 2.27. Elle repose sur un balayage de cohérence (Coherence Scanning Interferometry, CSI) : l'échantillon est éclairé par un objectif contenant un système interférentiel type Michelson. La lumière incidente est divisée en deux. Une partie de la lumière se réfléchit sur une surface de référence tandis que l'autre se réfléchit sur la surface de l'échantillon. Les deux faisceaux se recombinent ensuite et interfèrent. Le motif de franges obtenu est traité par l'application Micro du logiciel Mx v8.0.0.33 pour remonter à la mesure de la distance échantillon-référence. Cette méthode nécessite des échantillons réfléchissants mais il n'y a pas besoin de connaître leur indice de réfraction.



Figure 2.27 – *Principe de fonctionnement du profilomètre optique. Source : https ://www.zygo.com/support/technologies/csi-techology.*

La liste des objectifs dont l'appareil est équipé est présentée dans le tableau 2.8. Nous avons travaillé avec le 1X et nous avons utilisé le programme 'stitch' pour scanner des surfaces de plusieurs centimètres d'envergure. Les données sont exportées en .dat et traitées avec Python.

grossissement	1X	5,5X	20X
NA	0,03	0,15	0,40
distance de travail (mm)	8,0	8,0	4,7
résolution optique (µm)	9,50	1,90	0,71
limite de pente (°)	1,34	7,27	21,80
champ de vision pour une image de 1000 px x 1000 px (mm)	8,68 x 8,68	1,56 x 1,56	0,43 x 0,43

Table 2.8 – *Liste des objectifs du profilomètre optique. La résolution optique est calculée grâce au critère de Sparrow (0,5λ/NA, avec λ=570 nm). L'objectif 20X n'a pas le design d'un Michelson mais d'un Mirau.*

2.5.5 . Mesures d'épaisseur

L'épaisseur des dépôts de cristaux liquides a été mesurée par interférométrie optique, en ayant préalablement ôté une partie du cristal liquide pour dessiner une marche d'épaisseur. Pour cela, deux méthodes ont été testées. La première consiste à masquer une partie du substrat avec une bande d'adhésif avant le dépôt de cristal liquide. La marche obtenue est très bien dessinée mais une partie de la couche de PVA peut se décoller au moment où la bande adhésive est ôtée. De plus, il faut trouver un scotch résistant aux solvants dans lesquels le cristal liquide est dissous. Le kapton remplit ce critère. Cependant, pendant le dépôt une partie du cristal liquide bute contre le scotch et reflue, ce qui crée une surépaisseur au niveau du bord du dépôt. La seconde consiste à simplement essuyer le cristal liquide (en phase smectique, donc consistance huileuse) avec un coton-tige pour salle blanche (TX758MD et TX707A de chez Texwipe). Aucun solvant n'est utilisé pour éviter d'affecter le reste de la couche ou altérer le PVA. C'est cette seconde technique qui a été retenue.

Une mesure de la topographie de l'échantillon est ensuite faite avec un profilomètre optique (NewView 6000, Zygo). Plusieurs sections (dont la largeur est moyennée sur y sur 1 mm) sont tracées et la hauteur de la différence de marche donne une valeur de l'épaisseur.

L'épaisseur du dépôt pourrait aussi être mesurée par ellipsométrie. Des tests donnant des résultats cohérents ont été faits. Cependant ce genre de technique nécessite de connaître l'indice de la couche, ce qui pose problème dans un cristal liquide qui est un matériau biréfringent. Il est nécessaire d'avoir des modèles appropriés. Cette méthode a donc été abandonnée.

Des tests ont aussi été faits par AFM. Cependant, il faut que la marche soit très bien définie car la pointe ne peut pas sonder des distances plus larges que 200 µm (x, y). De plus, il a été montré que les épaisseurs sondées par AFM dans le cas des cristaux liquides surestiment la valeur réelle [103]. Cette méthode a donc également été abandonnée.

2.5.6 . Imagerie directe du réseau polymère

Plusieurs protocoles ont été développés pour visualiser le réseau polymère dans le cas des composites cristal liquide/polymère. Deux approches ont été adoptées : la visualisation du réseau au sein de la matrice cristal liquide via des techniques optiques et l'observation directe du réseau polymère après lavage du cristal liquide par MEB et AFM.

Polymère au sein de la matrice

Deux techniques ont été utilisées à cet effet : la microscopie Raman confocale et la microscopie optique en champ sombre. Le principal intérêt de ces méthodes est que l'échantillon ne nécessite aucune préparation et qu'elles sont applicables autant aux cellules qu'aux coatings. Cependant, ce sont des méthodes optiques donc la résolution est limitée (figure 2.28).

Polymère après lavage du cristal liquide

Dans la littérature il existe de nombreuses images MEB de réseau de polymères de systèmes PSLC. Les échantillons sont presque systématiquement des cellules qui ont été immergées entre plusieurs

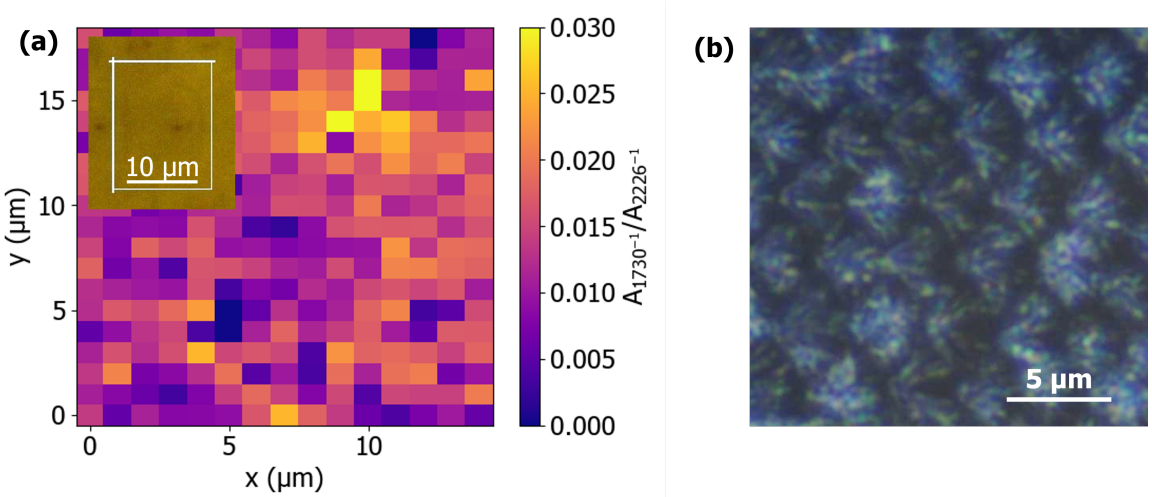


Figure 2.28 – *(a) Cartographie Raman d'une conique focale polymérisée. Pour évaluer la répartition du polymère, le rapport des intensités d'un pic spécifique au polymère (1730 cm^{-1}, liaison C=O) et d'un pic spécifique au cristal liquide (2226 cm^{-1}, liaison CN) est tracé. Paramètres d'acquisition : laser vert (532 nm, 50 mW), objectif 100X longue frontale (NA : 0,60, WD : 1,0 mm, T Plan SLWD Nikon), temps de pose de 1 s, 128 accumulations, polarisation circulaire, pas de 1 μm. (b) Microscopie en champ sombre (50X, NA 0,5) d'un réseau de coniques focales polymérisées. Pour n'imager que le réseau polymère et éliminer le signal du cristal liquide, l'échantillon est chauffé en phase isotrope (45°).*

heures et plusieurs jours dans divers solvants (cyclohexane [104] [105], hexane [106], hexane/dichlorométhane (70 : 30) [83], acétone [107] [46]) pour évacuer le cristal liquide puis ouvertes. Ces méthodes présentent trois inconvénients : le temps d'immersion doit être bien choisi pour dissoudre le cristal liquide mais ne pas solubiliser les fibres de polymère, le solvant doit être choisi attentivement pour les mêmes raisons et l'ouverture de la cellule détruit nécessairement le réseau. Ces techniques ne sont donc adaptées que pour la recherche d'informations très locales (diamètre et morphologie des fibres) mais sont inappropriées si le réseau présente des superstructures de l'ordre du micromètre.

Nous avons d'abord essayé d'optimiser le protocole de lavage du réseau polymère dans le cas des cellules. Une étude a été menée sur le choix des solvants et le temps d'immersion. Le temps d'immersion a été déterminé par spectroscopie Raman (figure 2.29). L'état du réseau polymère après lavage et avant ouverture de la cellule a été évalué en observant la biréfringence résiduelle liée au réseau polymère (figure 2.30). Il a été conclu que le toluène était le meilleur solvant et que 60h d'immersion était suffisant pour évacuer complètement le cristal liquide. Cependant, l'étape de l'ouverture de la cellule endommage toujours le système (figure 2.31).

Une méthode alternative a donc été développée pour éliminer l'étape d'ouverture de la cellule : la polymérisation en coating. Les défauts observés en cellule hybride en phase SmA sont très similaires à ceux observés en coating. Nous avons donc fait l'hypothèse que le réseau polymère serait semblable. Pour évacuer le cristal liquide des coating polymérisés, 30 µL de toluène sont déposés par spin-coating (4000 rpm, 1000 rpm/s, 60 s) sur le coating polymérisé (surface d'environ 1 cm^2). Le processus est répété au total une fois. Cela permet de minimiser le temps d'immersion dans le toluène et donc d'endommager le polymère le moins possible tout en évacuant le plus possible de cristal liquide.

Une fois le cristal liquide évacué, deux méthodes peuvent être envisagées pour imager le réseau polymère : le MEB et l'AFM. La résolution de ces deux techniques est suffisante pour étudier la morphologie du réseau polymère (figure 2.31). Le MEB nécessite cependant qu'une couche de platine de quelques nm soit déposée par dépôt magnétron sur l'échantillon alors que l'AFM ne nécessite aucune préparation. De plus, l'AFM donne une information quantitative sur la topographie du système. Cette méthode a donc été retenue pour l'étude menée dans le chapitre 3.

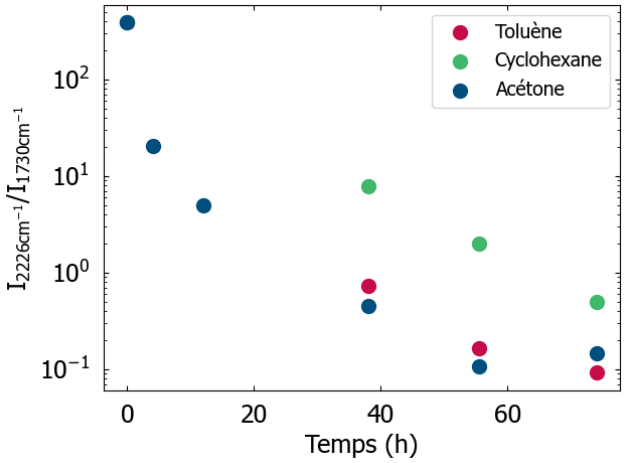


Figure 2.29 – *Suivi cinétique du lavage du cristal liquide par spectroscopie Raman. La cellule de cristal liquide polymérisée (8CB/5CB (80 : 20), ST03021 (2 wt%), DMPA (25 wt%)) est plongée dans un bain de solvant. L'évolution du ratio de concentration cristal liquide/polymère au cours du temps est suivi grâce au rapport des intensités du pic à 2226 cm^{-1} (liaison CN spécifique du cristal liquide) et du pic à 1730 cm^{-1} (liaison CO spécifique du monomère).*

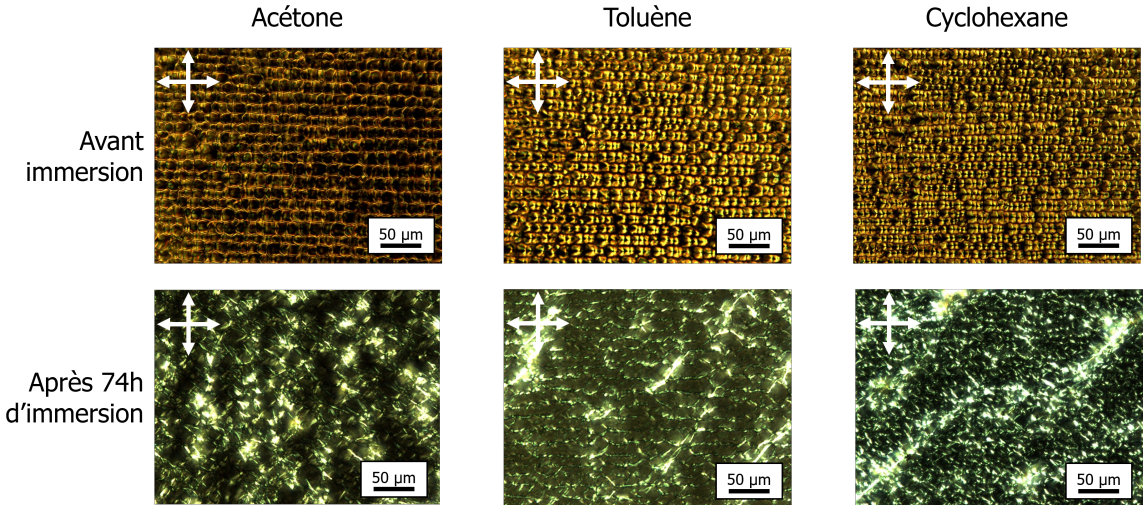


Figure 2.30 – *Effet de l'immersion de cellules (coniques focales polymérisées) sur la texture. Images de microscopie polarisée (polariseur analyseur croisés). Ligne du haut : avant lavage. Ligne du bas : après lavage. Après lavage, les échantillons sont beaucoup moins biréfringents car le cristal liquide a été évacué. La biréfringence résiduelle est dûe au réseau polymère. Si des similitudes entre les motifs avant et après lavages sont observées cela signifie que le réseau polymère n'a pas trop été endommagé par le lavage.*

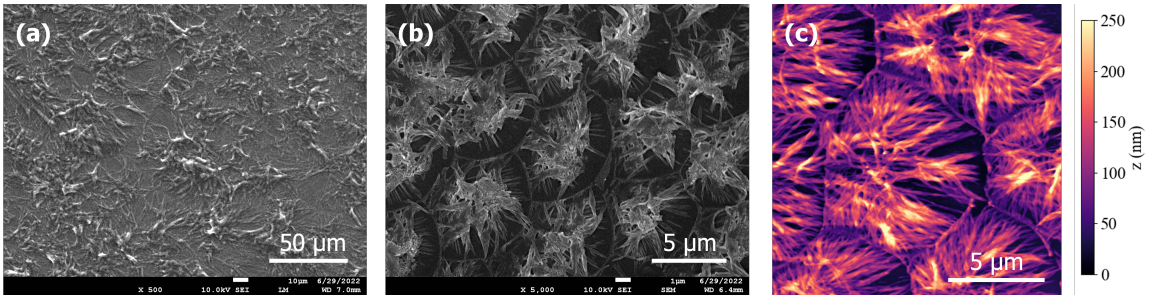


Figure 2.31 – *Comparaison des méthodes d'imagerie du réseau polymère. (a) MEB sur une cellule lavée puis ouverte. (b) MEB sur un coating polymérisé et lavé. (d) AFM sur un coating polymérisé et lavé.*

2.5.7 . Electro-optique : mesure des temps de réponse

Un montage d'électro-optique a été développé au LPS par Ivan Dozov pour étudier la dynamique de systèmes cristaux liquides sous champ électrique. Pour cela, des impulsions de tension électrique (signal sinusoïdal, f=10 kHz) d'une durée de 50 ms et espacées de 1 s sont appliquées à l'échantillon grâce à un générateur de formes arbitraires (TGA1241, TTi) couplé à un amplificateur (modèle 7602M wideband amplifier, Krohn-hite). L'échantillon est observé au microscope optique (objectif x10, Leitz Ortholux, modèle II POL-BK) et les variations d'intensité lumineuse en fonction du temps sont mesurées grâce à un photomultiplicateur Leitz. Les signaux du photomultiplicateur et de l'amplificateur sont visualisés et enregistrés grâce à un oscilloscope (DSO-X 2004A, Keysight). Pour pouvoir mesurer des temps inférieurs à la microseconde, une résistance de mesure de 1 kΩ est positionnée en sortie de l'anode du photomultiplicateur sur l'oscilloscope. Le montage est représenté de façon schématique en figure 2.32 et détaillé dans la référence [108]. Un des intérêts de ce montage est qu'il est possible d'accumuler le signal pour obtenir des courbes peu bruitées. En général, le signal est accumulé 16 fois.

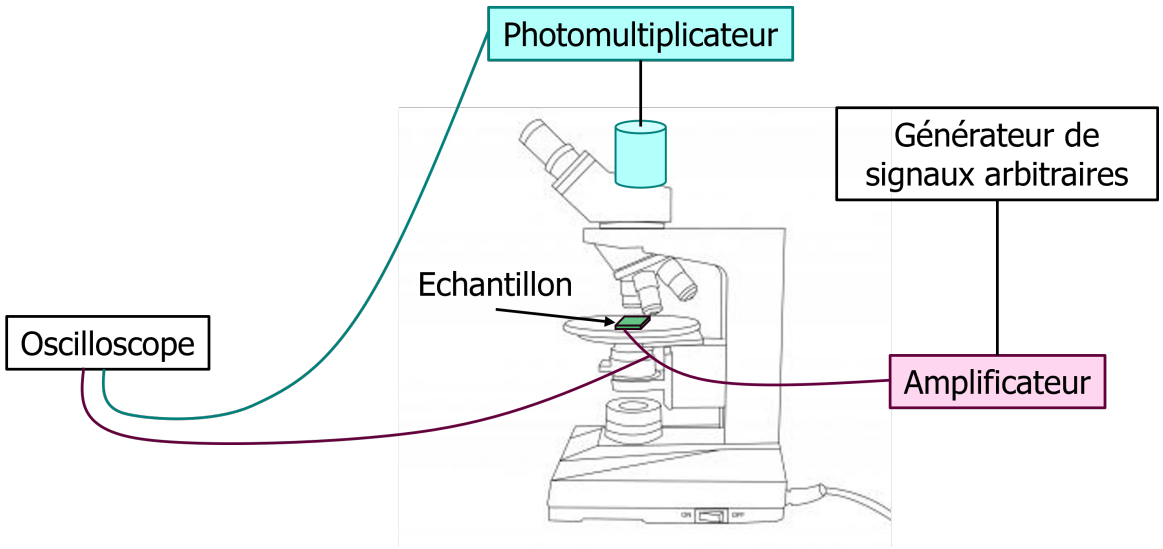


Figure 2.32 – *Représentation schématique du montage utilisé pour mesurer les temps de réponse du cristal liquide. Source du schéma de microscope : http ://www.lavicebio.universite-paris-saclay.fr/ressources/fiches/les-microscopes/*

Les mesures de temps de réponse ont principalement été faites dans le cadre de l'étude d'optimisation. Le but était donc de se rapprocher le plus possible de la dynamique du passage de l'état diffusant à l'état transparent. La configuration suivante a été choisie : pas de polariseur et l'analyseur parallèle à l'axe de brossage. Un exemple type de courbes obtenues avec ce montage est montré en figure 2.33. Pour extraire le temps de réponse, le début de la relaxation est ajusté par une exponentielle (20 premières ms).

2.5.8 . Mesures d'impédance

Le CB7CB acheté chez Synthon a été purifié par recristallisation dans le méthanol [1] pour diminuer la quantité d'impuretés ioniques qui pourraient occasionner le claquage de la cellule lorsque des fortes tensions sont appliquées. Pour quantifier l'effet de la purification, des mesures d'impédance ont été faites sur le montage développé au PSC à Amiens (montage de Claire MEYER).

1. 1g de CB7CB est dissous dans 150 mL de méthanol à 70°C. 5 mL de toluène sont ajoutés pour dissoudre complètement le CB7CB. La température de la solution est lentement diminuée jusqu'à l'ambiante. Elle est ensuite plongée dans un bain de glace puis filtrée sur Büchner avec un papier filtre.

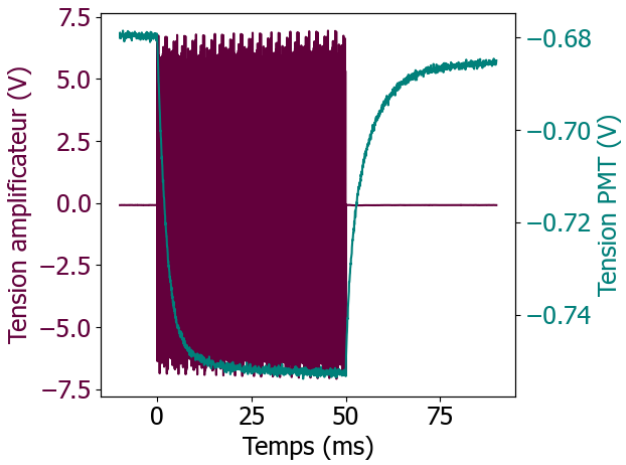


Figure 2.33 – *Dynamique de la réponse d'un échantillon de coniques focales polymérisées.*

Le produit est inséré dans une cellule planaire de 10 μm d'épaisseur (EHC référence KSRO-10/B111-P6NSS05). La température de l'échantillon est contrôlée grâce à un four INSTEC alimenté par un module MK2. L'échantillon est chauffé dans la gamme de température correspondant à sa phase nématique (106°C - 117°C). Des mesures d'impédance sont ensuite faites grâce à l'impédancemètre Agilent 4284A. Le champ électrique est appliqué perpendiculairement aux surfaces de la cellule. Les acquisitions ont été automatisées avec un programme LabView.

Une série de mesures d'impédance est faite à tension constante (100 mV) et en faisant varier la fréquence (20Hz – 1MHz). Il y a une gamme de fréquence dans laquelle $1/(|Z|.\omega)$ ne dépend pas de la fréquence. Dans ces conditions, la cellule de cristal liquide peut être assimilée à un condensateur en parallèle avec une résistance (figure 2.34.a). Cette hypothèse permet de calculer le module de l'impédance de la cellule (equation 2.3) :

$$|Z| = \frac{R}{\sqrt{1+\omega^2\tau^2}} \tag{2.3}$$

τ=RC (R et C sont la résistance et la capacité du circuit équivalent de la cellule), ω est la pulsation du champ électrique.

Il est possible de mesurer R et C à partir du comportement asymptotique de 1/(|Z|ω) en fonction de ω, comme illustré en figure 2.34.b. Les résultats des mesures pour le CB7CB purifié et non purifié sont représentés dans les figures 2.35 et 2.36. La purification n'impacte pas la capacité du circuit équivalent. En revanche, la résistance augmente presque d'un facteur 2, preuve qu'une partie des impuretés ioniques ont été éliminées.

Il est également possible de mesurer l'impédance en faisant un balayage en tension. Cela permet notamment de mesurer le seuil de Fréedericksz. Pour cela, la fréquence est fixée à 30 kHz (milieu du plateau $1/(|Z|.\omega)$=f(ω)). Les résultats pour le CB7CB purifié et non purifié sont présentés en figure 2.37. La purification n'affecte pas le seuil : il est à environ 1,9 V.

En ajustant la courbe avec les équations liées à la transition de Fréedericksz il est aussi possible de mesurer les constantes élastiques du cristal liquide [41].

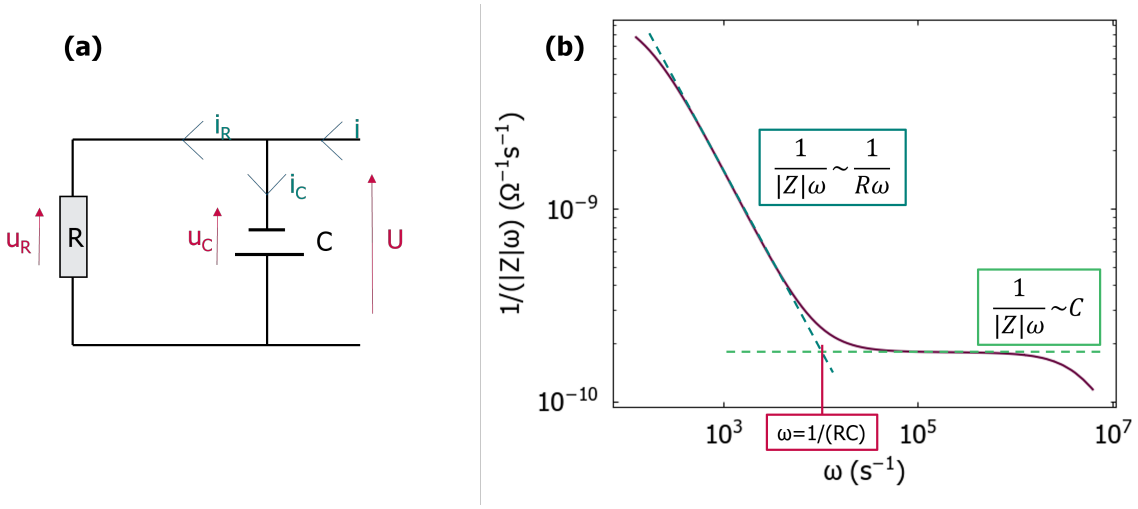


Figure 2.34 – *Mesures d'impédance. (a) Circuit électrique équivalent d'une cellule de cristal liquide. (b) Résultat du balayage en fréquence dans le cas d'un échantillon de CB7CB purifié, 112°C. Les lignes en pointillé symbolisent les deux comportement asymptotiques qui permettent de déduire C et R.*

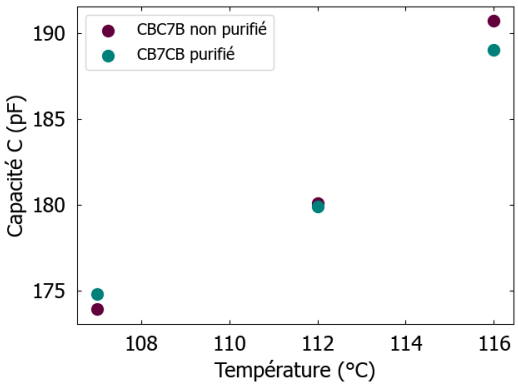


Figure 2.35 – *Evolution de C en fonction de la température pour le CB7CB avant et après purification.*

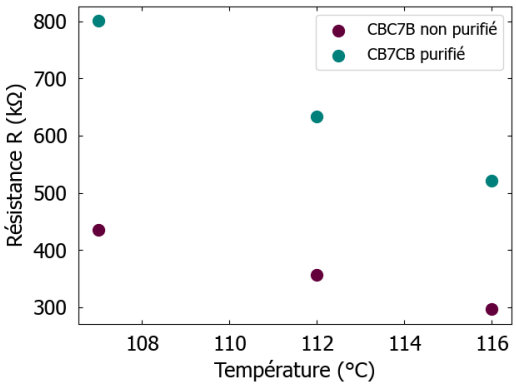


Figure 2.36 – *Evolution de R en fonction de la température pour le CB7CB avant et après purification.*

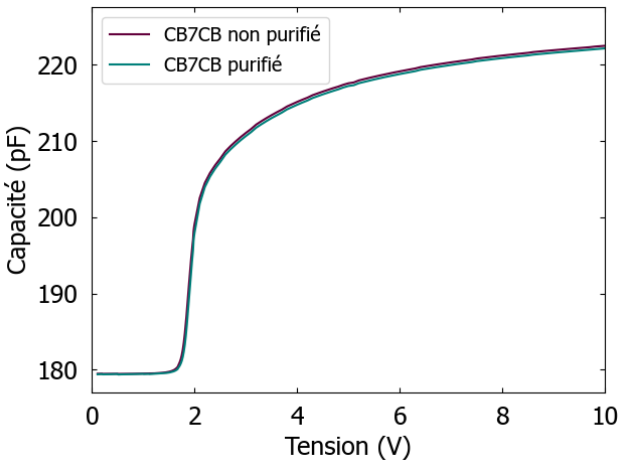


Figure 2.37 – *Mise en évidence de la transition de Fréedericksz par mesures d'impédance et balayage en tension. L'échantillon de CB7CB purifié et non purifiés sont comparés (f=30 kHz, T=112°C).*

2.5.9 . Propriétés optiques

Les réseaux de défauts diffusent et parfois diffractent la lumière. Ces propriétés ont été sondées par diverses techniques.

Mesures de flou

Deux méthodes ont été utilisées pour quantifier le "flou" des échantillons, c'est-à-dire la capacité à masquer les objets. Nous utiliserons le mot "flou" pour parler de la perception visuelle (notion qualitative). Cette notion est reliée à la diffusion de la lumière par l'échantillon.

Mesures de "Haze" avec un spectrophotomètre à sphère intégrante

Le flou peut être quantifié par des mesures de "Haze" qui sont définies par le standard ASTM D1003. Il s'agit du rapport de la transmission diffuse sur la transmission totale. Le rapport est intégré sur le spectre du visible (380 nm-780 nm). La transmission diffuse est la lumière transmise à l'exclusion d'un cône de 5° d'angle (figure 2.38). Les mesures de Haze sont faites à l'aide d'un spectrophotomètre avec sphère d'intégration (Lambda950, PerkinElmer). Pour chaque échantillon, un spectre de la transmission totale [380 nm - 780 nm] et un spectre de la transmission diffuse [380 nm - 780 nm] ont été enregistrés puis l'intégrale du rapport défini plus haut est calculée. Cependant, le standard ASTM D1003 ne définit les mesures de Haze que pour des valeurs inférieures à 30 %. Les échantillons que nous étudions sont très diffusants et sortent souvent de cette gamme. Une autre méthode de mesure a donc été développée.

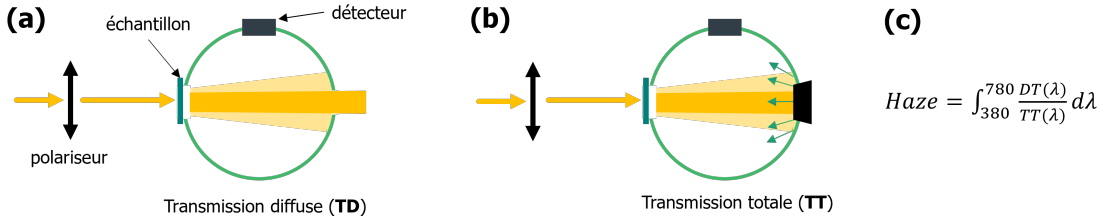


Figure 2.38 – *Principe de la mesure de Haze avec un spectrophotomètre à sphère intégrante.*

Mesures du "pouvoir cachant"

Cette méthode est supposée plus proche du ressenti de l'observateur. Pour quantifier le flou de l'échantillon, un petit montage a été développé (figure 2.39), aboutissant à la mesure d'une grandeur que nous avons appelée "pouvoir cachant". L'échantillon est éclairé sous des conditions d'illumination standard (D65) correspondant à la lumière naturelle en Europe occidentale (norme ISO 11664-2), grâce à une cabine de lumière (SpectraLight QC, de chez X-rite pantone®). Une grille carrée (pas de 1 mm) est placée à 21 cm de l'échantillon. Un polariseur est intercalé entre l'échantillon et la grille. L'échantillon est photographié avec un appareil photo (Canon EOS 400D, Japan, focale 55 mm, ouverture F/36, temps d'exposition 0,8 s, ISO-1600) placé à 60 cm. Des transformées de Fourier des images de la grille avec et sans échantillons sont faites, ce qui permet de définir le pouvoir cachant (α) comme suit (équation 2.4) :

$$\alpha = \left(1 - \frac{I_{1,ech}}{I_{1,ref}}\right) \times 100 \tag{2.4}$$

$I_{1,ech}$ est l'intensité du premier harmonique de la transformée de Fourier de l'image de la grille avec échantillon et $I_{1,ref}$ est la transformée de Fourier de l'image de la grille sans échantillon.

Les mesures de Haze et de pouvoir cachant ont été comparées sur une série d'échantillons dont l'épaisseur (et donc le flou) varie (figure 2.40). Les mesures de Haze semblent saturer autour de 80% alors que les mesures de pouvoir cachant couvrent toute la gamme. Cette méthode est donc plus adaptée pour comparer des échantillons très diffusants.

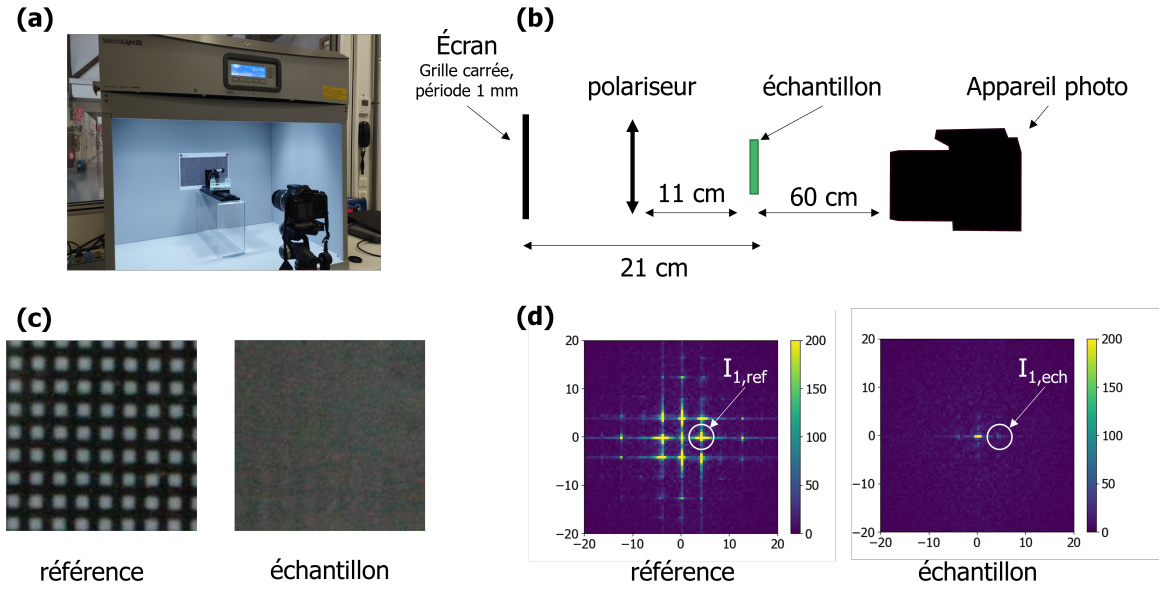


Figure 2.39 – *Montage pour mesurer le pouvoir cachant des échantillons. (a) Photographie du montage. (b) Schéma du montage. (c) Photographie de la grille sans échantillon (référence) et avec échantillon. (d) Transformées de Fourier des photographies présentées en (c).*

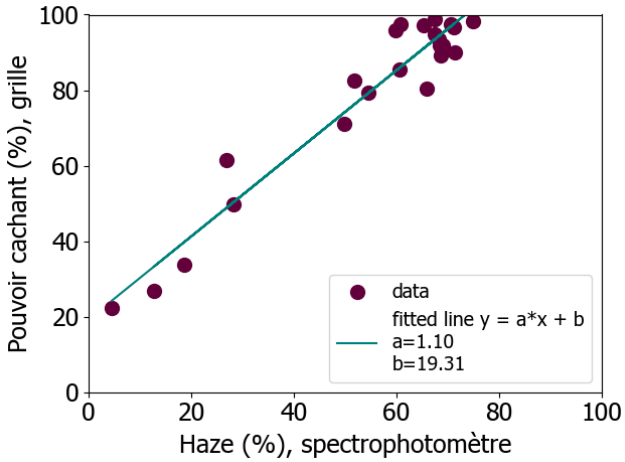


Figure 2.40 – *Relation entre le pouvoir cachant et le Haze. Série de coatings de 8CB dont l'épaisseur varie caractérisée par les deux méthodes.*

Expériences d'optique en température

Pour certains échantillons, il a été nécessaire de caractériser le flou en contrôlant la température de l'échantillon. Nous avions besoin de chauffer l'échantillon dans une gamme allant de la température ambiante à 65°C. Un four transparent dans le visible a donc été développé. Les dimensions ont été choisies pour qu'il puisse être placé dans un spectrophotomètre et sur le montage de la caractérisation du pouvoir cachant. Il a été conçu pour appliquer des champ électriques à l'échantillon tout en contrôlant la température de ce dernier. La figure 2.41.a montre le montage en service. Le principe de fonctionnement du four est montré en figure 2.41.c : l'échantillon est mis en contact avec une plaque de verre sur laquelle a été déposée une couche d'oxyde conducteur transparent (ITO, résistance = 35 Ω). Deux électrodes en cuivre (ruban adhésif) sont collées sur l'ITO (espacées de 8 cm). Un courant électrique circule dans la couche d'ITO, qui chauffe par effet Joule. Le courant est appliqué par un contrôleur de température Thorlabs (modèle TC200). Une sonde platine (PT1000) est collée sur le verre et reliée au contrôleur, ce qui permet de réguler la température à 0.1°C près. Le réglage suivant

du PIC a été utilisé : P=250, D=120 et I=1. Deux autres thermocouples (type K, référence ZK A029-RA Thermo R2E4 de chez ALMEMO) sont collés sur la plaque de verre et sur l'échantillon pour obtenir la mesure la plus proche possible de la température réelle de l'échantillon.

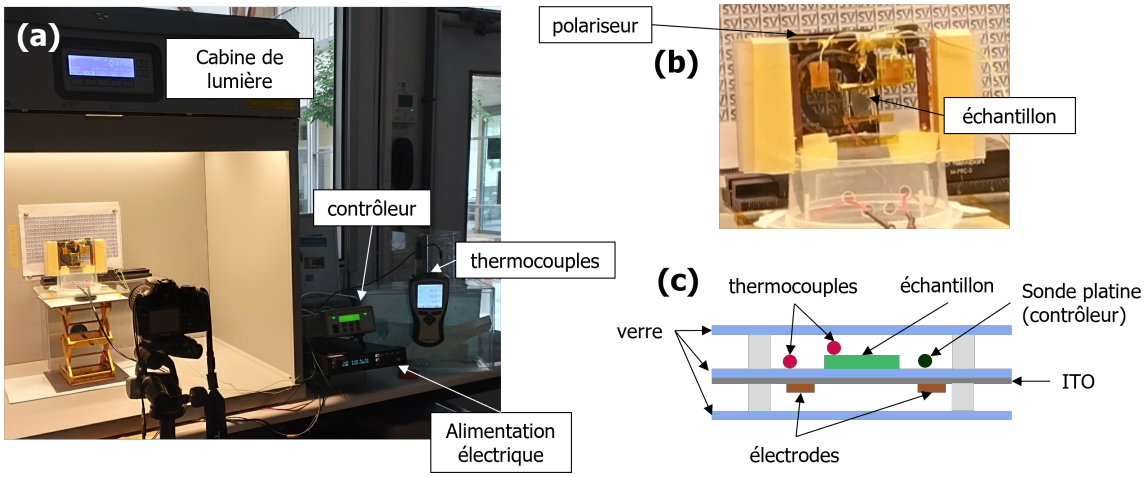


Figure 2.41 – *Caractérisation du pouvoir cachant d'un échantillon sous champ électrique et en contrôlant la température. (a) Photographie du montage. (b) Photographie du four transparent en fonctionnement. (c) Schéma du four transparent.*

La transparence du four dans le visible a été caractérisée lorsqu'il est éteint et en fonctionnement (50°C). Le chauffage n'affecte pas son spectre (2.42). Les courbes de calibration du four sont présentées en figure 2.43 et 2.44.

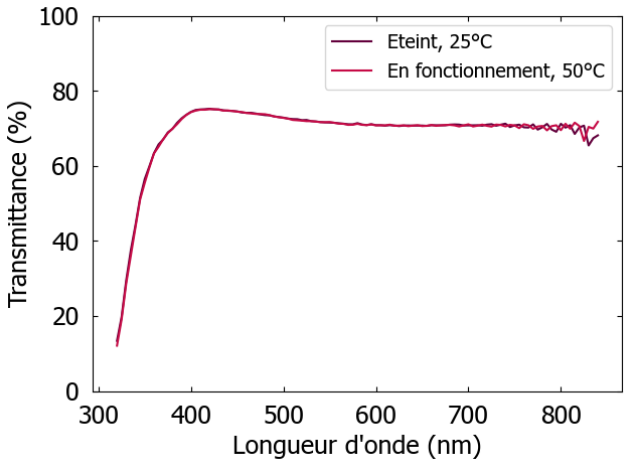


Figure 2.42 – *Spectres du four transparent lorsqu'il est éteint et lorsqu'il est en fonctionnement (50°C).*

Diffusion de la lumière : goniospectrophotomètre

Les expériences décrites ci-dessus permettent de quantifier la diffusion de la lumière par l'échantillon mais ne donnent pas une représentation précise de la façon dont la lumière est diffusée dans l'espace, que ce soit en réflexion ou en transmission. Le goniospectrophotomètre (OMS4, de chez OPTIS) permet de mesurer l'intensité transmise ou réfléchie par l'échantillon en chaque point de l'espace et pour plusieurs angles d'incidence. Cela permet d'obtenir des cartes du demi-espace dont les angles sont définis dans la figure 2.46. Ces acquisitions peuvent prendre plusieurs heures. Il est aussi possible d'utiliser le mode "simple scan" et de ne balayer qu'un seul angle (azimuthal ou zénithal, angles définis dans la figure 2.45).

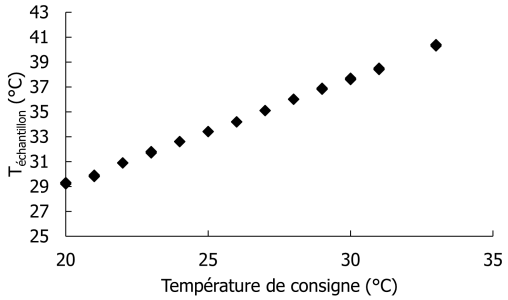


Figure 2.43 – *Calibration du four transparent : température de l'échantillon en fonction de la température de consigne.*

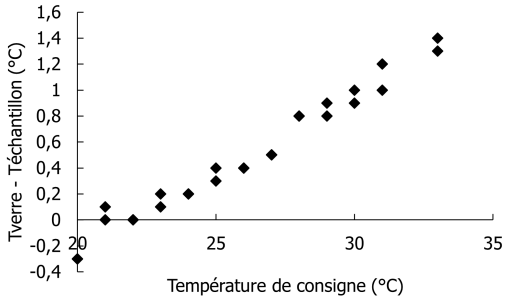


Figure 2.44 – *Calibration du four transparent : écart de température entre la plaque de verre et l'échantillon en fonction de la température de consigne.*

Plusieurs sources peuvent être utilisées :

- laser rouge (635 nm)
- laser vert (520 nm)
- laser bleu (450 nm)
- source blanche (lampe au xénon) sur laquelle 15 filtres passe-bandes (largeur à mi-hauteur entre 10 nm et 50 nm selon le filtre) peuvent être placés.

Le détecteur est un photomultiplicateur sur lequel est placé un diaphragme équipé d'un diffuseur. Le diaphrame utilisé a un diamètre de 0,2°. Il conditionne la résolution de l'acquisition. Les faisceaux laser sont polarisés circulairement. Certaines mesures ont été faites dans ces conditions. D'autres ont été faites en plaçant un polariseur sur le laser et parfois un analyseur sur le détecteur.

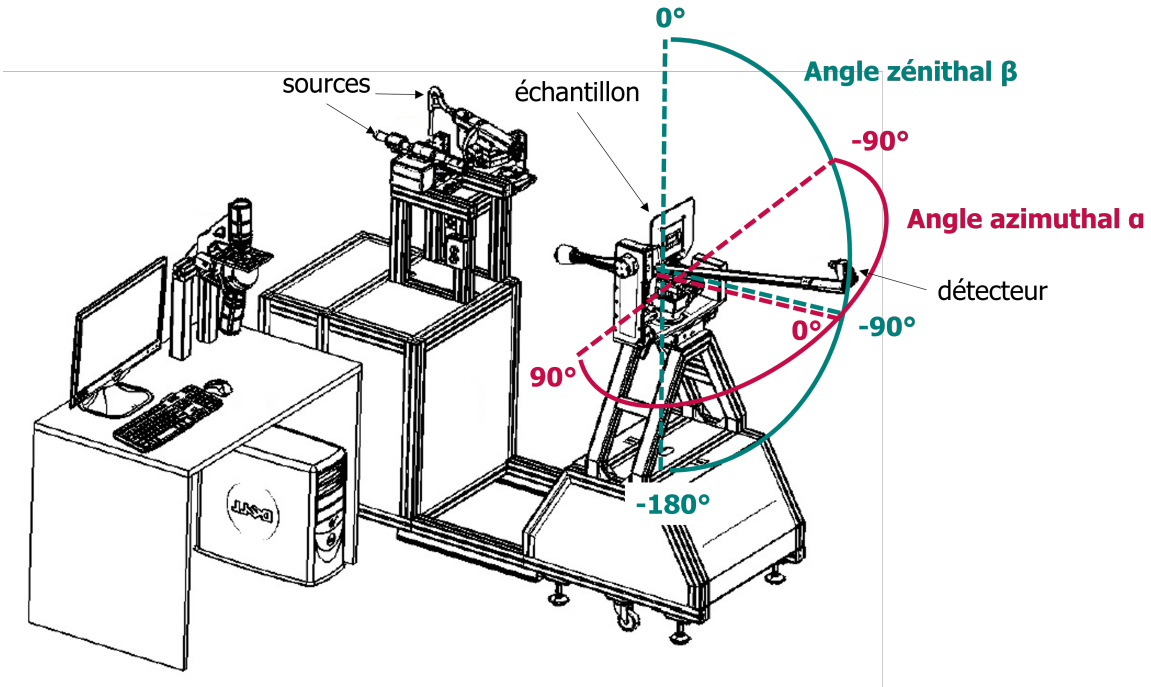


Figure 2.45 – *Schéma du goniospectrophotomètre et définition de l'angle zénithal et azimuthal.*

Mesures de spectrophotométrie résolues en angle et en polarisation (TAMS)

Certains échantillons se comportant comme des réseaux de diffraction ont été caractérisés avec un spectrophotomètre (modèle Lambda 1050+, PerkinElmer) équipé d'un accessoire permettant de faire varier l'angle d'incidence et l'angle du détecteur (Total Absolute Measurement System, TAMS). La lu-

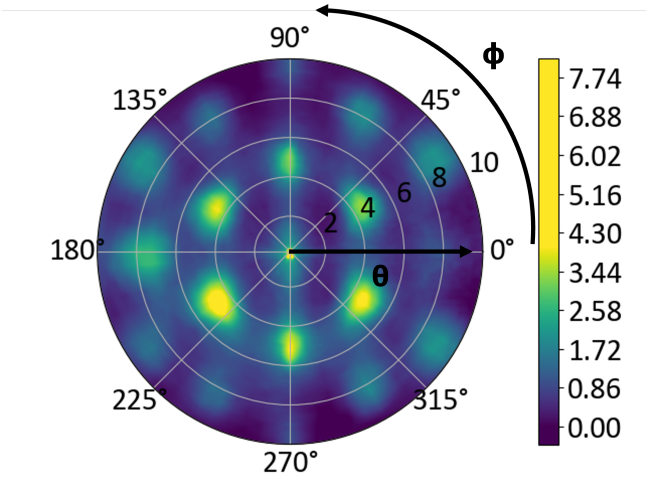


Figure 2.46 – *Exemple d'une carte de l'intensité diffusée transmise par un réseau de coniques focales et définition des angles θ et Φ.*

mière incidente est polarisée linéairement et l'orientation du polariseur est pilotée par le logiciel du spectrophotomètre. Le schéma de fonctionnement du TAMS et la définition des angles utilisés par la suite sont présentés en figure 2.47. Le gamme de longueur d'onde accessible est 250 nm-1000 nm et le plus petit pas disponible est 1 nm.

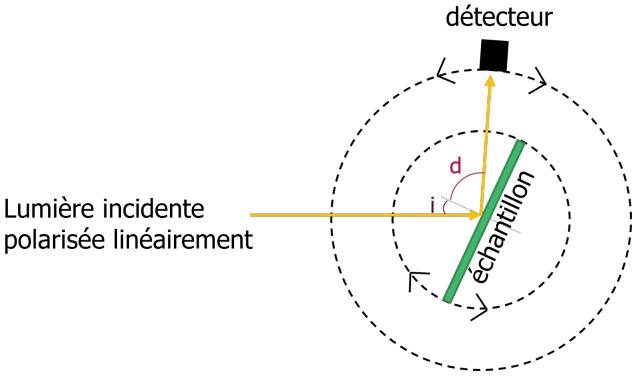


Figure 2.47 – *Schéma de l'accessoire TAMS. L'échantillon est positionné sur un cercle, ce qui permet de changer l'angle d'incidence (i). Le détecteur est positionné sur un deuxième cercle, ce qui permet de mesurer l'intensité de la lumière diffractée pour différents angles de diffraction (d) en réflexion. Il est aussi possible de travailler en transmission. La distance entre le détecteur et l'échantillon est 200 mm.*

Microscopie couplée à la spectrophotométrie

Dans le but de caractériser les échantillons se comportant comme des réseaux de diffraction, un montage complémentaire du TAMS a été développé. Il est présenté en figure 2.48. L'échantillon est éclairé en réflexion par un objectif et le spectre est collecté par un spectrophomètre dans le visible (USB650 Red Tide de chez OceanOptics). Le microscope utilisé est un BX51 (Olympus) et l'objectif utilisé est un 5X ou 10X. L'échantillon et le spectrophotomètre sont montés sur un support permettant de faire varier l'angle d'incidence et l'angle du détecteur. Il est possible de placer des filtres interférentiels dans le chemin optique du microscope pour éclairer l'échantillon en lumière monochromatique. Les filtres suivants ont été utilisés : rouge (632 nm), vert (546 nm), bleu (488 nm), violet (436 nm). Ces conditions sont très similaires à une expérience de diffraction de la lumière avec un faiseau laser. L'intérêt de ce montage est qu'il est possible de visualiser la texture de la zone de l'échantillon sondée et de s'affranchir des problèmes d'homogénéité. Le support a été conçu et réalisé par l'atelier mécanique du LPS (Stéphane Cabaret et Marc Bottineau).

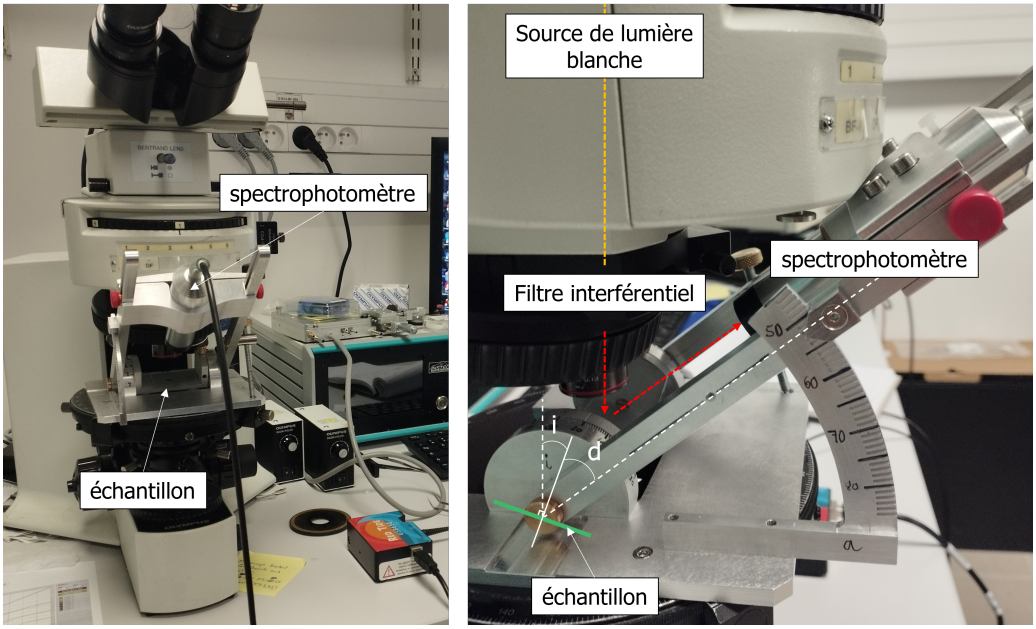


Figure 2.48 – *Photographie du montage de microscopie couplée à la spectrophotométrie.*

2.5.10 . Diffusion des rayons X

La diffusion des rayons X donne des informations sur la structure de la matière. Dans cette thèse nous avons sondé deux types d'organisations : la réflexion smectique du cristal liquide (8CB) et l'état d'agrégation de nanoparticules. La taille de ces dernières varie entre 3 et 6 nm.

Préparation des échantillons

Deux types d'échantillons ont été étudiés : des suspensions de nanoparticules d'or dans le toluène et des dépôts de 8CB présentant un réseau de défauts et dopés (ou non) avec des nanoparticules.

Les suspensions de nanoparticules d'or dans le toluène (0,01 v/v%) ont été insérées dans des capillaires en verre de 1 mm de diamètre extérieur et de chez WJM-Glas Müller GmbH et scellés à la flamme.

Les couches de 8CB ont été déposées sur deux types de substrats : des wafers de silicium et des lamelles de microscope (150 µm d'épaisseur). Ils ont été choisis pour limiter l'absorption du faisceau de rayons X. Le verre absorbe plus que le silicium mais ce-dernier pollue le centre des clichés de diffraction avec des signaux parasites (figure 2.50.a). Ces substrats sont ensuite traités de la façon habituelle (section 2.2.2) pour obtenir des couches de 8CB de 200 nm à 5 µm d'épaisseur présentant des coniques focales. Certaines contiennent des nanoparticules d'or (diamètre 6 nm, ligand hexadécanethiol, 0,01 v/v%).

Quelques aspects théoriques de la diffusion des rayons X

La diffusion des rayons X repose sur la loi de Bragg (équation 2.5) qui traduit les interférences constructives des rayons X diffusés par un réseau d'objets. La position des pics sur le cliché permet de calculer la période de ce réseau.

$$sin(\theta) = \frac{n\lambda}{2d} \tag{2.5}$$

2θ est l'angle de déviation, λ est la longueur d'onde, d est la période du réseau et n est l'ordre de diffraction.

Les clichés de diffusion des rayons X donnent accès directement à une grandeur appelée le vecteur de diffusion $\vec{q}$. Il est défini comme la différence entre le vecteur de l'onde diffusée et de l'onde incidente : $\vec{q} = \vec{K_d} - \vec{K_i}$ (figure 2.49). Les clichés de DRX (diffraction des rayons X) sont une image de la transformée de Fourier de la densité électronique du réseau cristallin. Ils fournissent deux types d'information (figure 2.50.a) :

- l'alignement du système. Si le système est isotrope (poudre par exemple), l'intensité de la diffusion est la même dans toutes les directions de l'espace et le cliché de diffraction présente des anneaux. Au contraire, si le système est aligné (par exemple monodomaine smectique) le cliché présente des pics. La direction de ces pics donne une information sur la direction de la période du système.
- la taille des objets. Pour cela, on trace I(q) (l'intensité en fonction de q). La position des maxima correspond à des interférences constructives dues à une modulation dont la période vaut 2π/q.

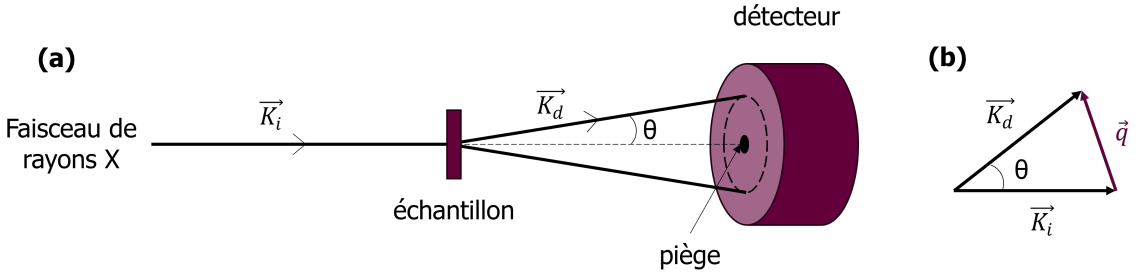


Figure 2.49 – *(a) Schéma d'un montage de diffusion des rayons X. (b) Définition du vecteur de diffusion $\vec{q}$.*

Réflexion smectique L'analyse des clichés de diffraction de dépôts de 8CB présentant des coniques focales donne deux informations : la période smectique (d=2π/q) et la direction moyenne de cette périodicité.

Suspensions de nanoparticules L'analyse des clichés de diffraction par une suspension de nanoparticules permet de mesurer de diamètre moyen des particules et de sonder leur état d'agrégation.

L'intensité diffusée est proportionnelle au produit du facteur de forme (P(q)) et du facteur de structure (S(q)) : $I(q) \propto P(q)S(q)$.

Le facteur de forme est l'intensité diffusée par une seule particule. C'est la transformée de Fourier de sa densité électronique (équation 2.6). Elle dépend de la forme de la particule. Dans le cas de particules sphériques, son expression est donnée par l'équation 2.7. Le facteur de forme d'une sphère est représenté en figure 2.50.c.

$$P(q) = \left| \int \rho(r) e^{-iqr} d^3 r \right|^2 \tag{2.6}$$

$$P(q) \propto \left(\frac{sin(qR) - (qR)cos(qR)}{(qR)^3} \right)^2 \tag{2.7}$$

Le facteur de structure traduit l'interaction entre les objets grâce à la fonction corrélation de paires (g(r)) qui est la probabilité de trouver une particule à une distance r d'une autre particule. L'expression du facteur de structure est donnée dans l'équation 2.8.

$$S(q) = 1 + 4\pi N \int (g(r) - 1) \frac{sin(qr)}{qr} r^2 dr \tag{2.8}$$

Si le système est très dilué, les ondes diffusées par les objets n'interfèrent pas. Dans ce cas le facteur de structure est une constante égale à 1 et l'intensité diffusée est égale au facteur de forme. Le regroupement d'une suspension de nanoparticules non agrégées devrait dans ce cas ressembler au facteur de structure d'une sphère (figure 2.50.c).

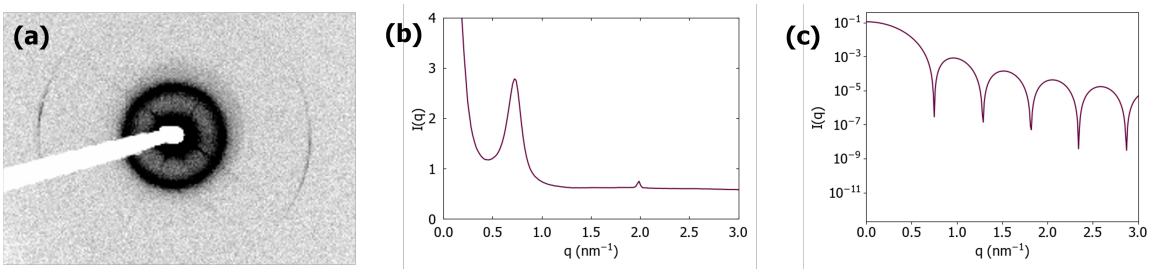


Figure 2.50 – *(a) Exemple de cliché de diffusion de rayons X. Dépôt de 8CB de 3 μm d'épaisseur (phase smectique A) dans lequel des nanoparticules d'or sont dispersées. Le plus petit anneau correspond au signal des nanoparticules d'or. Le second anneau correspond à la réflexion smectique. Le cristal liquide est en partie aligné car la réflexion smectique n'est pas exactement un anneau. Au centre du cliché des signux parasites dus au substrat en silicium sont visibles. (b) Regroupement radial. Le premier pic correspond aux nanoparticules d'or (d=$2\pi/q$ = 8,6 nm) et le second pic correspond à la réflexion smectique (d=$2\pi/q$=3,16 nm). (c) Facteur de forme pour des sphères de diamètre de 6 nm calculé à partir de l'équation 2.7.*

Description des montages utilisés

Les acquisitions ont été faites sur deux types de montage : MODIX (montage de laboratoire, LPS) et la ligne SWING du synchrotron SOLEIL.

MODIX est un montage à anode tournante au molybdène (E1 = 17,5 keV et E2 = 19,6 keV, λ_{K_α} = 0,0709 nm et λ_{K_β} = 0,0632 nm.). La distance échantillon-détecteur est 762,3 mm. La gamme des q accessible est [0,15 nm^{-1} - 30,3 nm^{-1}]. Le temps de pose utilisé est de 1800 s.

SWING est une ligne de synchrotron (16 keV, λ = 0,077 nm). La distance échantillon-détecteur est de 50 cm et la gamme des q accessible est [0,2 nm^{-1} - 20 nm^{-1}]. La taille du faisceau est 375 × 75 μm^2. Temps de pose : 2 s.

Les clichés obtenus ont été traités avec le logiciel Image (développé au LPS par Denis Petermann) et les regroupements radiaux avec Python et SasView.

2.5.11 . Chromatographie en phase liquide couplée à la spectroscopie de masse (LC-MS)

La LCMS est une méthode d'analyse qui sépare et identifie les différentes molécules présentes dans un mélange [109]. C'est une technique très sensible : la limite de détection peut atteindre le ppt (part per trillion). Elle a été utilisée pour connaître la nature des impuretés du 8CB (TCI, numéro CAS 52709-84-9, numéro de lot : V28MF-GR, EC. No 258-120-6). Le principe est décrit en figure 2.51. Le système utilisé est composé d'un Dionex Ultimate 3000 LC couplé à un spectromètre de masse Thermo Q-Exactive Orbitrap. La colonne LC utilisée est une Hypersil C8 (ThermoFisher, 100x2,1mm, 1,9 μm). Le débit de la phase mobile est de 0,3 mL/min et la température de la colonne est de 30°C. Le volume d'injection est de 2 μL. Le gradient est constitué d'eau et d'acétonitrile, tous deux acidifiés à 0,1% d'acide formique. Le système Q-Exactive est équipé d'une sonde d'ionisation électrospray chauffée (HESI). Les spectres de MS sont acquis en ionisation positive dans une plage de m/z allant de 150 à 1500. Les conditions de la source d'ionisation électrospray (HESI) ont été réglées comme suit : un débit de gaz de gain de 40 Arb, un débit de gaz auxiliaire de 10 Arb, une température de capillaire de 310°C, une résolution complète de MS de 70 000. L'acquisition par UV-Vis est effectuée dans une plage de 200 à 800 nm. Les analyses ont été faites par Dr. Hanane Belghit à Saint-Gobain Research Paris.

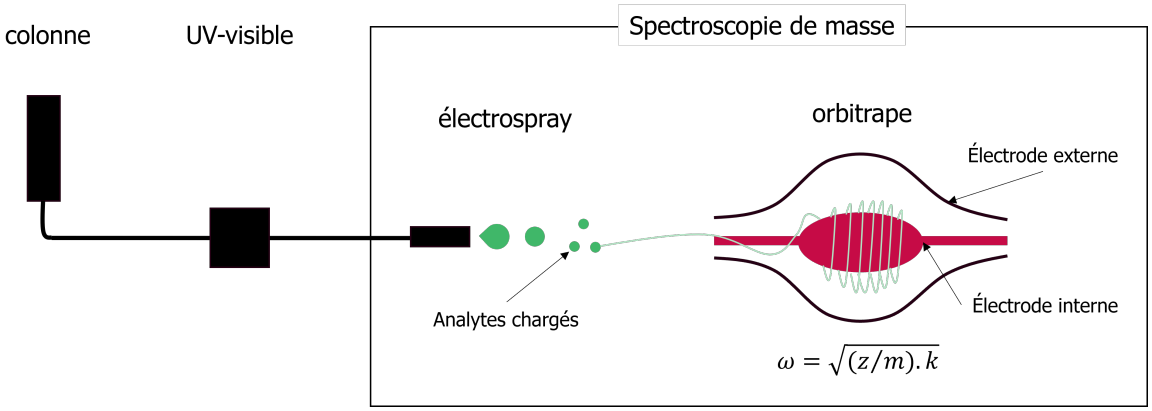


Figure 2.51 – *Principe de la LC-HRMS utilisée. L'échantillon passe d'abord dans une colonne de chromatographie en phase liquide, ce qui permet de séparer les espèces. Ces dernières sont ensuite détectées en passant par une cellule UV-visible puis par un spectromètre de masse. Celui se compose d'un électrospray qui ionise les espèces et d'une orbitrape qui permet de mesurer le rapport m/z des espèces grâce à leur fréquence de rotation. La formule brute des analytes est calculée grâce au rapport m/z.*

3 - Optimisation des conditions de polymérisation d'un système composite cristal liquide/polymère pour le vitrage actif

3.1 . Introduction

Le mélange de polymères et de cristaux liquides pour des applications électro-optiques est un sujet classique dans le domaine des cristaux liquides. À la fin des années 1980, le premier prototype de fenêtre intelligente basée sur les "polymer dispersed liquid crystals' (PDLC), constitués de gouttelettes nématiques dispersées dans une matrice polymère, a été décrit [13]. Dans les PDLCs, la quantité de cristaux liquides ne dépasse généralement pas 30 % en poids [110]. Ce genre de dispositif, qui peut passer d'un état diffusant à un état transparent, est actuellement disponible sur le marché avec, par exemple, le produit PRIVA-LITE® commercialisé par Saint-Gobain.

Au début des années 1990, un nouveau type de fenêtre "intelligente" basée sur des cristaux liquides stabilisés par des polymères (PSLC) [14] est apparu. Cette fois, le cristal liquide est le principal composant du système (généralement entre 90 et 99 % en poids) et le polymère forme un réseau semblable à un filet dans lequel le cristal liquide est emprisonné [111]. Le polymère affecte l'orientation du directeur. Il est généralement obtenu par photopolymérisation de monomères d'acrylate [77]. Le principal avantage de ce type de dispositif est que l'état transparent est clair même si l'observateur ne regarde pas sous incidence normale, ce qui est le principal inconvénient des fenêtres intelligentes PDLC [87].

De nombreuses études expérimentales ont cherché à mieux comprendre l'interaction entre le réseau polymère et le cristal liquide et à identifier les principaux paramètres à maîtriser. Il a été démontré que les monomères mésogènes à chaînes flexibles figent mieux la configuration du directeur parce qu'ils forment des fibres parallèles au directeur pendant la polymérisation [80, 84]. Le 1,4-bis-[4-(3-acryloyloxypropyloxy)benzoyloxy]-2-méthylbenzène (tableau 2.1, également appelé ST03021, RM257 ou C6M selon le fournisseur) est le monomère le plus approprié et le plus largement utilisé pour la formulation de systèmes PSLC [81, 84, 112]. Le réseau polymère a été étudié au microscope électronique à balayage (MEB) [77, 111], par des mesures électro-optiques [77, 111], par diffusion dynamique de la lumière (DLS) [113] et par diffusion des neutrons [114, 115]. Sur la base de ces données, plusieurs modèles ont été développés pour décrire les interactions polymère/cristal liquide. Fung et al. [116] ont adapté la théorie de Landau-De Gennes pour expliquer les données de biréfringence résiduelle et ont pu en déduire le diamètre des fibres de polymère. Le modèle de Kraig et al. [117] a permis de prédire la variation de la température de transition nématique-isotrope en fonction de la concentration en monomère. Kossyrev et al. [118] et Yeng et al. [119] ont proposé des modèles pour expliquer l'évolution du seuil de Fréedericksz et du temps de relaxation en fonction de la concentration en monomère. Tous ces modèles proposent une description du système à une échelle submicronique.

Les effets de la concentration en monomère, de la puissance UV, de la concentration en photoinitiateur, du temps d'exposition aux UV et de la température de polymérisation ont été étudiés sur de nombreux systèmes PSLC et ont été résumés par Dierking [77] et D. Broer, G.P. Crawford et S. Zumer [120].

Le système PSLC étudié ici a été décrit pour la première fois dans un article de Boniello et al. et a été développé pour des applications de fenêtres intelligentes [10, 11]. L'idée est de combiner le pouvoir de diffusion des défauts générés dans la phase smectique A (coniques focales) et la transition d'alignement réversible induite par un champ électrique dans la phase nématique. Les coniques focales sont des défauts observés dans les cristaux liquides en couches (phases smectiques, cholestériques, nématiques twist-bend...) dans des conditions d'ancrage hybrides (planaires/homéotropes). La struc-

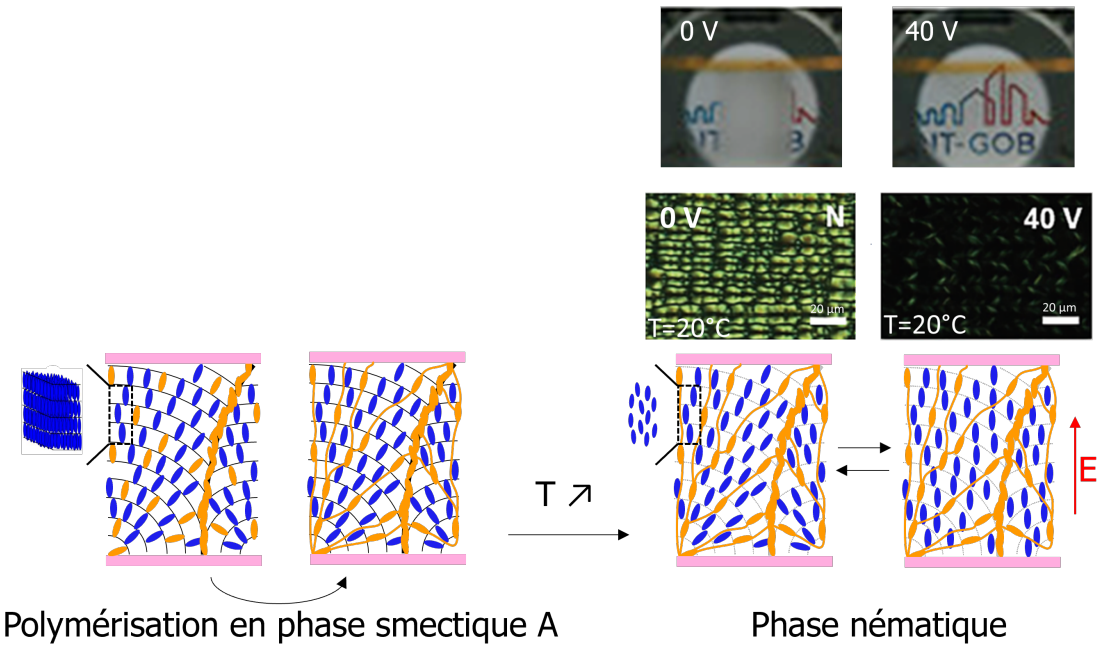


Figure 3.1 – *Schéma de principe du système développé par Boniello et al. [10]. Les coniques focales (qui diffusent la lumière) sont polymérisées en phase smectique A. Les couches smectiques sont représentées en noir sur les schémas, les mésogènes en bleu et les monomères en jaune. Lorsque le système est chauffé en phase nématique, les coniques focales persistent à cause du réseau polymère mais les couches smectiques n'existent plus (représentées en pointillés). Le système nématique devient adressable sous champ électrique et de façon réversible. Lorsqu'une tension est appliquée, le cristal liquide s'aligne sur le champ électrique, les coniques focales disparaissent et l'échantillon devient transparent.*

ture des coniques focales peut être décrite géométriquement en termes de « cyclides de Dupin » : les couches se pliant et s'enroulant autour d'une hyperbole et d'une ellipse [53]. L'ellipse et l'hyperbole sont des lignes singulières : le champ du directeur n'est pas défini en ces points. D'une part, les coniques focales sont intéressantes pour les applications de fenêtres intelligentes parce qu'elles diffusent la lumière, mais d'autre part, la phase nématique est souhaitable parce qu'elle peut être alignée (et de façon réversible) par l'application d'un champ électrique. Cependant, les coniques focales ne sont pas observées dans la phase nématique car sa structure n'est pas périodique. Pour induire des coniques focales dans la phase nématique, Boniello et al, ont d'abord généré ces défauts dans la phase smectique A, puis ont polymérisé le système en utilisant de faibles quantités de monomère (2 % en masse). Le réseau polymère fige la structure des défauts, qui sont maintenus dans la phase nématique. Le système obtenu passe d'un état diffusant à un état transparent de façon réversible sous l'application d'un champ électrique. Le principe est décrit dans la figure 3.1.

Dans ce travail, nous étudions de façon systématique les effets de différents paramètres de polymérisation (temps d'exposition aux UV, puissance UV, concentrations de monomère et de photoinitiateur) sur les textures, les propriétés électro-optiques et la microstructure du réseau polymère. Cette étude nous a permis d'établir les valeurs optimales de ces paramètres pour notre système mais aussi de mieux comprendre leur rôle. Ces résultats sont donc probablement transposables à une grande variété de dispositifs électro-optiques à base de PSLC.

3.2 . Matériel et méthodes

Plusieurs séries d'échantillons ont été préparées comme déjà décrit dans le chapitre 2. L'influence de trois paramètres a été explorée : la puissance UV (série 1), la fraction massique en monomère (série 2) et la fraction massique en photoinitiateur (série 3). Les détails de la formulation sont présentés en figure 2.5.

3.3 . Cinétique de polymérisation

Les temps de polymérisation pour le PSLC décrits dans la littérature varient entre 3 minutes [79] et 5,5 heures [121]. Avant de faire varier les autres paramètres de polymérisation (la puissance UV, les concentrations en monomère et en photoinitiateur), il a été nécessaire de choisir un temps d'exposition aux UV suffisamment long pour que la polymérisation soit achevée quelles que soient les valeurs des autres paramètres. La vitesse de polymérisation dans le cas de la polymérisation radicalaire (dans l'approximation de l'état quasi stationnaire) est donnée par l'équation 3.1 [122] :

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p}{\sqrt{k_t}}[M]\sqrt{\phi I_0 \epsilon [A]} \tag{3.1}$$

où [M] est la concentration en monomère, k_p est la constante de vitesse de la réaction de propagation, k_t est la constante de vitesse des réactions de terminaison, ϕ est l'efficacité du photoinitiateur, I_0 est l'intensité de la lumière incidente, ϵ est le coefficient d'absorption du photoinitiateur et [A] est la concentration en photo-initiateur.

Afin d'évaluer la cinétique de polymérisation dans des conditions aussi proches que possible de celles prévalant dans les cellules électro-optiques, la conversion des liaisons C=C du monomère a été suivie directement par microscopie confocale Raman. En effet, au fur et à mesure de la polymérisation, les liaisons C=C se transforment en liaisons C-C (figure 2.13). Le pic C=C est maximal à 1637 cm^{-1} [123] et son aire est proportionnelle à la concentration en C=C. L'aire du pic C=C est normalisée par celle du pic C=O (maximum à 1735 cm^{-1} [123]) qui est supposée rester constante au cours de la polymérisation. Cela nous permet de comparer la cinétique à deux concentrations de monomères : 20 % en masse et 30 % en masse. De plus, le monomère est dissous dans le toluène au lieu du mélange 8CB/5CB car le signal des aromatiques 8CB et 5CB est proche du pic C=C (figure 3.2).

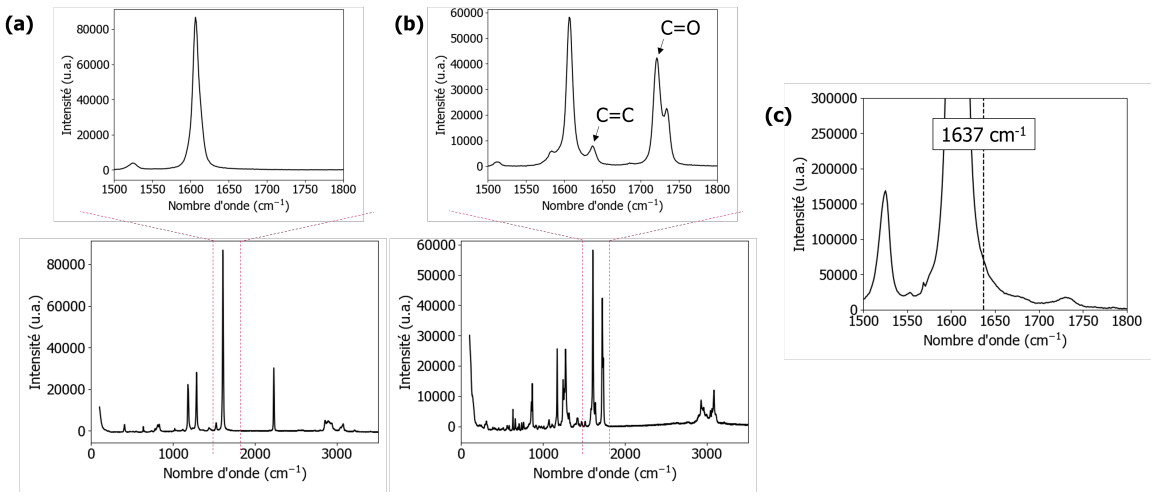


Figure 3.2 – *(a) Spectre Raman du 8CB (25°C). (b) Spectre Raman du ST03021 (25°C). (c) Spectre Raman du ST03021 dans un mélange 8CB/5CB (80 : 20), 2 wt%. Le pic à 1637 cm^{-1} se recouvre avec le pic des aromatiques du cristal liquide.*

Il a été démontré que la vitesse de polymérisation dépend de l'organisation du cristal liquide : la polymérisation est plus rapide en phase smectique qu'en phase isotrope [124, 125]. Les temps de réaction que nous mesurerons dans le toluène pourraient être légèrement surestimés, mais nous voulons simplement déterminer un ordre de grandeur du temps nécessaire pour que la réaction de polymérisation soit terminée. Les expériences de suivis cinétiques ont été réalisées avec une concentration de monomère beaucoup plus élevée que celle utilisée dans les PSLC ordinaires (20 - 30 % en masse au lieu de 1 - 5 % en masse) afin d'obtenir un signal suffisant figure 3.3.

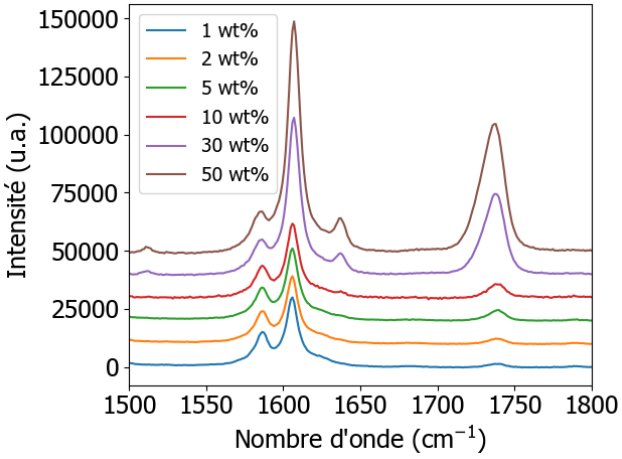


Figure 3.3 – *Effet de la concentration en STO3021 sur le pic à 1637 cm^{-1}. STo3021 dissous dans le toluène.*

La cinétique de la réaction est supposée être du premier ordre, de sorte qu'elle ne devrait pas dépendre de la concentration en monomère. Le mélange toluène/monomère a été inséré dans des capillaires plats en verre de 50 μm d'épaisseur qui ont ensuite été scellés pour éviter l'inhibition de la réaction par l'oxygène de l'air. L'épaisseur des capillaires a été choisie suffisamment fine pour que l'absorption des UV soit la même dans toute l'épaisseur de l'échantillon [126].

Le rapport d'aires des pics en fonction du temps d'exposition est ajusté par une exponentielle dérivée de l'équation 3.2 :

$$y(t) = y_0 e^{-t/B} \tag{3.2}$$

où y_0 est proportionnel au rapport initial $n_{C=C}/n_{C=O}$, y(t) est proportionnel au rapport $n_{C=C}/n_{C=O}$ à chaque instant t et $B = 1/\frac{k_p}{\sqrt{k_t}}\sqrt{\phi I_0 \epsilon [A]}$. Nous ne pouvons pas déduire les constantes de vitesse k_p et k_t de cet ajustement, mais le demi-temps de réaction peut être calculé : $t_{1/2} = ln(2) \times B$. Il ne dépend pas de la concentration en monomère du fait de l'hypothèse d'une réaction du premier ordre. Comme le montre la figure 3.4, le temps de réaction est d'environ 39 s pour 30 % en masse de monomères et d'environ 36 s pour 20 % en masse de monomères. Le temps de réaction ne semble effectivement pas dépendre de la concentration en monomères, ce qui confirme l'hypothèse d'une réaction du premier ordre.

D'habitude, pour la photopolymérisation des acrylates, le taux de conversion maximal est atteint en quelques secondes [127] ou minutes [122], mais ici le monomère est extrêmement dilué (2 wt%) par rapport aux études de polymérisation classiques où le monomère n'est pas dissous dans un solvant. Dans le cas des PSLCs, il est donc difficile de suivre directement la concentration en monomère et le taux de conversion (évolution de la concentration en liaisons C=C) car le monomère est extrêmement dilué (entre 1 wt% et 10 wt%). Par conséquent, des techniques indirectes ont été développées. Gu et al. [113] ont utilisé in situ la diffusion dynamique de la lumière résolue dans le temps sur un PSLC et ont conclu que la réaction était terminée 20 minutes après une irradiation UV de 10 minutes. Ils ont ajusté leurs données avec une décroissance exponentielle, compatible avec une réaction du premier ordre, et ont trouvé une constante de vitesse de 0,1 min^{-1}. Guymon et al. [125] ont étudié la polymérisation

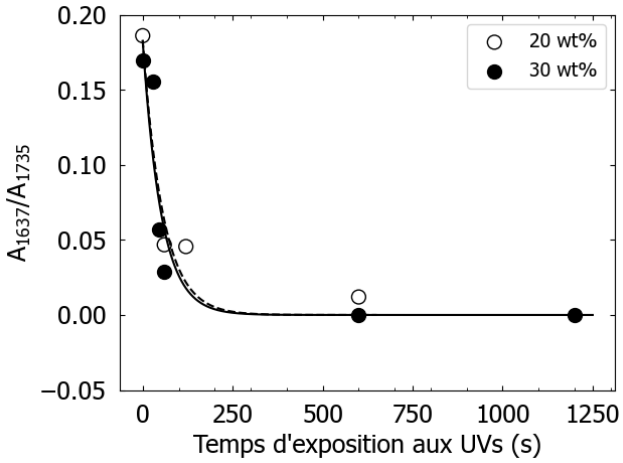


Figure 3.4 – *Cinétique de polymérisation du ST03021 dans le toluène à deux concentrations (20 % en masse et 30 % en masse) suivie par spectroscopie Raman. Tracé du rapport de l'aire du pic à 1637 cm^{-1} (C=C) à celle du pic à 1735 cm^{-1} (C=O) en fonction du temps d'exposition aux UV. Lignes : ajustements des données par une décroissance exponentielle ($y(t) = y_0.exp(-t/B)$). La ligne pointillée est l'ajustement pour 20 wt% de monomère et la ligne solide est l'ajustement pour 30 wt% de monomère. Pour 20 % en masse, B=56 s et pour 30 % en masse, B=52 s.*

d'un PSLC par calorimétrie différentielle à balayage et ont constaté que la polymérisation était achevée en 100 secondes environ. Wall et al. [128] ont étudié la polymérisation du PSLC (E7/monomère : 97/3 en masse) par FTIR et ont conclu que la réaction était terminée en moins de 10 minutes. Nos résultats sont donc en accord avec la littérature.

Pour s'assurer que la réaction soit bien terminée quelles que soient les valeurs de la fraction massique du photoinitiateur ou de la puissance UV, nous avons décidé de fixer le temps de polymérisation à 10 minutes pour les expériences décrites ci-dessous.

3.4 . Influence de la puissance UV

L'effet de la puissance UV a d'abord été étudié. Pour cela, la concentration en monomère a été fixée à 2 % en masse par rapport à la masse de cristaux liquides et la concentration de photo-initiateur à 2 % en masse par rapport à la masse de monomère. Ces valeurs sont standard selon la littérature [77].

3.4.1 . Microscopie optique

La façon la plus directe, bien que qualitative, de vérifier que la réaction de polymérisation a bien été initiée est d'examiner la texture de l'échantillon à température ambiante (dans la phase nématique, après la réaction). En effet, la persistance des coniques focales de la phase smectique A dans la phase nématique est un signe que la polymérisation a bien eu lieu (figure 3.5). En dessous d'un seuil d'intensité de lumière UV (entre 0,35 mW/cm^2 et 2,3 mW/cm^2), les domaines à coniques focales ne sont pas observés et la texture nématique reste exactement la même qu'avant la polymérisation. Au-dessus de ce seuil, les défauts de la phase smectique A sont figés dans la phase nématique et aucune évolution significative n'a été observée avec la variation de l'intensité lumineuse UV sur deux décades.

Les échantillons ont été examinés par microscopie optique 1 an après leur fabrication (figure 3.6). Les textures sont toujours aussi bien conservées et il n'y a pas de différence notable ente les textures au-delà du seuil mentionné ci-dessus.

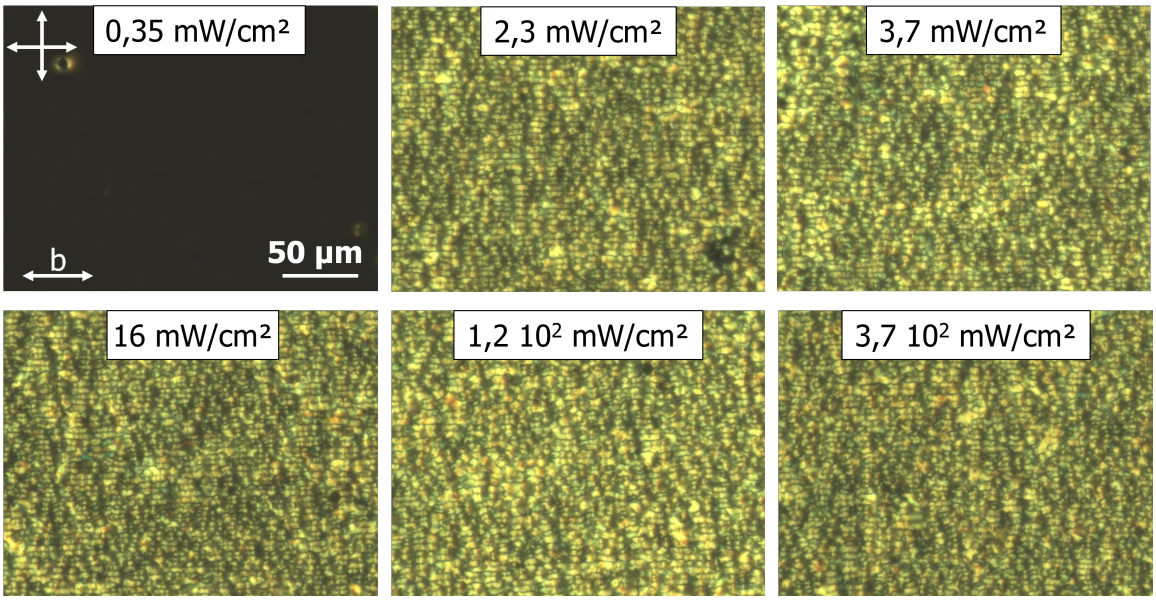


Figure 3.5 – *Images de microscopie optique entre polariseur et analyseur croisés d'échantillons polymérisés en phase smectique A à différentes puissances UV. Les échantillons sont observés* ***juste après*** *polymérisation en phase nématique (25°C).*

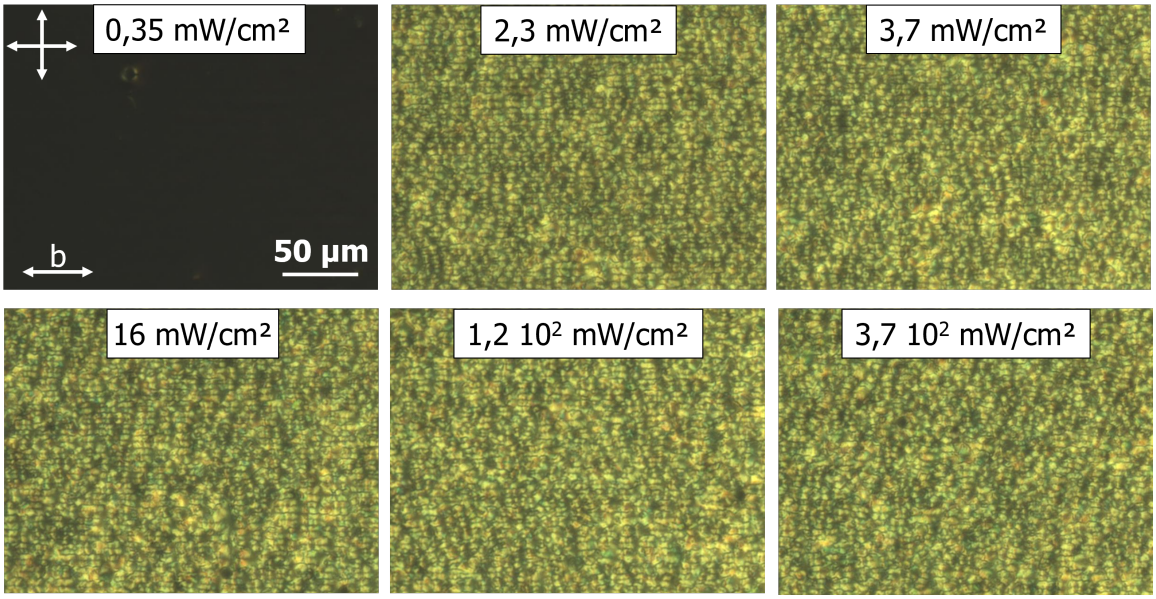


Figure 3.6 – *Images de microscopie optique des échantillons de la série 1 (variation de la puissance UV)* ***1 an après*** *la fabrication des échantillons, phase nématique (25°C).*

A notre connaissance, la littérature ne mentionne pas de seuil de puissance UV pour la réaction de polymérisation dans la gamme étudiée (de 0,01 mW/cm^2 [110] à 4 W/cm^2 [116]). Par ailleurs, la valeur du seuil de puissance UV que nous avons observée pourrait dépendre de plusieurs paramètres expérimentaux, tels que l'efficacité de la dissociation du photo-initiateur, la correspondance entre les spectres du photo-initiateur et de la lampe UV, et le temps d'exposition.

3.4.2 . Propriétés électro-optiques

Étant donné que des mesures plus quantitatives sont nécessaires pour détecter une éventuelle différence entre les échantillons de la série 1 (variation de l'intensité de la lumière UV), leurs propriétés électro-optiques ont été étudiées. Les mesures du "Haze" dans l'état diffusant et l'état transparent (0 V et 40 V) en fonction de la puissance UV (figure 3.7) confirment l'existence d'un seuil. Au-dessus de

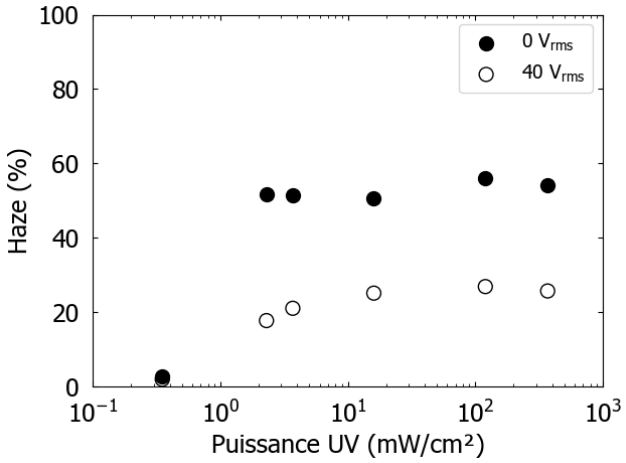


Figure 3.7 – *Mesures de Haze à 0 V_{RMS} et à 40 V_{RMS} en fonction de la puissance UV utilisée lors de la polymérisation. Mesures à 25°C, les échantillons sont en phase nématique.*

ce seuil, en accord avec les observations par microscopie optique, il n'y a pas de différences entre les échantillons dans l'état diffusant (0 V). Ceci suggère simplement qu'au-delà du seuil, la puissance UV est suffisamment élevée pour initier la polymérisation, ce qui préserve les défauts smectiques.

Toutefois, dans l'état transparent (40 V), une légère augmentation du Haze est observée à mesure que la puissance UV augmente. Cela pourrait être dû à une évolution de la morphologie du réseau polymère en fonction de la puissance UV.

L'évolution du temps de relaxation en système en fonction de la puissance UV a également été caractérisée. Pour cela, le montage électro-optique présenté en figure 2.32 dans le chapitre matériel et méthodes est utilisé.

A priori, les mesures de temps de relaxation ne renseignent pas directement sur la dynamique du Haze. En effet, le montage électro-optique développé permet de déduire un temps de relaxation de la texture cristal liquide à partir de variations d'intensité de l'image de microscopie optique. La question est de savoir si les niveaux d'intensité mesurées ont un sens vis-à-vis des propriétés optiques des échantillons et donc si les temps de réponse mesurés par ce montage peuvent être assimilés aux temps de caractéristiques de variations de Haze. Pour s'approcher le plus possible des conditions de mesures de flou, l'échantillon est observé sans polariseur, uniquement avec un analyseur parallèle à l'axe de brossage. Dans ces conditions, les variations d'intensité lumineuse détectées avec le photomultiplicateur sur le microscope ne sont pas dues à la biréfringence mais à la diffusion de la lumière. Si l'échantillon diffuse beaucoup la lumière, une partie importante de la lumière incidente n'est pas collectée dans l'objectif et donc par le photomultiplicateur. La figure 3.8.a montre l'effet de la tension du pulse appliqué sur l'amplitude du signal collecté par le photomultiplicateur. Plus la tension appliquée augmente, plus l'amplitude du signal du photomultiplicateur augmente, donc plus il y a de lumière collectée par l'objectif et moins l'échantillon diffuse. Ces mesures s'accordent qualitativement avec les mesures de Haze. L'évolution de l'amplitude du signal du photomultiplicateur avec la tension appliquée a été comparée à l'évolution du Haze (figure 3.8.b) : la même tendance est observée. Les mesures de Haze et celles du montage électro-optique sont donc reliées de façon semi-quantitative et les mesures de temps de relaxation peuvent être considérées avec confiance. Ces mesures décrivent bien l'évolution du Haze au cours du temps.

Il convient de noter que, dans la plupart des cas, les courbes électro-optiques présentent deux temps de relaxation différents (figure 3.9). Nous n'avons pris en compte que le plus court et avons ajusté la partie correspondante de la courbe avec une seule décroissance exponentielle. Ce phénomène a déjà été signalé une fois dans la littérature en utilisant une méthode de caractérisation différente [121].

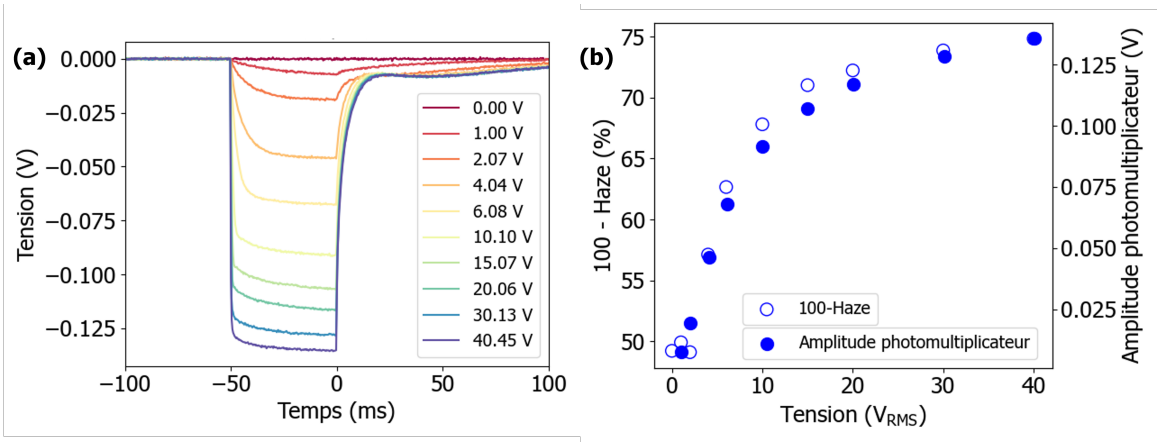


Figure 3.8 – *(a) Réponse électro-optique d'un échantillon polymérisé (8CB/5CB (80 : 20), ST03021 (2 % en masse), DMPA (2 % en masse par rapport au monomère). Lorsque la tension du pulse sinusoïdal appliqué augmente, l'amplitude du signal du photomultiplicateur augmente. Cela traduit un meilleur alignement du cristal liquide par le champ électrique. (b) Corrélation entre les mesures de Haze et les variations d'amplitudes du PM observées avec le montage électro-optique.*

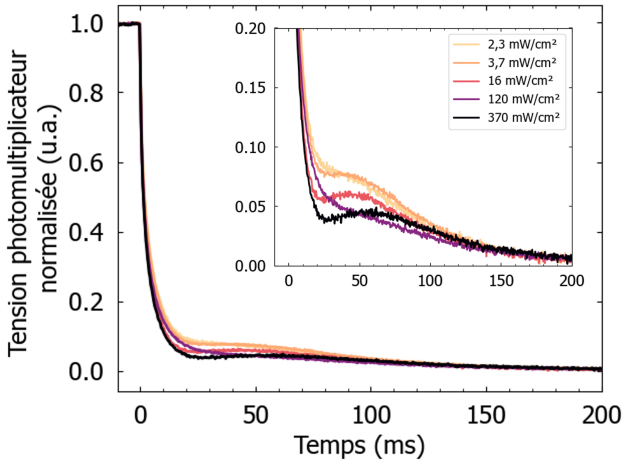


Figure 3.9 – *Mesure du temps de relaxation après application d'un pulse de tension de 50 ms (40 V_{RMS}) pour les échantillons de la série 1 (variation de la puissance UV). Deux temps caractéristiques de relaxation sont visibles pour presque tous les échantillons, mais seul le premier (et le plus rapide) est discuté dans cette thèse.*

Les mesures de temps de relaxation (τ_{off}) effectuées avec le montage décrit ci-dessus montrent que le phénomène de puissance UV seuil est également observable. Ce temps de relaxation électro-optique passe d'environ 8 ms à environ 2 ms lorsque l'intensité de la lumière UV passe de 0,35 à 1,35 mW/cm^2 (figure 3.10). Nous avons vérifié que cela est bien dû au réseau polymère et non à un changement de texture (domaines nématiques distordus ou coniques focales). Pour cela, deux échantillons de contrôle ont été préparés : une cellule avec ancrage hybride d'un mélange 8CB/5CB (80 : 20) (phase nématique à température ambiante) et une cellule avec ancrage hybride d'un mélange 8CB/5CB (80 : 20) polymérisé en phase nématique (pas de coniques focales, même texture que l'échantillon sans polymère). Le temps de relaxation du cristal liquide sans polymère est de 5,90 ms et celui de l'échantillon polymérisé est de 2,55 ms. Cela confirme bien qu'à texture similaire, la présence d'un réseau polymère diminue drastiquement le temps de relaxation.

Un examen plus approfondi de la variation du temps de relaxation en fonction de la puissance UV révèle la même tendance que celle du Haze à 40 V, et une corrélation linéaire est trouvée entre ces deux quantités (figure 3.11), ce qui conduit à deux conclusions. Premièrement, la faible augmentation

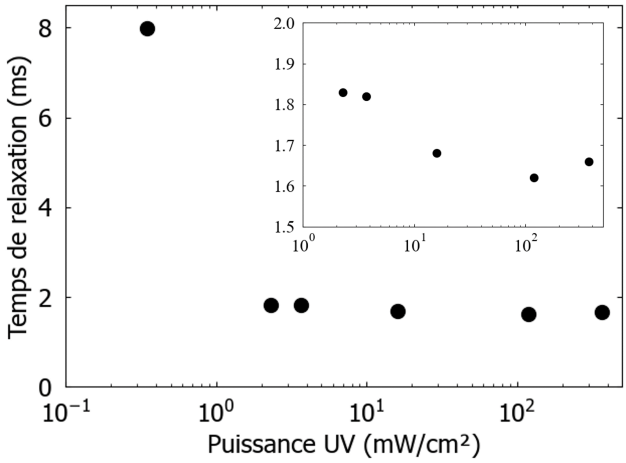


Figure 3.10 – *Évolution du temps de relaxation en fonction de la puissance UV utilisée pendant la polymérisation. Le temps de relaxation est mesurée avec le montage électro-optique de la section 2.5.7 en appliquant un pulse de signal sinusoïdal (40 V_{RMS}, 10 kHz, 50 ms).*

du Haze sous 40 V (figure 3.7) et la faible diminution du temps de relaxation (figure 3.10), observées au-dessus du seuil de puissance UV, sont effectivement significatives, car deux techniques de mesure indépendantes montrent la même tendance. Deuxièmement, lorsque la puissance UV est réduite, le temps de relaxation augmente et le Haze à 40 V diminue, ce qui indique que la zone de contact entre les fibres de polymère et le cristal liquide diminue. Ainsi, l'effet d'ancrage du polymère sur le cristal liquide devient plus faible, de sorte que ce dernier s'aligne plus facilement le long du champ électrique (faible Haze à haute tension) et que son temps de relaxation augmente.

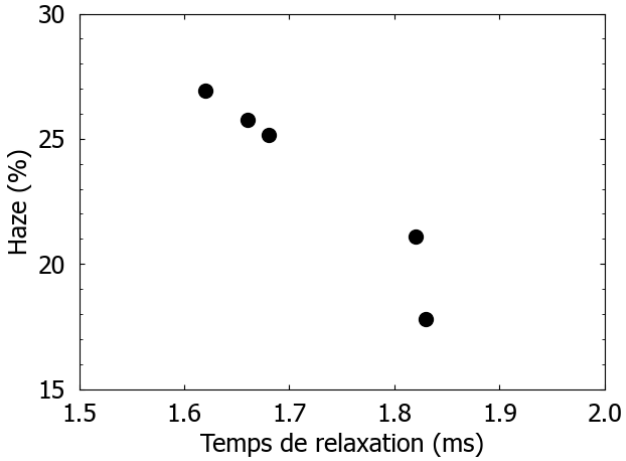


Figure 3.11 – *Haze à 40 V_{RMS} en fonction du temps de relaxation (pulse de 40 V_{RMS}) pour les échantillons de la série 1 (variation de la puissance UV).*

La diminution de la surface de contact entre les brins de polymère et le cristal liquide avec la diminution de la puissance UV pourrait être due à deux choses. Premièrement, la vitesse de polymérisation augmente avec la puissance des UV [127] ; par conséquent, si le temps d'exposition aux UV est trop court, la réaction risque de ne pas s'achever pour une faible intensité de lumière UV et le réseau de polymères sera donc moins dense. Cependant, le temps d'exposition aux UV a été soigneusement choisi pour s'assurer que la réaction soit terminée même pour une faible intensité de lumière UV, et cela est confirmé par les températures de transition SmA-N (figure 3.12). Cette hypothèse peut donc être éliminée.

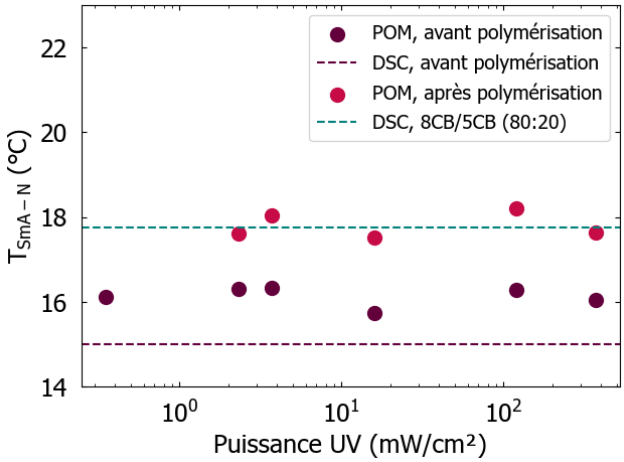


Figure 3.12 – *Évolution de la température de transition de phase SmA-N avant et après polymérisation en fonction de la puissance UV (série 1). Deux méthodes ont été utilisées : la DSC et l'évolution de la texture observée au microscope optique entre polariseur et analyseur croisés (POM). Après polymérisation, T_{SmA-N} reste presque égale à celle du cristal liquide sans polymère. Par ailleurs, la température de transition SmA-N après polymérisation ne dépend pas de la puissance UV. Ces deux observations suggèrent que la polymérisation est complète pour tous les échantillons de la série 1 (sauf celui à 0,35 mW/m²).*

Deuxièmement, la morphologie du réseau polymère pourrait changer à mesure que la puissance UV augmente : à une puissance UV élevée, de nombreux radicaux sont générés simultanément au début de la réaction, de sorte que le réseau polymère se compose de nombreuses chaînes de polymères courtes. Il a été démontré pour la polymérisation des acrylates que la masse molaire en masse diminue et que la polydispersité augmente avec la puissance UV [129]. La structure de notre réseau polymère est différente car elle est organisée par la matrice de cristaux liquides. Nous pourrions imaginer qu'à mesure que la puissance UV augmente, les fibres de polymère deviennent plus courtes et plus ramifiées et donc plus nombreuses, ce qui augmenterait la zone de contact entre le cristal liquide et le polymère. L'évolution du diamètre des fibres pourrait également expliquer les tendances observées ci-dessus. L'analyse de la microstructure pourrait donc aider à éclaircir cette question.

3.4.3 . Morphologie du réseau polymère

Une étude AFM de dépôts de cristal liquide polymérisés qui reproduisent fidèlement les systèmes en cellule (voir section expérimentale) fournit des indices pour mieux comprendre les figures 3.7, 3.10 et 3.11. La figure 3.13 montre le profil de hauteur du réseau polymère (après lavage du cristal liquide) de deux échantillons ne différant que par la puissance UV appliquée au moment de la polymérisation (16,5 mW/cm^2 pour la figure 3.13.a contre 366 mW/cm^2 pour la figure 3.13.b).

Des études antérieures permettent de mieux comprendre ces images. Tout d'abord, les fibres de polymère observées suivent probablement le directeur tel qu'il était au moment de la polymérisation [77, 130]. Ces fibres ne sont observées qu'avec des monomères appropriés [79, 84] et la morphologie du réseau polymère est souvent interprétée par un processus de séparation de phases et la compétition entre la vitesse de réaction de polymérisation et la vitesse de diffusion [80]. Il a été démontré que lorsque la polymérisation a lieu dans la phase SmA, les fibres de polymère s'orientent perpendiculairement aux couches smectiques [84]. Ces images AFM fournissent donc une représentation du champ du directeur dans un domaine à coniques focales. Les lignes singulières sont particulièrement bien visibles sur les bords de chaque défaut, qui est le lieu où deux orientations de fibres se rencontrent. À notre connaissance, ce type d'images de coniques focales polymérisées n'a été observé qu'une seule fois : dans la phase nématique twist-bend [131] et avec moins de détails. Cette approche constitue donc un nouvel outil pour étudier la structure des coniques focales

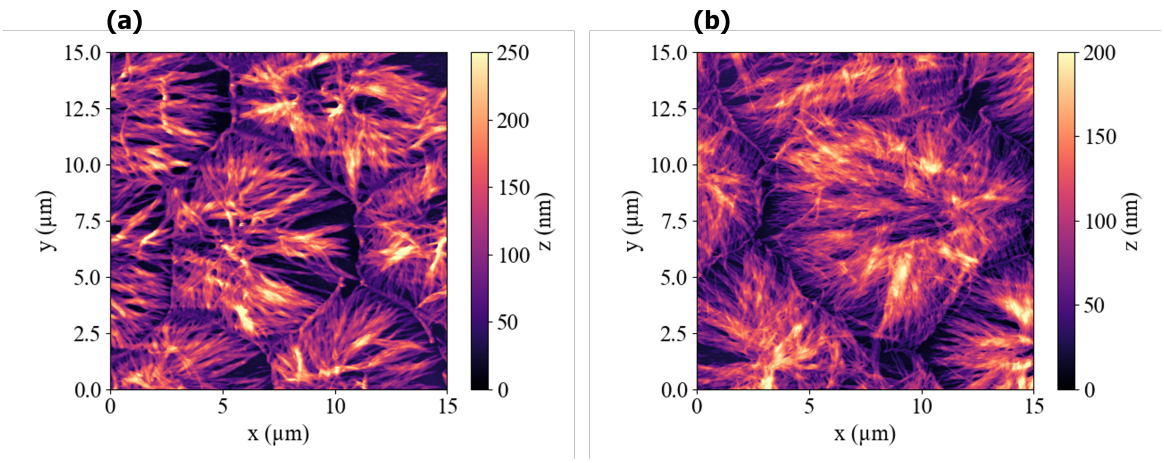


Figure 3.13 – *Topographie des dépôts de cristal liquide polymérisés observés par AFM après lavage du cristal liquide. La puissance UV appliquée au moment de la polymérisation est de 16,5 mW/cm^2 en (a) et de 366 mW/cm^2 en (b). Dans les deux cas, les mélanges réactifs contenaient 2 % en masse de monomère et 2 % en masse de photoinitiateur par rapport à la masse de monomère.*

Bien que ces deux images (figure 3.13) soient au premier abord similaires, le réseau polymère semble être plus ramifié dans le cas de l'échantillon exposé à la plus forte puissance UV. Ma et al. [132] ont également observé qu'en augmentant la puissance UV, le polymère devenait plus ramifié et le diamètre des fibres diminuait. Cette tendance a aussi été observée par Fung et al. [130]. Dans nos échantillons, nous n'avons pas pu observer de variation significative du diamètre des fibres (mesurés par coupes dans l'image AFM), bien que le réseau de polymères soit clairement plus ramifié pour une puissance UV plus élevée. Cela suggère que la tendance observée dans la figure 3.11 est probablement due à un changement de morphologie, en accord avec la littérature : Ma et al. [131] ont observé que le seuil de Fréedericksz augmentait avec l'intensité de la lumière UV et ils attribuent cet effet à l'augmentation du diamètre des fibres. Inversement, Dierking et al. [121] ont étudié l'impact de la puissance UV sur les propriétés électro-optiques de cholestériques polymérisés et ont observé une légère diminution de la tension de seuil avec l'augmentation de l'intensité de la lumière. Ils ont également observé une légère diminution du temps de relaxation lorsque la puissance UV passait de 0,01 mW/cm^2 à 0,1 mW/cm^2, puis une forte augmentation du temps de décroissance lorsque l'intensité lumineuse passait à 10 mW/cm^2. Dans ce qui suit, l'intensité de la lumière UV a été fixée à 16,5 mW/cm^2.

3.5 . Influence de la concentration en monomères

L'influence de la concentration en monomère (série 2) a ensuite été étudiée, en gardant le ratio photoinitiateur/monomère constant ($m_{DMPA}/(m_{DMPA} + m_{ST03021})$ = 2 wt%). La fraction massique de monomère a été variée entre 0,1 wt% et 15 wt% mais au-delà de 5 wt%, il n'est plus possible de solubiliser tout le monomère dans le cristal liquide : certains cristaux de monomère ne se sont pas dissous même en chauffant le mélange en phase isotrope. Lorsque la cellule a été remplie par capillarité, ces cristaux non dissous étaient trop gros pour rentrer dans la cellule. Néanmoins, la cellule semblait homogène : aucune séparation de phase n'a été observée avant ou après la polymérisation. Cette limite de solubilité est en accord avec la littérature [118]. Les températures de transition SmA-N ont été mesurées par microscopie optique et calorimétrie différentielle à balayage avant et après la polymérisation (figure 3.14). Avant la polymérisation, la température de transition SmA-N diminue à mesure que la fraction massique du monomère augmente. Après la polymérisation, la température

de transition SmA-N ne dépend plus de la fraction massique de monomère et reste presque égale à celle du cristal liquide sans polymère. Ces deux observations suggèrent que la polymérisation est effectivement terminée pour tous les échantillons de la série 2.

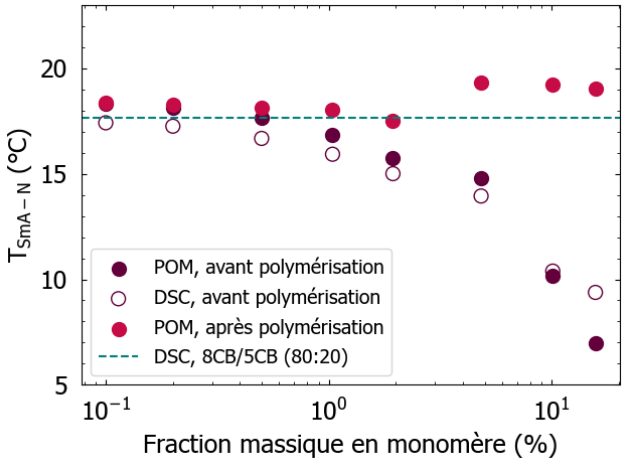


Figure 3.14 – *Évolution de la température de transition de phase SmA-N en fonction de la fraction massique en monomère avant et après polymérisation.*

3.5.1 . Microscopie optique

Les textures optiques observées dans la phase nématique à température ambiante après polymérisation (figure 3.15) montrent qu'en dessous de 0,5 % en masse de monomère, les coniques focales observées en phase smectique ne sont pas conservées en phase nématique. A 0,5 % en masse, un état intermédiaire est obtenu : la texture n'est plus uniforme et l'empreinte partielle du réseau est visible. Au-delà de 0,5 % en masse, les défauts sont figés en phase nématique grâce au réseau polymère. Il semble donc exister un seuil de concentration en monomère de 0,5 % en masse en-dessous duquel le réseau polymère formé n'est pas assez dense pour maintenir les défauts de la phase smectique. Les échantillons n'ont pas évolué 1 an après leur fabrication (figure 3.16).

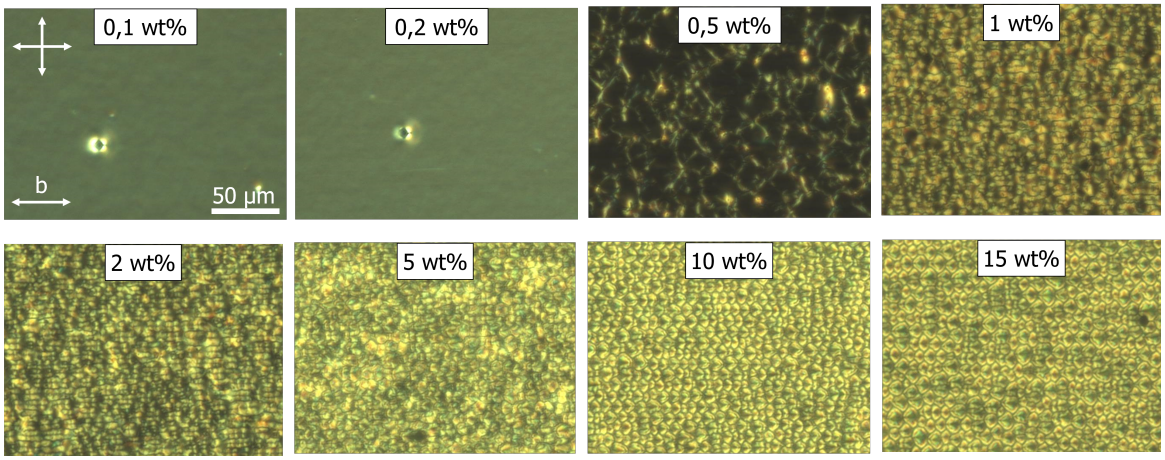


Figure 3.15 – *Images de microscopie optique, polariseur et analyseur croisés, des échantillons de la série 2 (variation de la concentration en monomère)* ***juste après*** *polymérisation. Les échantillons sont observés à 25°C, en phase nématique.*

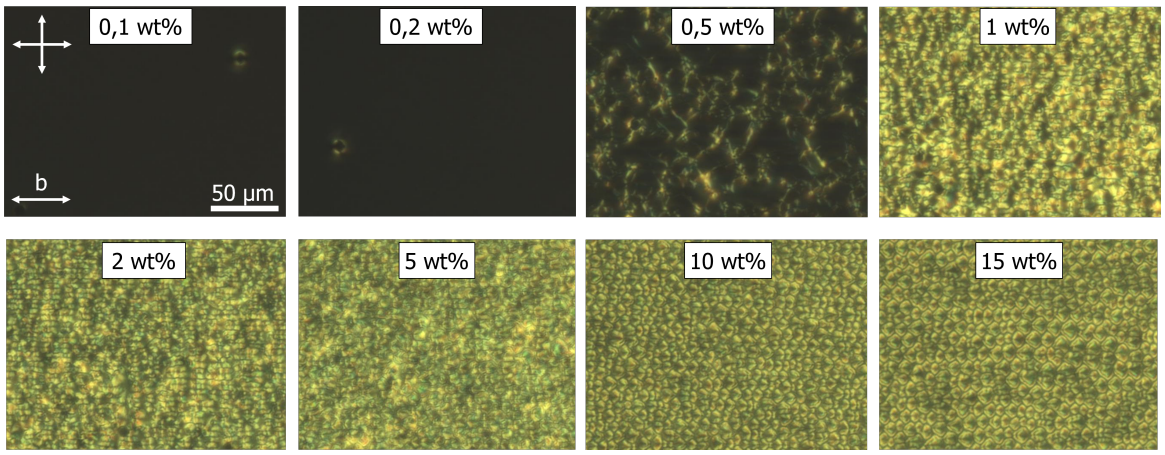


Figure 3.16 – *Images de microscopie optique des échantillons de la série 2 (variation de la fraction massique en monomères)* ***1 an après*** *la fabrication des échantillons, phase nématique (25°C).*

3.5.2 . Biréfringence résiduelle

Lorsque les échantillons sont chauffés en phase isotrope (figure 3.17.c et .d), des motifs persistent alors que l'image devrait être complètement noire entre polariseur et analyseur croisés. De la biréfringence persiste donc en phase isotrope. Elle est attribuée à l'ordre paranématique induit par les fibres de polymère sur quelques nm au voisinage des fibres (lié à la longueur de corrélation nématique) [133] : l'ancrage sur les fibres induit de l'ordre nématique dans le cristal liquide alors que ce dernier est selon la thermodynamique en phase isotrope. L'hypothèse de fibres de polymère elles-mêmes biréfringentes a été exclue par [116] : les auteurs ont préparés un PSLC puis l'ont lavé et ont introduit dans le réseau polymère un solvant non cristal liquide. Dans cette étude, ils ont mesuré une biréfringence nulle et ont attribué cela au fait que le solvant n'étant pas constitué de molécules mésogènes, il n'était pas possible d'induire un ordre paranématique.

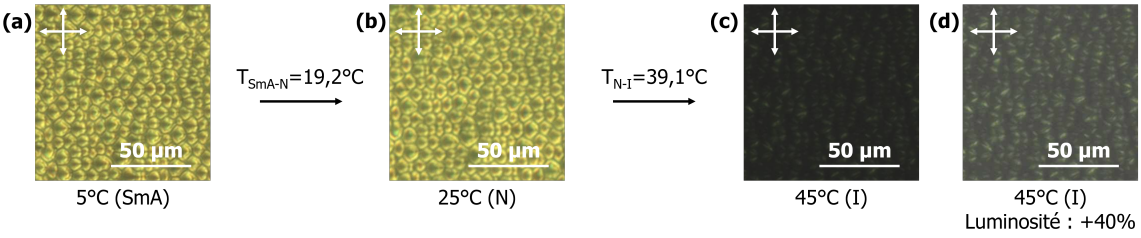


Figure 3.17 – *Évolution de la texture d'un échantillon polymérisé lorsque la température augmente. Images de microscopie optique, polariseur analyseur croisés, intensité lumineuse constante. Composition de l'échantillon : 8CB/5CB (80 : 20), monomère (10 wt%), photoinitiateur (2 wt% par rapport à la masse de monomère), polymérisation par exposition aux UV 10 minutes (16,5 mW/cm^2, 365 nm). (a) 5°C, phase smectique A, (b) 25°C, phase nématique, (c) 45°C, phase isotrope, (d) 45°C, phase isotrope, luminosité augmentée de 40% sous Powerpoint. Les défauts observés en phase smectique A sont conservés en phase nématique. En phase isotrope, l'image n'est pas parfaitement noire : de la biréfringence résiduelle persiste, probablement à cause du réseau polymère.*

Nous avons tenté de quantifier ce phénomène de biréfringence résiduelle avec un montage expérimental simple. L'échantillon est observé au microscope optique entre polariseur et analyseur croisés et chauffé à 1°C/min dans la phase isotrope. Une séquence d'images est prise. Chaque image est ensuite convertie en niveaux de gris et les pixels sont sommés. La somme obtenue est une valeur de l'intensité lumineuse globale de l'image. Nous traçons ensuite l'évolution de cette intensité en fonction de la température (figure 3.18). L'intensité lumineuse résiduelle en phase isotrope décroit à

mesure que la température augmente et tend vers une constante. Cette constante est d'autant plus élevée que la concentration en monomères est importante. Ces tendances sont similaires à celles décrites dans la littérature [116, 117, 133].

Plusieurs auteurs ont étudié le phénomène de biréfringence résiduelle en faisant des mesures de biréfringence en phase isotrope à différentes températures [116, 117, 133]. Ils ont ensuite construit des modèles pour ajuster les données expérimentales $\Delta n = f(T)$. L'ajustement des données avec les modèles permet notamment d'estimer le diamètre des fibres de polymère. Fung et al. [116] et Sergan et al. [133] s'appuient sur la théorie de Landau-De Gennes et trouvent des diamètres de l'ordre de quelques nm. Ces valeurs sont inférieures à celles mesurées par MEB d'un ordre de grandeur [15]. Les fibres observées par MEB ont probablement une structure hétérogène à plus petite échelle qui est sondée par ces mesures de biréfringence résiduelle.

Nous n'avons cependant pas réussi à ajuster nos données expérimentales avec le modèle de Sergan et al. et à tirer des informations quantitatives de ces données. Cela peut s'expliquer par la géométrie compliquée du polymère qui est distordu par les coniques focales. De plus, nous n'avons pas effectué ici une mesure directe de la biréfringence.

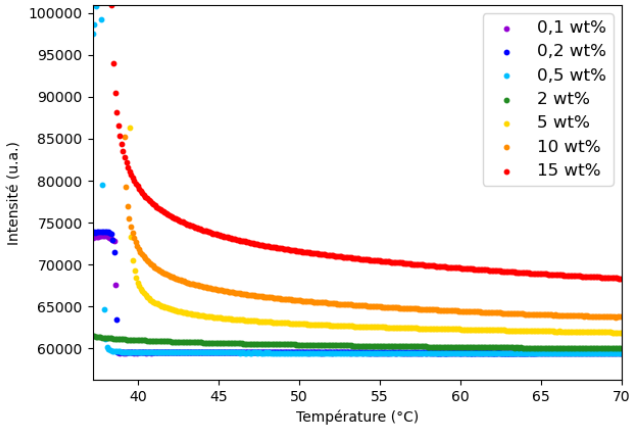


Figure 3.18 – *Évolution de la biréfringence résiduelle lorsque les échantillons de la série 2 (variation de la fraction massique en monomère) sont chauffés en phase isotrope. Pour quantifier la biréfringence résiduelle, une séquence d'images de l'échantillon observé au microscope optique entre polariseur et analyseur croisés est prise alors que la température augmente (rampe : 1°C/min). Les pixels de chaque image sont sommés pour quantifier l'intensité lumineuse de l'image.*

3.5.3 . Haze

Une évolution similaire (coniques focales de mieux en mieux maintenues à mesure que la fraction massique en monomère augmente) à celle observée pour les textures est attendue pour les mesures de Haze, à la fois à l'état diffusant (0 V) et à l'état transparent (40 V), comme le montre la figure 3.19.

À de très faibles concentrations en monomères (0,1 % en masse et 0,2 % en masse), aucune différence n'est observée entre l'état hors tension et l'état sous tension. En effet, comme il n'y a pas de coniques focales et très peu de polymère, l'état off ne diffuse pas la lumière. De plus, lorsque le champ électrique est appliqué, le cristal liquide s'aligne le long du champ, mais la transparence est déjà excellente, de sorte que le champ électrique ne l'affecte presque pas. Au-dessus du seuil de 0,5 %, le Haze des échantillons augmente avec la fraction massique en monomère, tant à 0 V qu'à 40 V.

Ce comportement peut être expliqué par l'évolution des textures avec la concentration en monomère. Lorsque celle-ci augmente, les coniques focales sont mieux conservées dans la phase nématique et diffusent donc mieux la lumière, d'où l'augmentation du Haze à 0 V. Les défauts sont probablement mieux maintenus parce que la densité du réseau polymère, et donc la surface de contact entre les fibres de polymère et le cristal liquide augmente. Cela induit une augmentation de la force d'ancrage du polymère, ce qui rend l'alignement du cristal liquide le long du champ électrique de plus

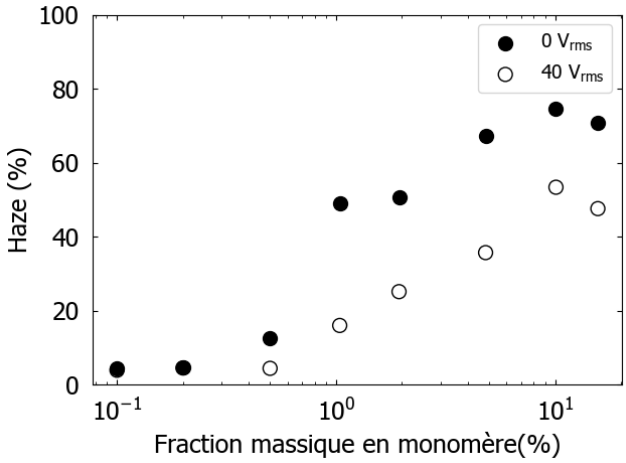


Figure 3.19 – *Évolution du Haze en fonction de la fraction massique en monomère (série 2) dans l'état diffusant (0 V_{RMS}) et dans l'état transparent (40 V_{RMS}. Mesures à 25°C, phase nématique.*

en plus difficile [15, 134]. Même à des tensions élevées, il reste des régions où le directeur est distordu qui diffusent la lumière, ce qui explique pourquoi le Haze à 40 V augmente avec la concentration en monomère.

Une deuxième hypothèse est envisageable pour expliquer ce comportement. Elle est fondée sur le contraste d'indice de réfraction entre le cristal liquide et le monomère. Les indices optiques de cristaux liquides et du polymère, tirés de la littérature, sont indiqués dans le tableau 3.1. Étant donné qu'il existe une légère différence d'indice de réfraction entre le cristal liquide et le polymère, ce-dernier pourrait contribuer à la diffusion de la lumière, laquelle augmenterait ainsi avec la quantité de polymère. Cependant, la différence d'indice étant très faible, elle est négligée ici et cette hypothèse est écartée.

	8CB (25°C) [23]	5CB (25°C) [23]	ST03021, phase nématique (40°C) [135]	ST03021, polymérisé en phase nématique (25°C) [135]
n_e	1,68	1,71	1,66	polymérisation à 40°C : 1,67 polymérisation à 103°C : 1,65
n_o	1,51	1,53	1,50	polymérisation à 40°C : 1,53 polymérisation à 103°C : 1,54

Table 3.1 – *Indices de réfraction des différents composés utilisés.*

3.5.4 . Temps de réponse du système et modélisation

Comme le montre la figure 3.20, le temps de relaxation électro-optique diminue avec l'augmentation de la fraction massique en monomère au-delà du seuil de 0,5 %. Les mêmes tendances ont été observées avec des systèmes similaires [14, 118, 136].

L'évolution temporelle typique de l'intensité lumineuse lorsque le champ électrique est coupé est illustrée en figure 3.21. Au début, l'intensité diminue rapidement, en suivant une loi approximativement exponentielle (figure 3.21, zone I). Cette partie de la décroissance est qualitativement similaire au comportement habituel d'une cellule nématique, mais est significativement plus rapide. En effet,

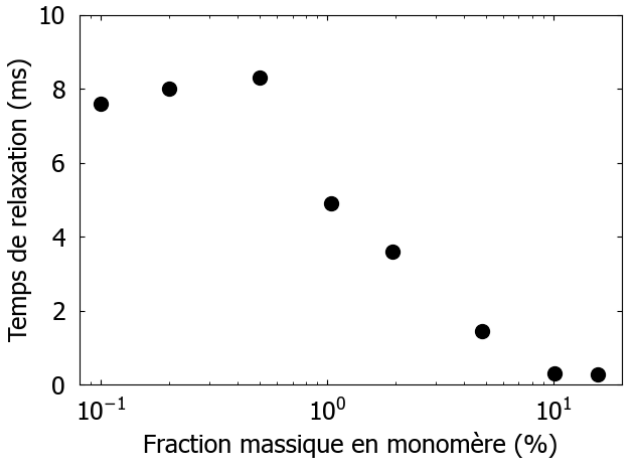


Figure 3.20 – *Évolution du temps de relaxation en fonction de la fraction massique en monomère (série 2). Mesures à 25°C (phase nématique) après application d'un pulse de signal sinusoïdal (100 kHz, 50 ms, 40 V_{RMS}).*

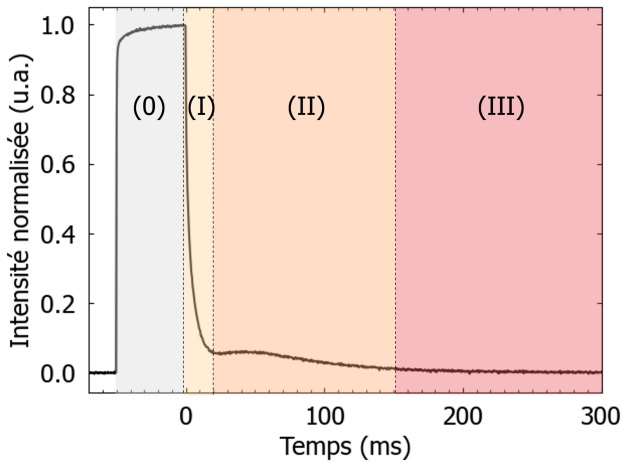


Figure 3.21 – *Évolution temporelle typique de l'intensité lumineuse transmise à travers une cellule hybride (montage électro-optique). Une impulsion de 40 V_{RMS} est appliquée entre 50 ms et 0 ms (région 0). Une fois le champ coupé, l'intensité diminue d'abord très rapidement suivant une décroissance exponentielle (région I) puis remonte légèrement pour redescendre lentement (région II). L'état final est atteint environ 150 ms après que le champ électrique ait été coupé (région III). Composition de l'échantillon : 8CB/5CB (80 :20), monomère (2 % en masse), photoinitiateur (2 % en masse), puissance UV : 16,5 mW/cm^2.*

le temps de relaxation dépend des longueurs caractéristiques ξ_n, des modes de distorsion excités pendant l'application du champ. Dans une cellule d'épaisseur d avec un ancrage fort sur les surfaces limites, $\xi_n = d/[\pi(2n+1)]$ avec n = 0,1,2,... et les temps de relaxation correspondants sont $\tau_n = \gamma_1 \xi_n^2 / K$, où γ_1 est la viscosité rotationnelle du nématique et K est la constante d'élasticité pertinente. En raison de la diminution rapide de τ_n avec le nombre de modes n, la courbe de décroissance se termine par un régime mono-exponentiel, $exp(-t/\tau_0)$, avec $\tau_0 = \gamma_1 d^2/(\pi^2 K)$. Le temps de décroissance beaucoup plus rapide, τ , des cellules polymérisées révèle donc que la longueur correspondante ξ est beaucoup plus petite, à cause de l'ancrage du nématique sur les fibres polymères adjacentes plutôt que sur les surfaces beaucoup plus éloignées de la cellule. Après la partie exponentielle habituelle, la courbe de décroissance présente un plateau ou une petite bosse, qui n'est pas présente pour la cellule non polymérisée (figure3.21 zone II). La faible intensité et le temps de relaxation beaucoup plus long de ce

signal indiquent qu'il serait lié à la relaxation du réseau de fibres de polymères sur une plus grande échelle. En effet, du fait de l'ancrage du nématique sur les fibres, le couple électrique est transmis au réseau de polymère et le déforme dans une certaine mesure.

Ici, nous nous concentrons uniquement sur la réponse rapide du nématique lui-même. Ce type de réponse a été analysé théoriquement pour des cellules stabilisées par des polymères avec un alignement planaire et donc avec une géométrie beaucoup plus simple. La spécificité de la réponse de relaxation pour une cellule stabilisée par des polymères est due au fait que le nématique est ancré sur les fibres polymères voisines plutôt que sur les surfaces de la cellule, c'est-à-dire que l'ancrage est « distribué » dans l'ensemble de la cellule. Deux approximations différentes ont été proposées pour décrire cet ancrage, soit sur des surfaces virtuelles de polymère empilées dans la cellule [137], soit sur les faces d'une cellule unitaire rectangulaire formée par les fibres de polymère [118]. Dans les deux cas, la cellule subit une transition de Fréedericksz avec un seuil beaucoup plus grand et un temps de réponse plus rapide que dans une cellule nématique habituelle sans stabilisation par un polymère. Dans notre cas, cependant, la géométrie de la cellule est beaucoup plus complexe, car les fibres et le nématique lui-même ne sont pas alignés de façon planaire (sans champ), mais sont organisés en structures de type coniques focales. Dans toute la cellule, l'orientation du directeur local varie et est, en général, inclinée à un angle arbitraire par rapport au champ. En raison de cette inclinaison, il n'y a pas de transition de Fréedericksz stricto-sensu dans les « cellules unitaires », mais un réalignement continu du directeur nématique, même à des champs beaucoup plus faibles que le seuil de Fréedericksz (figure 3.22, figure 3.8). De plus, la relation entre le temps de relaxation de la « cellule unitaire » et le temps de relaxation optique mesuré expérimentalement τ_{opt} est beaucoup plus complexe dans notre cas : au lieu de la relation simple $\tau_{opt} = \tau_0/2$ pour des cellules avec ancrage planaire parallèle, dans notre géométrie τ_{opt}/τ_0 est une fonction de l'angle d'inclinaison local des fibres, θ_0, par rapport à la direction d'application du champ électrique, tel que schématisé dans la figure 3.23.

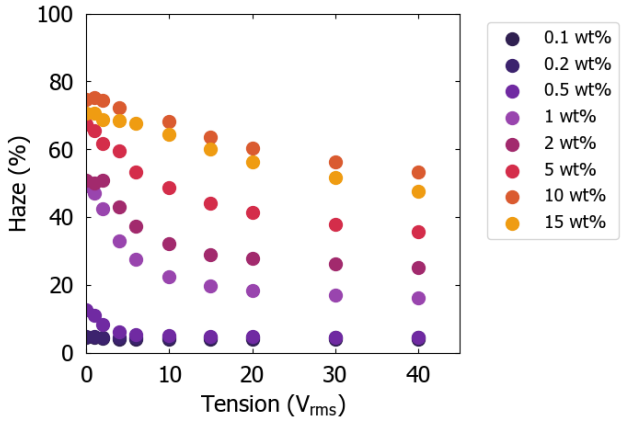


Figure 3.22 – *Évolution du Haze en fonction de la tension pour différentes concentrations en monomère. Aucun effet seuil n'est observé. Plus la concentration en monomère augmente, plus le Haze diminue lentement lorsqu'on augmente la tension. On considère qu'à 40 V_{RMS} le maximum de l'état transparent est atteint.*

Pour décrire qualitativement le comportement en relaxation de notre cellule stabilisée par des polymères, nous considérons une petite région dans laquelle les fibres de rayon r_0 sont inclinées d'un angle θ_0 par rapport au champ appliqué E//z, la normale à la cellule. Nous supposons que les fibres sont approximativement uniformément réparties dans la cellule, avec une séparation moyenne de $2R_0$ (voir figure 3.23.a). En comparant les volumes des régions polymères et nématiques, nous obtenons $r_0/R_0 = \sqrt{c}$, où c est la fraction volumique du polymère ($c = (\frac{4}{3}\pi r_0^2)/(\frac{4}{3}\pi R_0^2)$). Comme la densité du polymère et du cristal liquide sont proches de 1, la fraction massique de monomère c_m est supposée rester très proche de c. Dans la suite de ce texte, ces deux quantités seront considérées comme égales. Comme « cellule unitaire », nous considérons une région cylindrique autour de chaque

fibre, avec $r_0 < r < R_0$. Sans champ, le nématique est orienté parallèlement à la fibre en raison de son ancrage à la surface de la fibre (pour simplifier, nous supposons que l'ancrage est extrêmement fort). Sous champ, le directeur nématique tourne d'un certain angle $\delta = \delta(r)$. Les conditions aux limites pour $\delta(r)$ sont $\delta(r_0) = 0$ (le cristal liquide au contact de la fibre ne subit pas l'effet du champ car force d'ancrage très forte) et $d\delta/dr = 0$ pour r=R_0 (déviation maximum car c'est là que le cristal liquide sent le moins la force d'ancrage), voir figure 3.23.b. Par conséquent, $\delta(r)$ peut être développé en série de Fourier avec un terme générique $\sin(\frac{2m+1}{2}\frac{\pi r}{R_0})$, m = 0,1,2,... Le temps de relaxation du m-ième terme est donné par $\tau_m = \gamma_1 \xi_m^2 / K$, où $\xi_m = 2R_0/[\pi(2m+1)]$ est la longueur caractéristique du mode de relaxation correspondant. Comme dans le cas de la cellule planaire, la dernière partie de la fonction de décroissance relaxe en $exp(-t/\tau_0)$, où $\tau_0 = \frac{4\gamma_1 R_0^2}{\pi^2 K} = \frac{4\gamma_1 r_0^2}{\pi^2 cK}$ est le temps caractéristique du mode de relaxation le plus lent. Comme τ_0 est indépendant de l'orientation de la « cellule unitaire », il s'agit également du temps de décroissance de la cellule stabilisée par le polymère après calcul de la moyenne sur toutes les orientations des fibres. Le temps de relaxation optique correspondant sera du même ordre de grandeur, $\tau_{opt} = \tau_0/a$, où $1 < a < 2$ est un coefficient numérique dépendant de l'inclinaison moyenne des fibres dans la cellule.

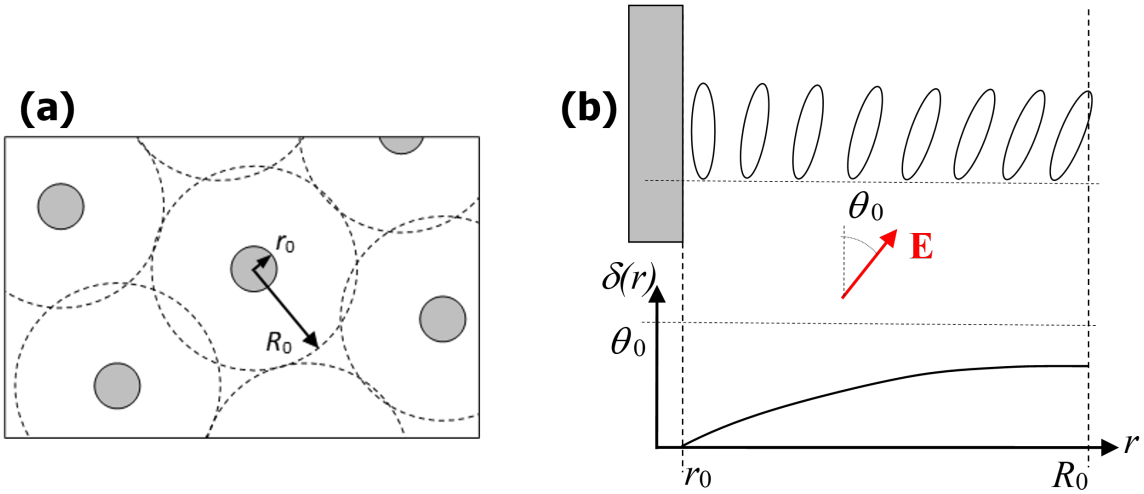


Figure 3.23 – *Modélisation du système polymère/cristal liquide. (a) Les fibres de polymère sont modélisées par des cylindres infinis de rayon r_0 et espacés de $2R_0$. (b) Conditions aux limites de l'angle δ*

La figure 3.20 montre les temps de relaxation mesurés dans des cellules ayant la même épaisseur, d=8 μm, et différentes concentrations (c) en polymère. Jusqu'à environ c=0,5 % en masse, le temps de relaxation reste le même qu'en l'absence de polymère. Pour des concentration en polymère plus élevées, le temps de relaxation diminue rapidement, suivant approximativement une loi en c^{-1} (voir l'ajustement dans la figure 3.24). Une comparaison de ce comportement avec notre description théorique de τ_0 (loi démontrée ci-dessus) indique que le rayon des fibres de polymère, r_0 , est approximativement indépendant de la concentration. Les données de τ_{opt} en fonction de 1/c peuvent être ajustées par une fonction linéaire et la pente trouvée est de 4,5.10^{-5} s. Il est possible de calculer la valeur de pente théorique reposant sur le raisonnement développé ci-dessus. En utilisant l'expression $\tau_{opt} = 4\gamma_1 r_0^2/\pi^2 cKa$ et en prenant des valeurs standards (γ_1=0,1 Pa.s [138], r_0=50 nm, K=5 pN [139, 140], a=1) nous trouvons une pente de 2,0.10^{-5} s, ce qui est du même ordre de grandeur que celle mesurée. Le modèle permet donc de prédire approximativement les temps de relaxation, bien qu'il simplifie énormément le système.

Cette analyse confirme la littérature existante sur le sujet qui conclue que la diminution du temps de relaxation avec l'augmentation de la concentration en polymère peut s'expliquer par une densification graduelle du réseau polymère [15, 141]. Il a déjà été montré que le diamètre des fibres de

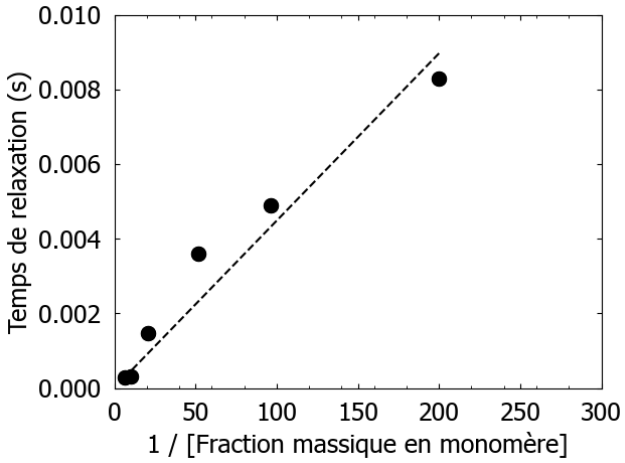


Figure 3.24 – *Ajustement du temps de relaxation en fonction de 1/[fraction massique en monomère] avec une droite. Pente de la droite : 2,0.10^{-5} s.*

polymères reste constant lorsque la concentration en polymère augmente [132, 142]. Dans ce cas, pour des raisons géométriques, le nombre de fibres par unité de volume augmente et la taille caractéristique du réseau diminue.

3.5.5 . Morphologie du réseau polymère

La morphologie du réseau polymère est généralement évaluée par AFM ou MEB. Cependant, la préparation des échantillons est délicate et les conditions de préparation ne sont pas identiques à celles des échantillons présentés ci-dessus puisqu'il est nécessaire de polymériser des dépôts et non des cellules afin de avoir à détruire le réseau polymère au moment de l'ouverture de la cellule.

La microscopie optique en champ sombre est donc une méthode alternative intéressante car rapide, non destructrice et in situ pour se faire une idée de la validité de l'hypothèse formulée ci-dessus (densification du réseau polymère avec l'augmentation de la fraction massique en monomère). Les échantillons de la série 2 (ceux qui ont subi toutes les caractérisations ci-dessus) sont observés au microscope optique en champ sombre et en phase isotrope (45°C). Il est possible de visualiser le réseau polymère in-situ, bien que la résolution ne soit pas optimale (figure 3.25). Cette première analyse semble confirmer l'hypothèse d'une densification du réseau polymère (plus de fibres par unité de volume). Cependant, cette technique ne permet pas d'accéder à la structure fine du réseau polymère ou au diamètre des fibres.

Des analyses AFM et MEB ont donc été effectuées. Comme le montre la figure 3.26, le nombre de fibres par unité de volume dans l'échantillon de monomère à 5 % en masse semble beaucoup plus important que dans l'échantillon de monomère à 2 % en masse. En revanche, le diamètre des fibres ne semble pas très différent (figure 3.27). L'effet de la concentration en monomère sur la morphologie du réseau a été largement décrit dans la littérature. Lorsque le diamètre des fibres a été mesuré en ajustant des courbes électro-optiques, il a été constaté qu'il diminuait lorsque la concentration en monomère augmentait [132, 133]. Cependant, les images directes du réseau polymère obtenues par MEB ont montré que le diamètre des fibres est indépendant de la concentration en monomère [15, 132, 143]. Nos résultats sont en accord avec ces derniers travaux.

Le réseau polymère devient donc plus dense avec l'augmentation de la concentration en monomère. Cela confirme notre hypothèse mentionnée ci-dessus dans la discussion sur les mesures de Haze, à savoir qu'à mesure que la concentration en monomère augmente, la zone de contact entre le cristal liquide et les fibres augmente, ce qui rend plus difficile l'alignement du cristal liquide.

Enfin, les images MEB comme AFM témoignent que l'augmentation de la concentration en monomère n'induit pas un changement de morphologie des fibres dans la gamme testée (2 wt%-5 wt%) : elles sont composées de granules oblongues. Dierking et al. [144] ont montré que lorsque la concen-

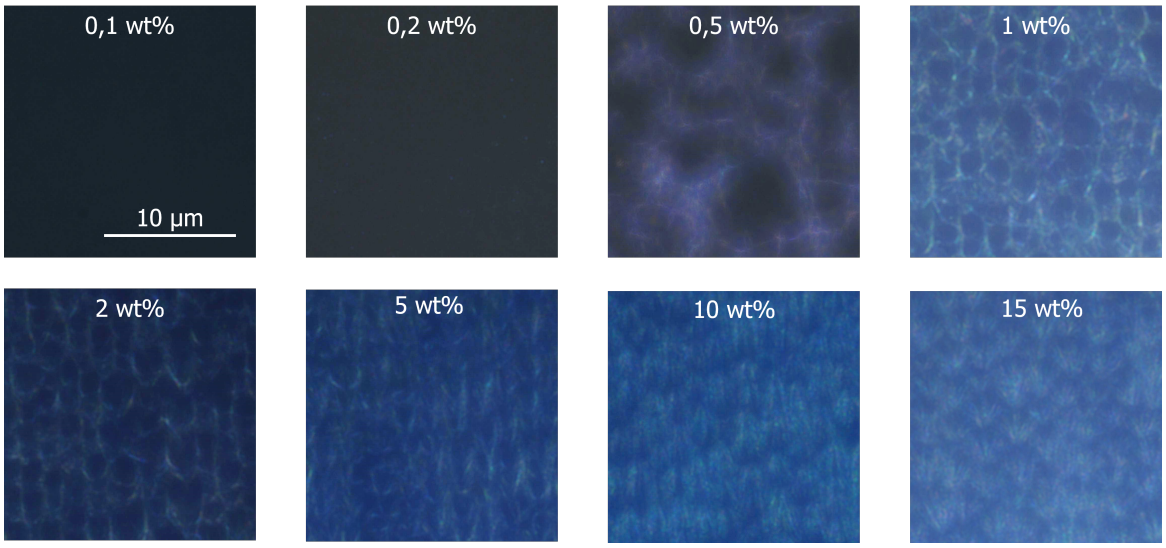


Figure 3.25 – *Échantillons de la série 2 (variation de la fraction massique en monomère) observés au microscope optique en champ sombre, en phase isotrope (45°C). Le contraste d'indice entre le cristal liquide et le polymère est suffisant pour que les fibres diffusent et soient visibles. A mesure que la fraction massique en monomère augmente, le réseau se densifie.*

tration en monomères augmentait, la structure des fibres de polymère passaient de long cylindres lisses à une agglomération de globules oblongues en forme de grains de riz. Dans notre cas, nous n'observons que la deuxième situation. Ces considérations dépendent probablement fortement du système considéré car Dierking et al. interprètent ces changements de morphologie par la solubilité du monomère et du polymère.

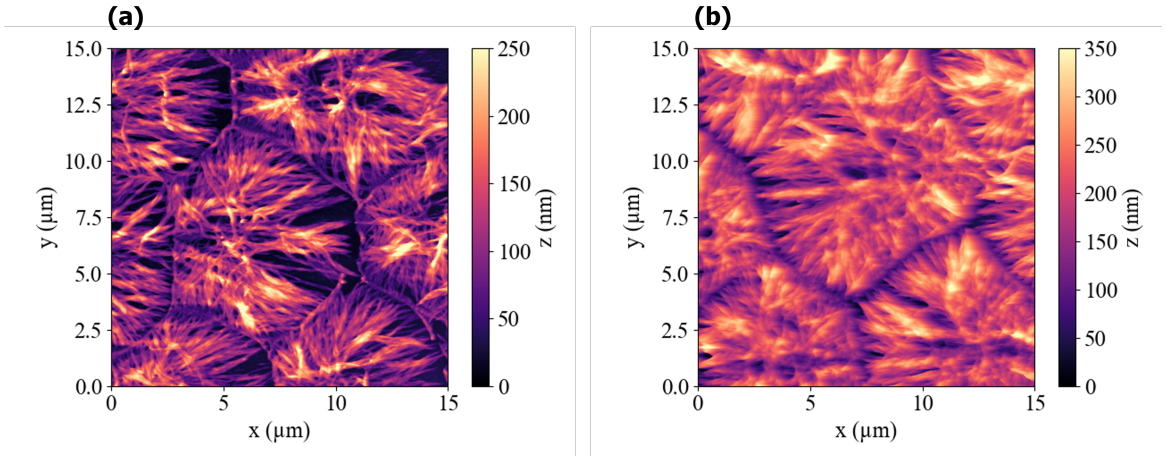


Figure 3.26 – *Images AFM (topographie) de dépôts de cristal liquide polymérisés en phase smectique A après lavage du cristal liquide. La fraction massique de monomère est de 2 % dans (a) et de 5 % dans (b). Dans les deux cas, les mélanges réactifs contenaient 2 % en masse de photoinitiateur par rapport à la masse de monomère et la puissance UV appliquée était de 16,5 mW/cm^2 au cours de la polymérisation.*

Pour conclure cette section, la concentration en monomère qui donne le meilleur compromis entre un état "off" suffisamment diffusant et un état "on" suffisamment transparent est d'environ 1 à 2 % en masse. Cela peut s'expliquer par la structure du réseau polymère.

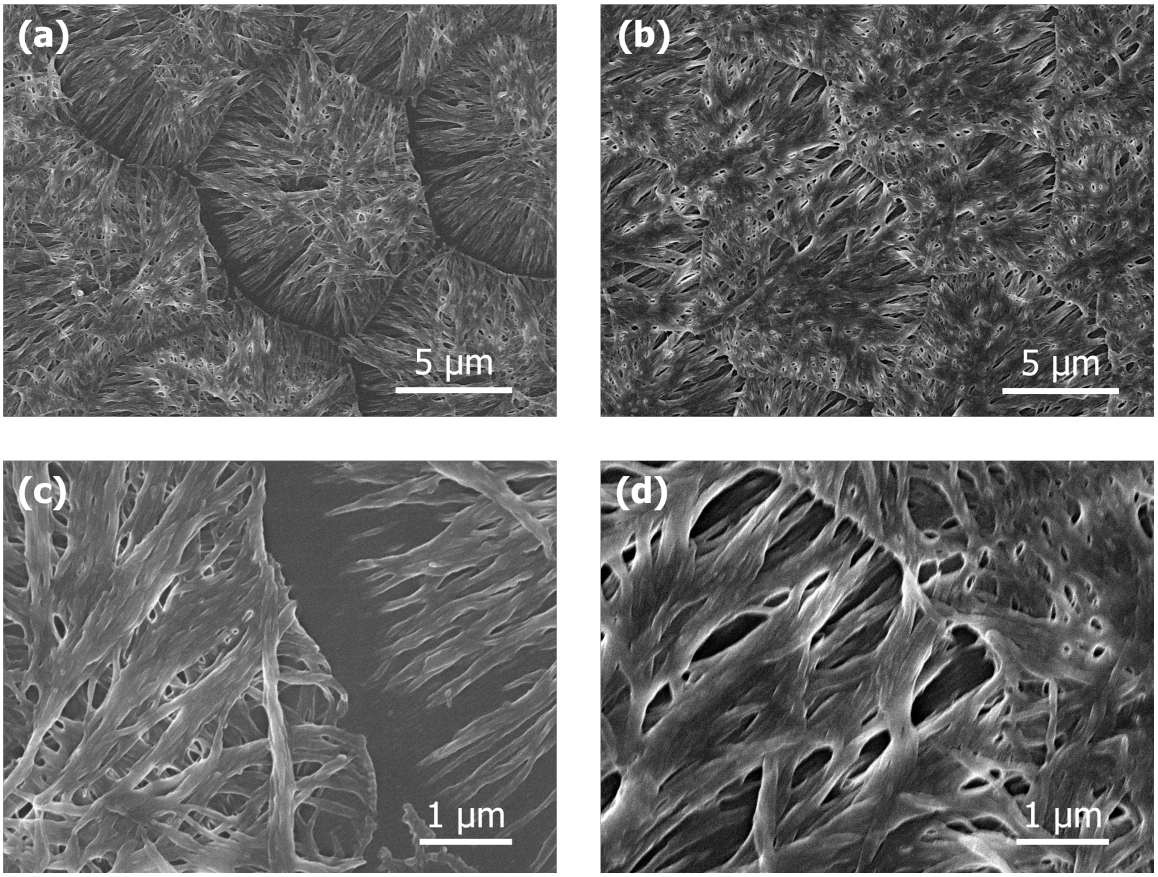


Figure 3.27 – *Images MEB du réseau polymère après lavage du cristal liquide (polymérisation de dépôts de cristal liquide). (a) Conique focale polymérisée avec 2 % en masse de monomère. (b) Conique focale polymérisée avec 5 % en masse de monomère. (c) Agrandissement de l'image montrée en (a). (d) Agrandissement de l'image présentée en (b). Au fur et à mesure que la concentration en monomère augmente, le réseau polymère devient plus dense. Ceci apparaît clairement en comparant les images (a) et (b) : en (a) on peut distinguer les brins de polymères alors qu'en (b) on n'observe qu'une surface presque uniforme. Le diamètre des brins de polymère ne dépend pas de la concentration en monomère, comme le montrent les images (c) et (d). Conditions MEB : tension : 5,0 kV, détecteur SEI. Une couche de platine de 1 nm d'épaisseur a été déposée sur les échantillons par pulvérisation magnétron. Merci à Anaïs Verron pour l'acquisition des images.*

3.6 . Influence de la concentration en photoinitiateur

Pour finir, l'effet de la concentration en photoinitiateur a été étudié, en maintenant la concentration en monomère à 2 wt% et la puissance UV à 16,5 mW/cm^2. Comme nous le montrerons ensuite, peu de variations ont été observées sur une large gamme de fraction massique en photoinitiateur (0,1 - 50 wt% par rapport à la masse de monomère). Un échantillon témoin sans photoinitiateur a donc également été préparé. L'évolution de la température de transition SmA-N semble montrer que le taux de conversion maximal est atteint pour tous les échantillons (figure 3.28).

3.6.1 . Microscopie optique

Les textures des échantillons à température ambiante (dans la phase nématique) après polymérisation sont présentées dans la figure 3.29.

La polymérisation a lieu même avec de faibles quantités de photoinitiateur (0,1 % en masse) et aucune différence de texture n'est observée à mesure que la concentration augmente. Les textures n'évoluent pas dans le temps, même 1 an après leur fabrication (figure 3.30). Plus surprenant encore, la polymérisation semble se dérouler même en l'absence de photoinitiateur. Des tests de contrôle ont

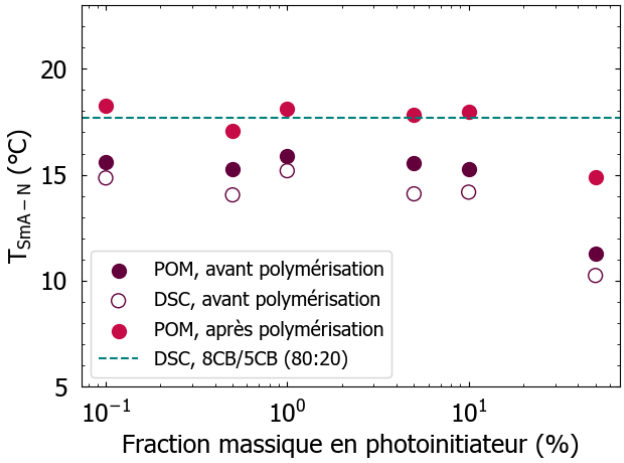


Figure 3.28 – *Évolution de la température de transition de phase SmA-N en fonction de la fraction massique en photoinitiateur (donnée par rapport à la masse en monomère) avant et après polymérisation. Après polymérisation, la température de transition de phase SmA-N reste presque égale à celle du cristal liquide sans polymère. De plus, la température de transition SmA-N après polymérisation ne dépend pas de la fraction massique en photoinitiateur. Ces deux observations suggèrent que la polymérisation est complète pour tous les échantillons de la série 3.*

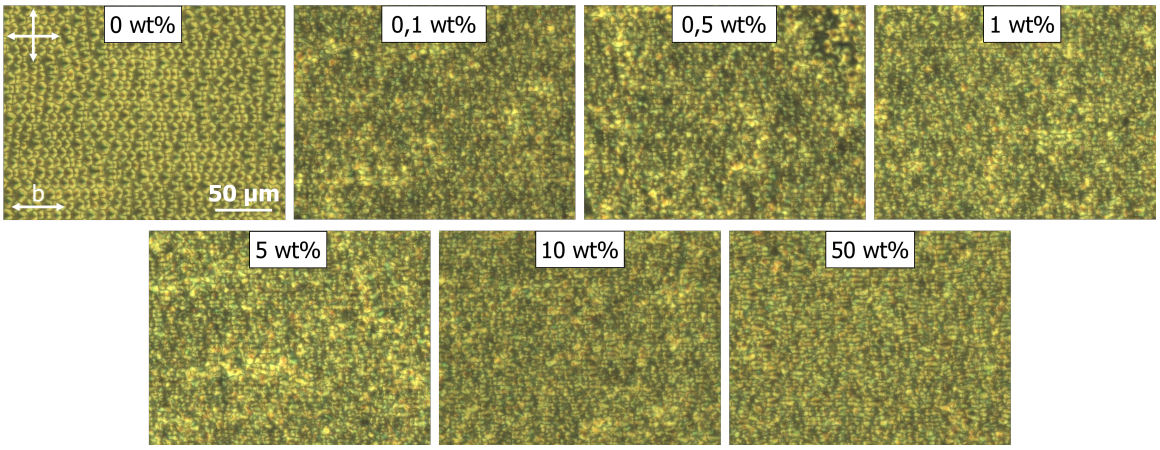


Figure 3.29 – *Images de microscopie optique entre polariseur et analyseur croisés d'échantillons polymérisés en phase smectique A à différentes concentrations en photoinitiateur (série 3). Les échantillons sont observés* ***juste après*** *polymérisation en phase nématique (25°C).*

été effectués avec un autre lot de ST03021 et de 8CB (même société mais numéros de lots différents). Le même résultat est obtenu, ce qui exclut toute contamination extrinsèque des produits chimiques utilisés.

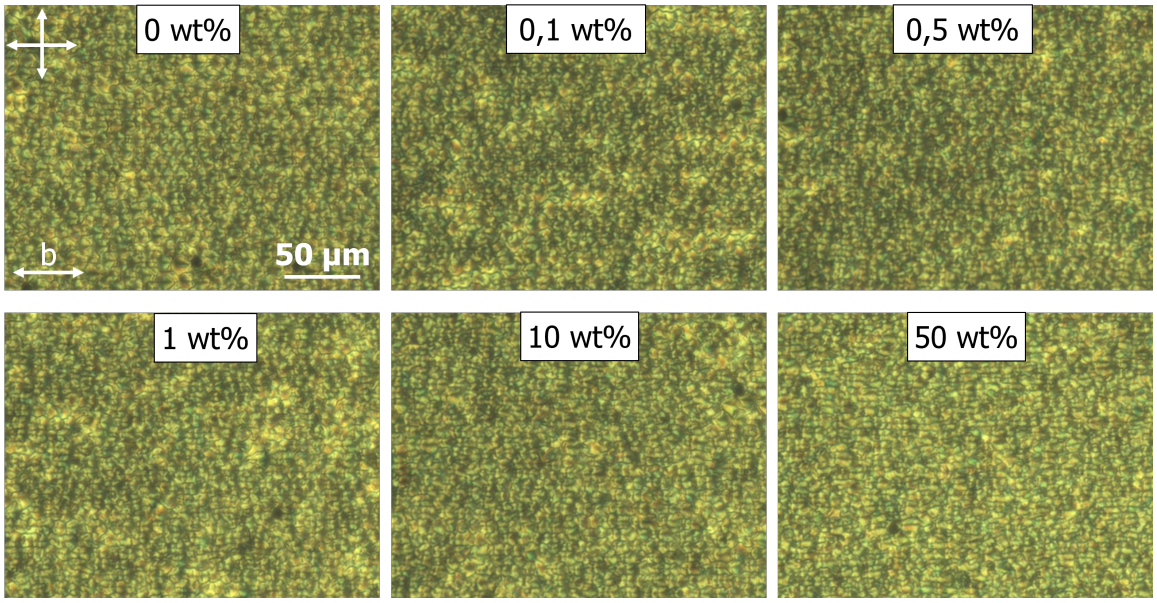


Figure 3.30 – *Images de microscopie optique des échantillons de la série 3 (variation de la fraction massique en photoinitiateur par rapport à la masse de monomère)* ***1 an après*** *la fabrication des échantillons, phase nématique (25°C).*

3.6.2 . Électro-optique

Des mesures de Haze ont été effectuées dans les états « on » et « off » (figure 3.31). Dans les deux cas, aucun effet de la concentration en photoinitiateur n'a été remarqué, ce qui suggère que le réseau polymère n'est pas affecté par une augmentation de la concentration en photoinitiateur. Les mêmes conclusions ont été tirées de l'étude des temps de relaxation (figure 3.32).

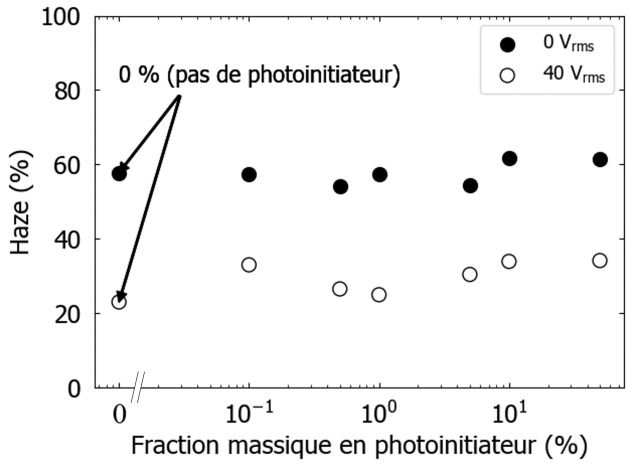


Figure 3.31 – *Évolution du Haze dans l'état diffusant (0 V_{RMS}) et dans l'état transparent (40 V_{RMS}) en fonction de la fraction massique en photoinitiateur (par rapport à la masse en monomère). Échantillons de la série 3.*

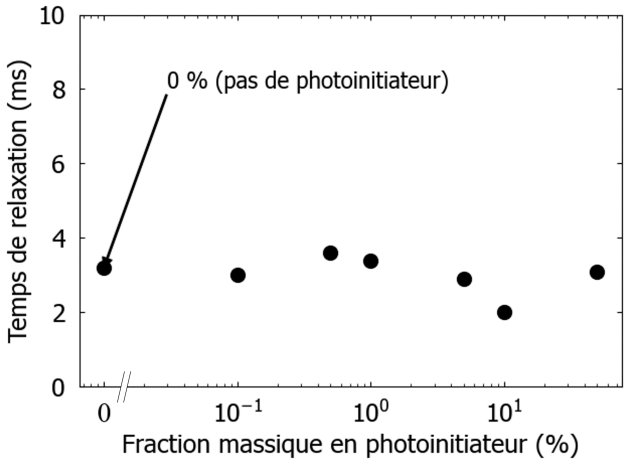


Figure 3.32 – *Évolution du temps de relaxation en fonction de la fraction massique en photoinitiateur (par rapport à la masse de monomère). Échantillons de la série 3. Mesures à 25°C (phase nématique) après application d'un pulse de signal sinusoïdal (100 kHz, 50 ms, 40 V_{RMS}).*

3.6.3 . Morphologie du réseau polymère

Des dépôts de cristal liquide polymérisés ont également été préparés pour étudier la morphologie du réseau polymère en fonction de la concentration en photoinitiateur (figure 3.33). Aucune différence significative n'a été observée entre les trois échantillons (0 % en masse, 2 % en masse et 50 % en masse de photoinitiateur).

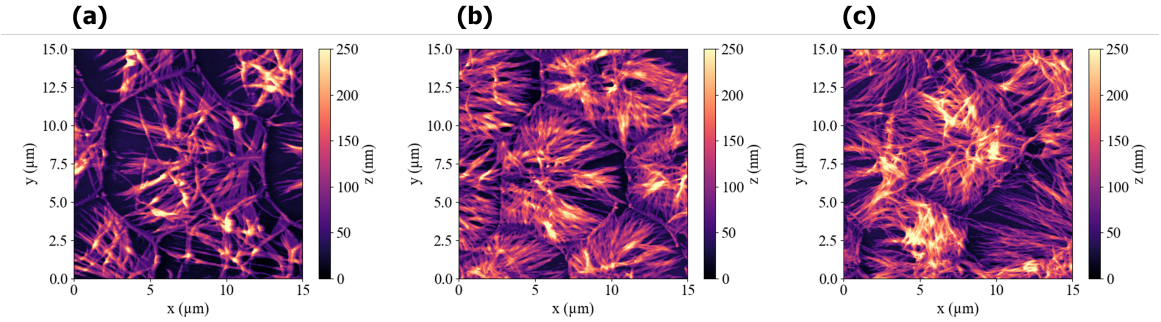


Figure 3.33 – *Images AFM (topographie) de dépôts de cristal liquide polymérisés après lavage du cristal liquide. La fraction massique en photoinitiateur par rapport à la masse du monomère est de 0 % en masse dans (a), de 2 % en masse dans (b) et de 50 % en masse dans (c). Dans les trois cas, les mélanges réactifs contenaient 2 % en masse de monomère et la puissance UV appliquée pendant la polymérisation était de 16,5 mW/cm^2.*

L'effet de la concentration en photoinitiateur sur les propriétés électro-optiques des PSLC et la morphologie des réseaux polymère n'a pas été beaucoup décrit dans la littérature. Dierking [110] n'a signalé aucun effet de la concentration en photoinitiateur sur les propriétés électro-optiques des PSLC et Li et al. [145] ont montré à l'inverse une légère diminution de la distance entre les parois de polymère avec l'augmentation de la concentration en photoinitiateur. Cependant ce comportement pourrait dépendre de la nature chimique du monomère.

3.6.4 . Recherche d'une éventuelle impureté de type photoinitiateur présente dans le cristal liquide

Étant donné que la polymérisation semble se dérouler exactement de la même manière en l'absence de photoinitiateur et que la fraction massique en photoinitiateur ne semble pas influencer les propriétés électro-optiques ou la morphologie du réseau, nous avons supposé qu'il existe une impu-

reté intrinsèque au cristal liquide (sous-produit de la synthèse du 8CB et/ou du 5CB), qui pourrait se comporter comme un photoinitiateur. Pour vérifier cette hypothèse, des expériences de contrôle ont été menées. Les différentes configurations testées sont listées dans le tableau 3.2 :

Echantillon	Fraction massique en monomère	Fraction massique en photoinitiateur (par rapport à la masse de monomère)	Solvant	Exposition aux UV
a	5 %	0 %	5CB/toluène (1 :5 v/v)	10 minutes, 365 nm, 16,5 mW/cm^2
b	5 %	0 %	5CB/toluène (1 :5 v/v)	pas d'UV, stocké dans le noir
c	5 %	0 %	toluène	10 minutes, 365 nm, 16,5 mW/cm^2
d	5 %	0 %	toluène	pas d'UV, stocké dans e noir
e	5 %	0 %	8CB/toluène (1 :5 v/v)	10 minutes, 365 nm, 16,5 mW/cm^2
f	5 %	2,9 %	toluène	10 minutes, 365 nm, 16,5 mW/cm^2

Table 3.2 – *Conditions expérimentales des échantillons témoins pour comprendre le rôle du photoinitiateur. Les échantillons se présentent sous la forme de cellules avec ancrage hybride de 8 μm d'épaisseur.*

Pour savoir si la polymérisation a eu lieu ou non, les cellules correspondant aux échantillons listés ci-dessus sont d'abord ouvertes après la polymérisation et lavées au toluène (si du cristal liquide était présent initialement) puis observées au microscope optique en réflexion et sans analyseur, puis à l'AFM. Les résultats sont présentés dans les figures 3.34 et 3.35. Les résultats de ces expériences montrent que l'exposition aux UV est nécessaire pour induire la polymérisation. On peut donc exclure tout mécanisme thermiquement amorcé pour expliquer que la polymérisation fonctionne en l'absence de photoinitiateur. Par ailleurs, un réseau polymère n'est observé que dans deux conditions (après exposition aux UV) : en l'absence de photoinitiateur mais en présence de 8CB ou 5CB et en l'absence de 8CB ou 5CB (toluène pur) mais en présence de photoinitiateur. Si la polymérisation est conduite dans le toluène sans photoinitiateur, elle ne fonctionne pas. Cela montre que la présence d'une espèce qui génère des radicaux est bien nécessaire pour induire la polymérisation. Il n'y a aucune espèce de ce type dans le toluène pur mais il semble y en avoir dans le 8CB et dans le 5CB. Ce pourrait être une impureté du cristal liquide présente de façon systématique et liée à la voie de synthèse utilisée.

Pour identifier l'impureté qui pourrait agir comme photoinitiateur, le 8CB a été analysé par LC-MS. Il présente un taux de pureté très élevé (99,0 %) mais la technique utilisée est suffisamment sensible pour détecter les impuretés. Le 5CB n'a pas été analysé car son taux de pureté est plus élevé (99,9 %) et qu'il ne représente que 20 % en masse dans le mélange utilisé pour les échantillons des séries 1, 2

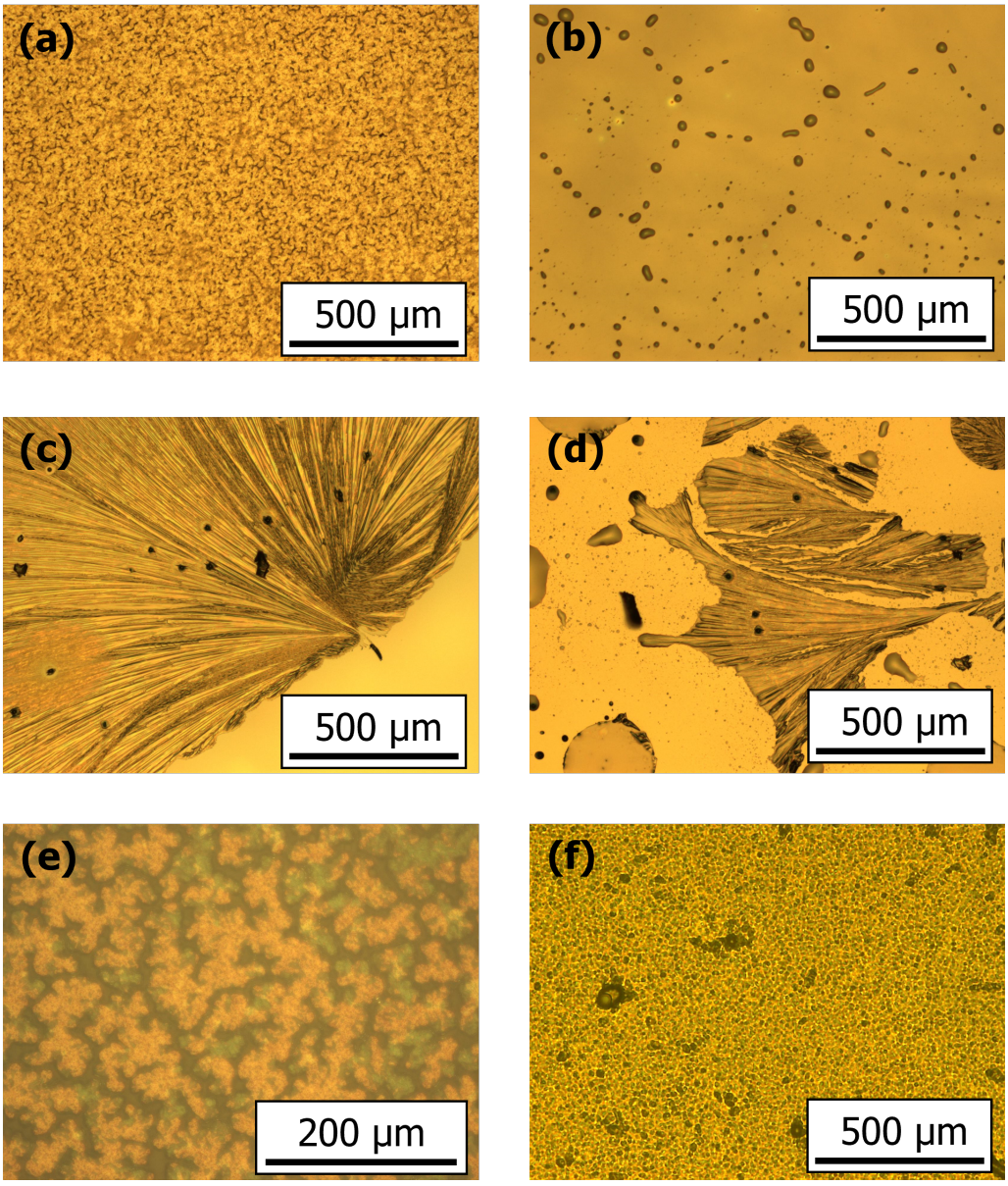


Figure 3.34 – *Échantillons témoins pour comprendre le rôle du photoinitiateur observés après polymérisation au microscope optique en réflexion sans polariseur ni analyseur. (a) échantillon a. (b) échantillon b. (c) échantillon c. (d) échantillon d. (e) échantillon e. (f) échantillon f. Les traces d'un réseau polymère ne sont observées que dans les échantillons a, e, et f c'est-à-dire en présence soit de cristal liquide (5CB ou 8CB) soit de photoinitiateur et après exposition aux UV. En l'absence d'exposition aux UV (b et d), aucun réseau polymère n'est visible. Seules des traces de monomère cristallisé ou de gouttes de cristal liquide sont visibles. En l'absence de cristal liquide et de photoinitiateur (c) aucun polymère n'est observé malgré l'exposition aux UV. Seuls les cristaux du monomère sont observés.*

et 3. Cependant, les formules chimiques du 8CB et du 5CB étant très proches, nous supposons que les mêmes voies de synthèses sont utilisées et que les co-produits de synthèse sont probablement très proches.

Les résultats de la LC-MS du 8CB sont présentés en figure 3.36 et 3.37. Six composés ont pu être détectés. Ils ont été identifiés en corrélant les temps de rétention, les rapports m/z, les formules chimiques, l'erreur d'attribution lorsque la formule condensée est annoncée (delta) et les fragments d'ions. Les six composés sont énumérés dans la figure 3.37 et les chromatogrammes sont présentés dans la figure 3.36. Le composé 5 a pu être identifié comme étant du 4-n-octanoylbiphényle.

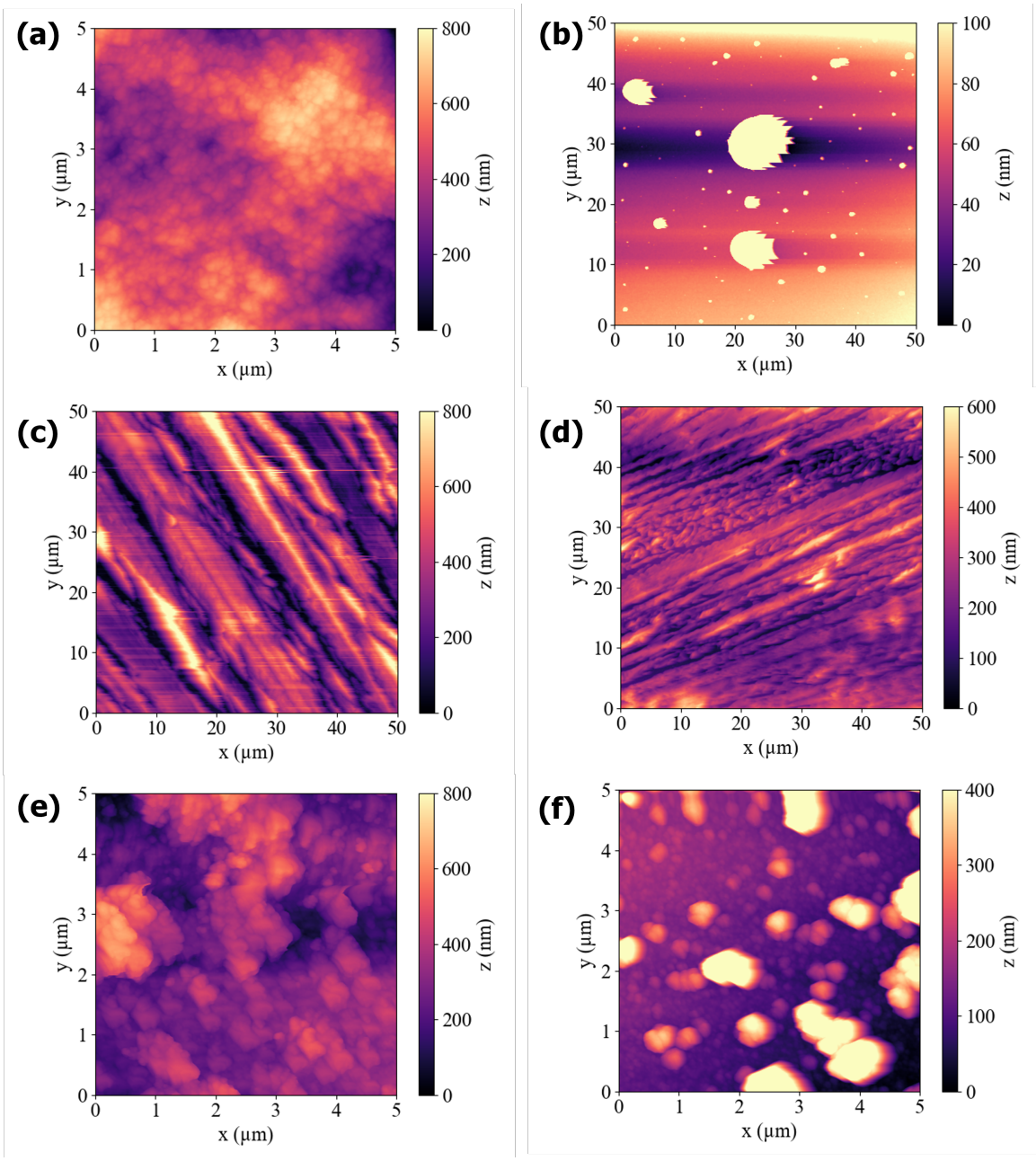


Figure 3.35 – *Profil de hauteur des échantillons témoins pour comprendre le rôle du photoinitiateur observés après polymérisation à l'AFM. (a) échantillon a. (b) échantillon b. (c) échantillon c. (d) échantillon d. (e) échantillon e. (f) échantillon f. Les traces d'un réseau polymère ne sont observées que dans les échantillons a, e, et f c'est-à-dire en présence soit de cristal liquide (5CB ou 8CB) soit de photoinitiateur et après exposition aux UV. En l'absence d'exposition aux UV (b et d), aucun réseau polymère n'est visible. Seules des traces de monomère cristallisé ou de gouttes de cristal liquide sont visibles. En l'absence de cristal liquide et de photoinitiateur (c) aucun polymère n'est observé malgré l'exposition aux UV. Seuls les cristaux du monomère sont observés.*

La présence de 4-n-octanoylbiphényle (formule chimique de la figure 3.38) dans le 8CB a été clairement identifiée par LC-MS. La présence de cette molécule dans le 8CB peut s'expliquer par le fait qu'elle peut être un sous-produit du 8CB. Un exemple de voie de synthèse du 8CB et une discussion sur la formation du 4-n-octanoylbiphényle sont présentés dans la figure 3.39. Cette molécule est une cétone conjuguée et sa formule est donc très proche des photo-initiateurs de type I [96].

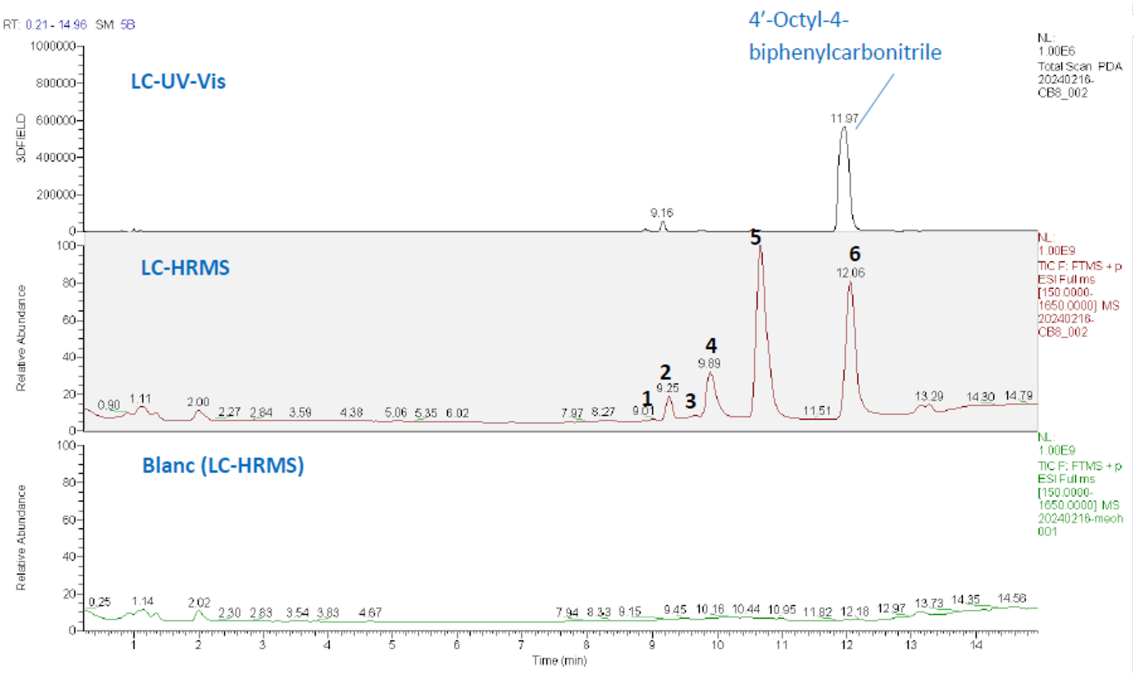


Figure 3.36 – *Chromatogrammes du 8CB obtenus par spectrophotométrie UV-visible (a), LC-HRMS par ionisation positive (b) LC-HRMS de la référence (méthanol) (c).*

N°	Retention time (RT)	m/z	Condensed formula	Delta (ppm)	Fragment ions
1	0.01	292.16953	$C_{20}H_{21}NO$	-0.208	$C_{16}H_{11}N$ (m/z 218); $C_{14}H_9NO$ (m/z 208); $C_{14}H_9N$ (m/z 192); $C_7H_{12}O$ (m/z 113); C_6H_{13} (m/z 85)
2	9.25	304.16914	$C_{21}H_{21}NO$	-1.482	$C_{14}H_7ON$ (m/z 206); C_6H_{13} (m/z 85)
		320.16405	$C_{21}H_{21}NO_2$	-1.423	-
		629.37307	$C_{42}H_{48}N_2O_3$	-1.112	$C_{21}H23NO$ (m/z 306); $C_{14}H_9NO_2$ (m/z 224); $C_{14}H_9NO$ (m/z 208); $C_{13}H_9NO$ (m/z 196); $C_{13}H_9N$ (m/z 180)
		646.39984	$C_{42}H_{51}N_3O_3$	-0.741	$C_{12}H23NO$ (m/z 306); $C_{14}H_9NO_2$ (m/z 224); $C_{14}H_9NO$ (m/z 208); $C_{13}H_9NO$ (m/z 196); $C_{13}H_9N$ (m/z 180)
3	9.64	310.21636	$C_{21}H_{27}NO$	-0.584	$C_{21}H_{24}O$ (m/z 293); $C_{12}H_{11}$ (m/z 155)
4	9.89	267.17428	$C_{19}H_{22}O$	-0.232	$C_{16}H_{14}$ (m/z 207); $C_{15}H_{12}$ (m/z 193); $C_{13}H_{10}O$ (m/z 183); $C_{13}H_{11}$ (m/z 167); $C_7H_{12}O$ (m/z 113); C_6H_{12} (m/z 85)
5	10.66	281.18980	$C_{20}H_{24}O$	-0.232	$C_{16}H_{14}$ (m/z 207); $C_{15}H_{12}$ (m/z 193); $C_{13}H_{10}O$ (m/z 183); $C_{13}H_{11}$ (m/z 167); $C_8H_{14}O$ (m/z 127); C_8H_{12} (m/z 109); C_4H_8 (m/z 57)
6	12.08	235.10620	Non identified		
		292.20585	$C_{21}H_{25}N$	-0.433	$C_{14}H_9N$ (m/z 192)
		333.23261	$C_{23}H_{28}N_2$	0.254	$C_{21}H_{25}N$ (m/z 292)

Figure 3.37 – *Liste des composés identifiés par LC-MS du 8CB. Merci à Dr. Hanane BELGHIT pour l'expérience et le traitement de données.*

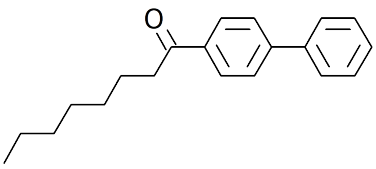


Figure 3.38 – *Formule chimique de l'impureté détectée dans le 8CB et pouvant se comporter comme un photoinitiateur : 4-n-octanoylbiphényle.*

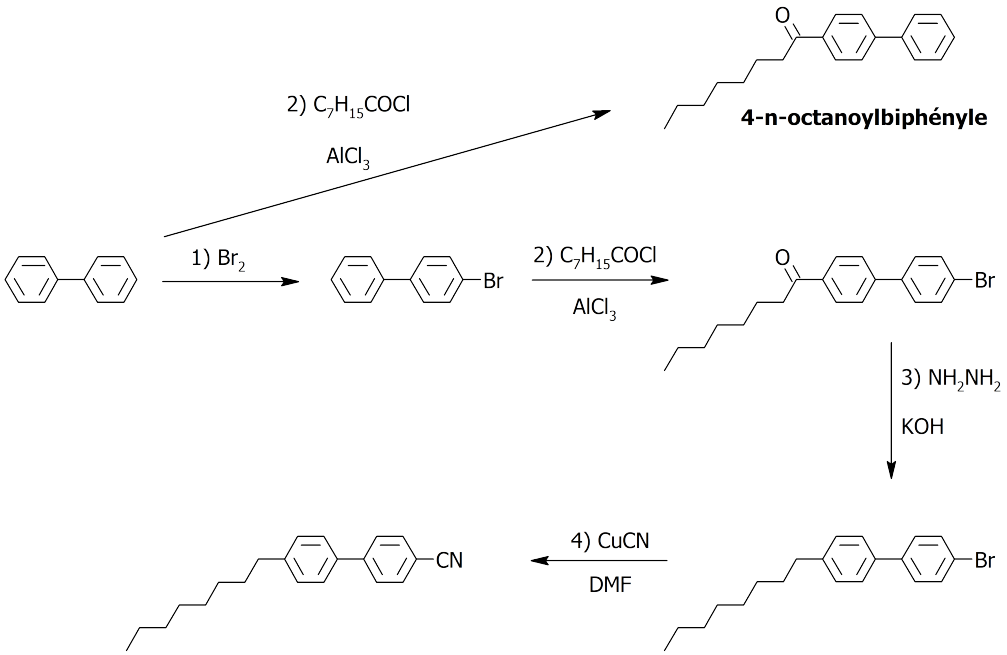


Figure 3.39 – *Exemple de voie de synthèse du 8CB pouvant expliquer la formation du 4-n-octanoylbiphényle [26].*

Notre interprétation de ces observations est donc que la photopolymérisation est initiée par la dissociation UV du 4-n-octanoylbiphényle, de sorte que l'ajout d'un photoinitiateur (DMPA) pourrait ne pas être nécessaire. Cette hypothèse a été vérifiée en effectuant la photopolymérisation dans le toluène en l'absence de photoinitiateur (DMPA) et de cristaux liquides (8CB et 5CB) mais en présence de 4-n octanoylbiphényle (voir figure 3.40). Nous avons montré que la polymérisation pouvait effectivement être initiée par le 4-n-octanoylbiphényle. A notre connaissance, il s'agit de la première mention de l'initiation de la photopolymérisation dans des systèmes PSLC due à une impureté intrinsèque au cristal liquide. Cela nécessite naturellement des études plus approfondies pour confirmer ce résultat. Se passer de l'ajout d'un photo-initiateur pour la préparation des PSLC pourrait contribuer à améliorer leurs propriétés électro-optiques, car certains photoinitiateurs génèrent des impuretés ioniques lorsqu'ils sont exposés à la lumière UV [146].

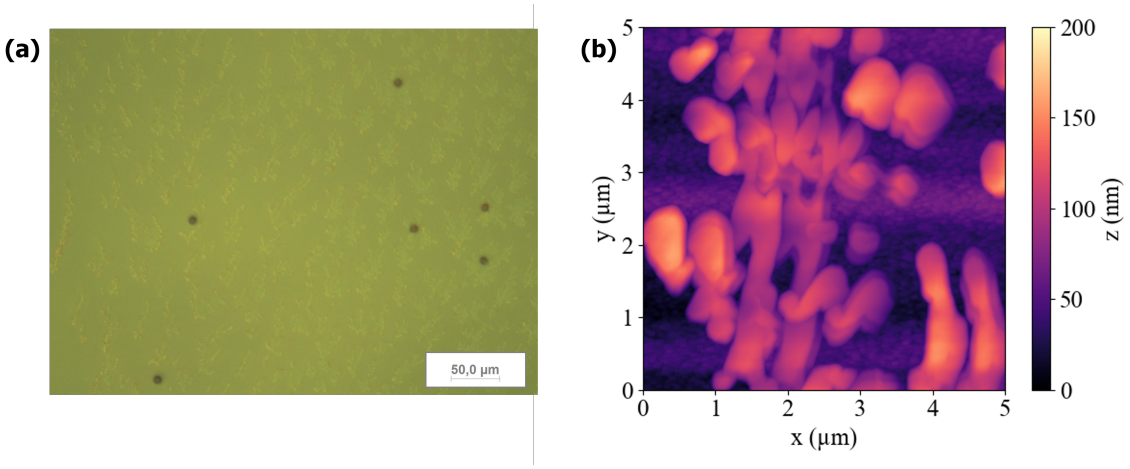


Figure 3.40 – *Formation d'un réseau polymère en présence de 4-n-octanoylbiphényle et en l'absence de photoinitiateur. Composition de l'échantillon : toluène, monomère (5 wt%) et 4-n-octanoylbiphényle (2 wt% par rapport à la masse de monomère). Le mélange est inséré dans une cellule hybride de 8 μm d'épaisseur et exposé aux UV 10 minutes (365 nm, 16,5 mW/cm^2). (a) Observation de l'échantillon après polymérisation et après que le toluène soit évaporé (5 jours). (b) Profil de hauteur de l'échantillon après polymérisation et après ouverture de la cellule observé par AFM. La polymérisation semble fonctionner en l'absence de photoinitiateur mais en présence de 4-n-octanoylbiphényle. Ce-dernier joue donc le rôle de photoinitiateur.*

3.7 . Conclusion

La cinétique de la réaction de polymérisation a été étudiée par spectroscopie Raman dans des conditions aussi proches que possible de celles de nos échantillons. La réaction de polymérisation est probablement une réaction du premier ordre et elle peut être considérée comme complète après 10 minutes d'exposition aux UV.

L'effet de la puissance UV a tout d'abord été étudié. Dans la gamme que nous avons explorée, l'influence de l'intensité de la lumière UV sur les propriétés électro-optiques est très faible mais mesurable : à mesure que la puissance UV augmente, le Haze à 40 V augmente, le temps de relaxation diminue et le cristal liquide est plus difficile à aligner par le champ électrique. Les images AFM du polymère suggèrent que cela est probablement dû au fait que le réseau est plus ramifié, augmentant ainsi la zone de contact entre les cristaux liquides et les fibres. Ceci pourrait être dû à la génération d'un plus grand nombre de radicaux en peu de temps lors de l'étape d'initiation de la polymérisation, mais une étude plus détaillée est encore nécessaire pour prouver ce point.

L'effet de la concentration en monomère a ensuite été examiné. Ce paramètre a un rôle crucial sur les propriétés électro-optiques du dispositif. La concentration en monomère doit être comprise entre 1 % en masse et 5 % en masse pour conserver les défauts sans dépasser la limite de solubilité. À mesure que la concentration de monomère augmente, le Haze augmente à la fois à l'état on et l'état off. De plus, les images AFM et MEB ont montré que le réseau polymère devient plus dense, même si le diamètre des fibres ne change pas. La zone de contact entre les fibres de polymère et les molécules cristal liquides augmente avec l'augmentation de la concentration en monomère, et le cristal-liquide devient plus difficile à aligner et diffuse donc davantage de lumière. De plus, le temps de relaxation diminue à mesure que la concentration en monomère augmente. Un modèle simple du système nous a permis de proposer que ces deux quantités soient simplement liées par $\tau_0 = 4\gamma_1 r_0^2/\pi^2 cK$. L'ajustement des temps de relaxation avec cette équation a confirmé l'ordre de grandeur du diamètre de fibre trouvé par l'AFM.

L'influence de la concentration en photoinitiateur sur les propriétés électro-optiques a également été étudiée, mais aucun effet significatif n'a été observé. Étonnamment, la polymérisation a fonctionné même sans photoinitiateur. Nous avons identifié une impureté dans les cristaux liquides qui pourrait générer des radicaux et initier la réaction, mais des travaux supplémentaires sont néces-

saires pour confirmer cette hypothèse. Nous avons ainsi démontré qu'aucun photoinitiateur n'était nécessaire lorsqu'une photopolymérisation est effectuée dans du 8CB, un cristal liquide couramment utilisé dans les PSLC.

Pour finir, ce travail a fourni une opportunité unique de visualiser le champ du directeur dans les coniques focales grâce aux images AFM du réseau polymère. Cela pourrait aider à mieux comprendre la structure de ces défauts topologiques, qui sont non seulement à la base de cette application de fenêtre intelligente, mais sont également omniprésents dans les phases smectiques.

Ce travail a fait l'objet d'un article publié dans le journal *Liquid Crystals* [147] et dont un exemplaire figure dans l'annexe 3.

4 - Polymérisation des défauts de la phase nématique twist-bend pour diverses applications électro-optiques

4.1 . Introduction

Dans le chapitre 3, nous avons exploité le pouvoir diffusant de défauts topologiques de la phase SmA pour développer un prototype de vitrage actif passant d'un état diffusant à un état transparent lorsqu'un champ électrique est appliqué. Pour cela, les défauts de la phase SmA sont polymérisés et maintenus en phase nématique, qui répond au champ électrique contrairement à la phase SmA [10, 12].

Nous avons cherché à étendre ce concept à une autre phase cristal liquide : la phase nématique twist-bend (N_{TB}), récemment découverte [16]. En effet, la phase SmA et la phase N_{TB} se ressemblent par bien des aspects. La phase SmA est une phase lamellaire : les molécules, en général assimilées à des bâtonnets, sont organisées en couches. Il y a donc un ordre de position en plus de l'ordre orientationnel. La phase N_{TB} est une phase nématique. Elle ne présente donc pas d'ordre de position. Cependant sa structure est hélicoïdale : les molécules sont courbées et s'enroulent autour d'un axe. Il existe donc aussi une période dans cette phase, bien qu'elle ne provienne pas d'une modulation de densité comme dans le cas de la phase SmA. Les périodes des phases SmA et N_{TB} sont du même ordre de grandeur : environ 3 nm pour la phase SmA [17] et un peu moins de 10 nm pour la phase N_{TB} [148]. Le même type de défauts devrait être observable dans les deux phases. C'est effectivement le cas : la présence de coniques focales a déjà été décrite dans la phase N_{TB} [16]. Du fait de leur structure en couches ou pseudo-couches, les phases N_{TB} et SmA sont peu sensibles au champ électrique. Il devrait donc être intéressant d'utiliser la méthode de polymérisation des défauts développée précédemment pour le système SmA afin de concevoir un prototype de vitrage actif à partir des défauts de la phase N_{TB} (figure 4.1).

Un des avantages de la phase N_{TB} est la diversité des textures observables : coniques focales [16, 149], rope-like texture [150], stripes [71], doubles hélices [151]. Il a déjà été démontré que la rope-like texture pouvait se comporter comme un réseau de diffraction [152]. La polymérisation permettrait de rendre le système adressable sous champ électrique et d'aller plus loin dans l'exploitation de textures de la phase N_{TB} pour d'éventuelles applications de dépointage (beam-steering).

Cependant, un défi reste à relever : la phase N_{TB} présente l'inconvénient majeur d'être métastable [153]. De nombreux travaux ont été menés pour la stabiliser à température ambiante : synthèse de nouvelles molécules [154], mélanges de mésogènes [153], polymérisation [46]. Cependant, pour l'instant aucune solution ne permet de conserver cette phase à l'ambiante sans limitation de temps. L'échantillon cristallise au bout de quelques heures à quelques jours. La polymérisation des défauts de la phase N_{TB} permettrait de maintenir ces derniers dans la phase nématique, qui est elle, stable.

La démarche suivante a donc été entreprise. Tout d'abord, un travail de formulation a été initié pour générer des réseaux de défauts topologiques de même type sur des surfaces assez grandes pour caractériser leurs propriétés optiques (de l'ordre du cm^2). Ce travail de formulation a ensuite ensuite été poursuivi afin d'obtenir un mélange CB7CB/8CB qui soit en phase nématique à température ambiante et en phase N_{TB} sous l'ambiante. Cela permet, après polymérisation des défauts de la phase N_{TB} d'obtenir un prototype adressable sous champ électrique à température ambiante et qui ne cristallise pas. Enfin, plusieurs types de défauts ont été polymérisés et leurs propriétés électro-optiques ont été étudiées.

L'intérêt de ce travail est double. D'un point de vue fondamental, il approfondit l'analogie entre la phase SmA et la phase N_{TB}. D'un point de vue applicatif, il permet de surmonter deux inconvénients de la phase N_{TB} en vue d'applications optiques.

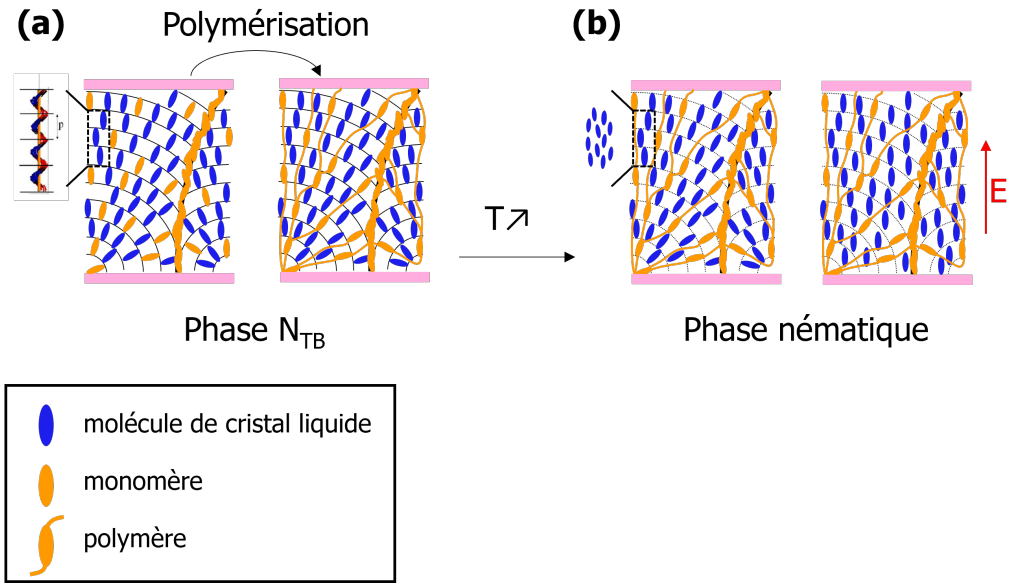


Figure 4.1 – *Démarche utilisée dans ce chapitre : polymérisation des défauts de la phase N_{TB}. (a) Des défauts sont générés en phase N_{TB} : les pseudo-couches, symbolisées par des traits pleins, se courbent. Une faible fraction de monomère est ajoutée au cristal liquide puis polymérisée. Les fibres de polymère formées suivent le cristal liquide liquide. (b) Le cristal liquide est chauffé en phase nématique mais les défauts sont conservés, grâce au réseau polymère. Les pseudo-couches n'existent plus (représentées en pointillés) mais le champ du directeur des défauts de la phase N_{TB} est conservé. Le cristal liquide répond au champ électrique car il est en phase nématique.*

4.2 . Matériel et méthodes

Des mélanges 8CB/CB7CB sont préparés et polymérisés selon le protocole décrit dans la section 2.3.3 du chapitre 2. Trois types d'échantillons ont été préparés, selon les protocoles présentés dans le tableau 2.6.

Avant d'arriver aux mélanges présentés dans cette section, quelques tests ont été faits pour limiter la cristallisation de l'échantillon en phase N_{TB}. Mélanger le CB7CB avec d'autres cristaux liquides permet d'élargir la plage de stabilité de la phase N_{TB} (figure 4.2.a). Les mélanges permettent également de retarder la cristallisation : le CB7CB pur cristallise en quelques heures à température ambiante alors que le mélange CB7CB/8CB/8OCB (60 :20 :20) peut rester en phase N_{TB} à température ambiante jusqu'à 6 jours. En revanche, la présence de polymère ne permet pas d'empêcher la cristallisation en phase N_{TB} (figure 4.2.b).

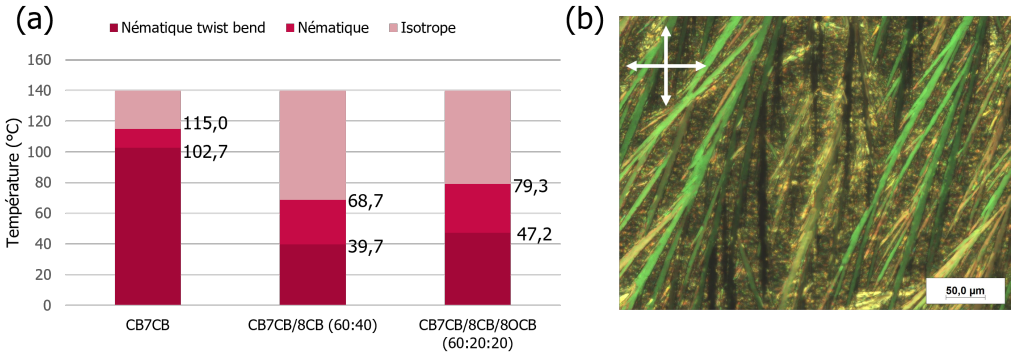


Figure 4.2 – *(a) Températures de transition de phase pour plusieurs mélanges de CB7CB.(b) Cristaux mis en évidence par microscopie optique dans un mélange CB7CB/8CB/8OCB (60 :20 :20) malgré la présence de polymère (2 wt% de monomère), température ambiante.*

4.3 . Résultats

4.3.1 . Génération de différentes textures dans la phase N_{TB} : FCDs, texture de type rope, doubles hélices

Nous avons observé principalement 3 types de textures dans la phase N_{TB} : des coniques focales, une "rope-like texture", caractéristique de la phase N_{TB}, des doubles hélices, et parfois également des stripes (figure 4.3). Nous n'avons essayé de polymériser que les 3 premières textures. Il est possible de jouer sur plusieurs paramètres pour favoriser l'apparition de l'une de ces textures : l'ancrage, l'épaisseur de la cellule, la composition du mélange, la vitesse à laquelle la transition de phase N-N_{TB} est franchie et enfin l'application d'un champ électrique. Le paragraphe qui suit détaille l'étape d'obtention de grandes plages de textures.

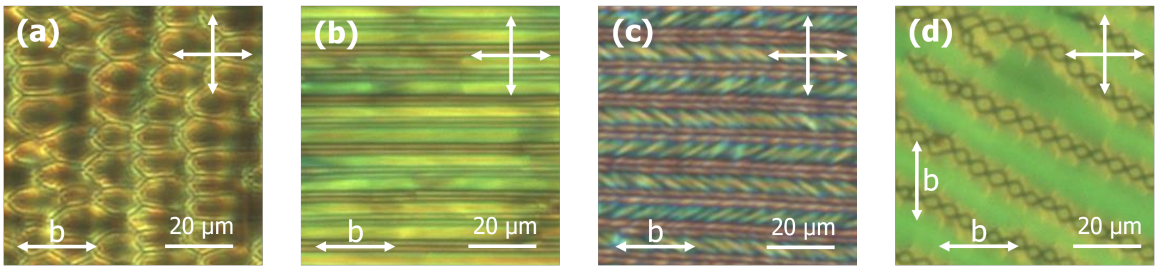


Figure 4.3 – *Images de microscopie optique en lumière polarisée des différents types de textures de défauts observables en phase N_{TB}. (a) coniques focales (b) stripes (c) rope-like texture (d) doubles hélices. (b montre la direction de brossage.)*

Coniques focales et rope-like texture

Dans le cas d'un ancrage planaire parallèle, deux textures de défauts entrent en compétition : les coniques focales et la rope-like texture. Il est possible de jouer sur deux paramètres pour obtenir exclusivement l'une de ces textures : l'épaisseur de la cellule et la vitesse à laquelle la transition N/N_{TB} est franchie.

Lorsque les échantillons sont suffisamment fins (3 µm d'épaisseur), la rope-like texture est observée sur toute la surface de l'échantillon (1 cm^2). Cela avait déjà été décrit [72]. Lorsque l'échantillon est épais (10 µm d'épaisseur), une coexistence des deux types de défauts est observée (figure 4.4). Pour paver la surface avec uniquement des coniques focales, il faut passer la transition suffisamment rapidement (vitesse supérieure à 1°C/min).

Description et obtention des ropes L'apparition de la rope-like texture est généralement précédée de l'apparition de stripes (figure 4.5). La période des stripes est égale au double de l'épaisseur de la cellule [71] et leur formation est généralement interprétée par l'instabilité d'Helfrich-Hurault [42]. Lorsque la température diminue et que la transition N/N_{TB} est franchie, on observe donc d'abord des stripes (jusqu'à environ 1°C sous la transition) qu'il est possible de faire grandir en faisant des oscillations de température au voisinage de la transition de phase. Lorsque la température diminue, des stries apparaissent sur les stripes : la texture se mue en rope-like texture. Les ropes sont probablement des défauts topologiques car des lignes singulières sont observables sans analyseur (figure 4.4).

Les stripes/ropes n'apparaissent pas sur toute la surface de l'échantillon pour des cellules épaisses (> 3 μm). Cependant, il est possible de faire croître les stripes grâce à des oscillations de température dans la phase N_{TB} mais au voisinage de la transition N_{TB}/N (figure 4.6).

Coniques focales Les grandes plages de coniques focales sont observées dans les cellules épaisses (10 μm) en ancrage planaire (figure 4.7.a) après une descente assez rapide en température (1°C/min). A ce titre, la phase N_{TB} se distingue de la phase SmA : on n'observe pas de coniques focales en SmA

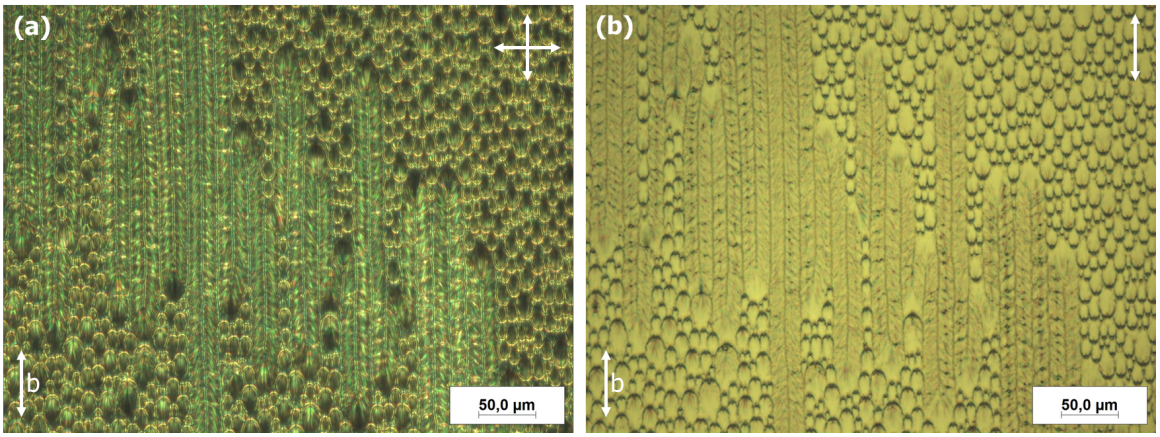


Figure 4.4 – *Coexistence de coniques focales et de rope-like texture en phase N_{TB}. Cellule de 13,5±1,1 μm d'épaisseur, ancrage planaire parallèle, CB7CB/8CB (60 : 40). (a) Image entre polariseur et analyseur croisés à 45°C. (b) Image sans analyseur à 45°C.*

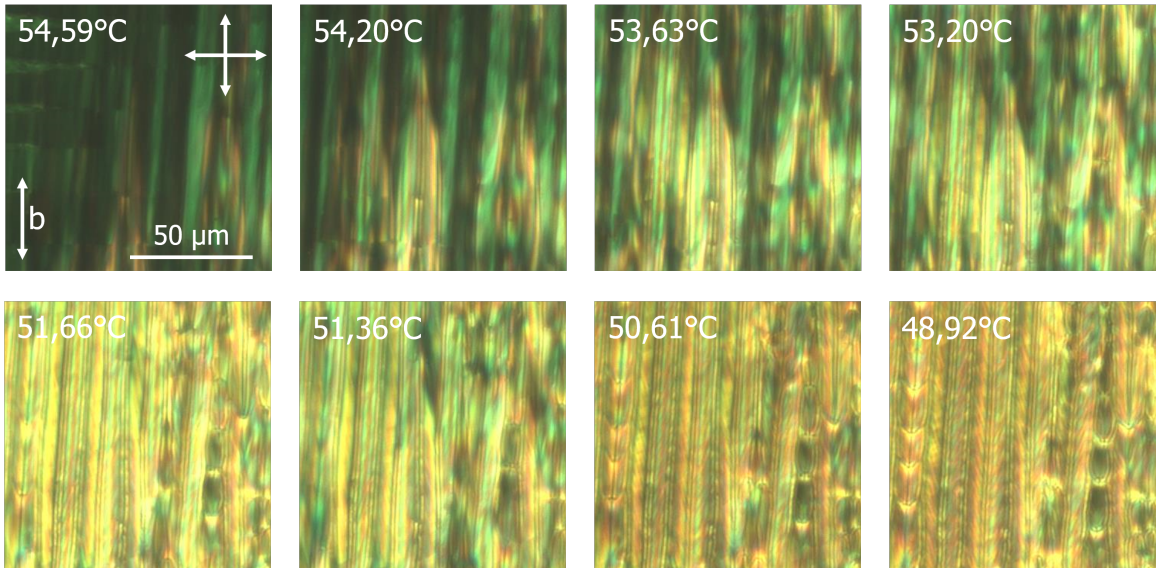


Figure 4.5 – *Formation de la rope-like texture. Cellule de 8,8±1 μm d'épaisseur, ancrage planaire parallèle, mélange CB7CB/8CB (60 : 40). Séquence d'images lors de la descente en température dans la phase N_{TB} à 1°C/min. $T_{N/N_{TB}}$=54,6°C*

en ancrage planaire. Les défauts observés ne sont sans doute pas des EHFCD. Il s'agit peut-être de paraboles. Il est aussi possible d'observer des coniques focales en ancrage hybride (figure 4.7.b) mais les défauts diffèrent de ceux obtenus en ancrage planaire. L'apparition des coniques focales dépend également de la composition du mélange CB7CB/8CB : pour des mélanges CB7CB/8CB (40 : 60) il devient difficile d'observer un réseau de coniques focales, même en cellule épaisse (figure 4.8). Cela pourrait être dû à la variation des constantes élastiques ou de l'enthalpie de transition en fonction de la composition [41].

Doubles hélices

Les doubles hélices n'ont été observées que dans les cellules planaires twistées (90°). Les doubles hélices sont toujours orientées à 45° des deux axes de brossage. Deux orientations sont donc possibles. Les deux peuvent être observées simultanément dans l'échantillon (figure 4.9.a). L'axe de la double hélice est sans doute lié au sens du twist lorsque le cristal liquide est encore en phase nématique. Cela est vérifiable en observant l'échantillon en phase nématique avec une lame onde avant

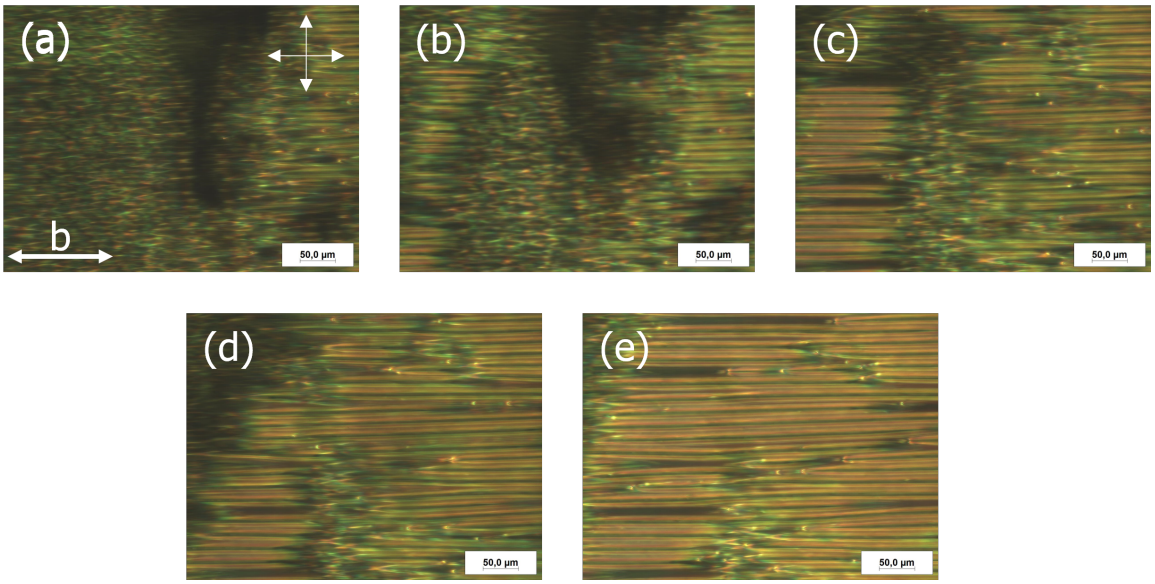


Figure 4.6 – *Croissance de stripes grâce à des oscillations de température dans la phase N_{TB} au voisinage de la transition N_{TB}/N. Oscillations entre 106,5°C et 106,7°C, $T_{N_{TB}/N}$=106,8°C. CB7CB, cellule planaire ancrage planaire unidirectionnel, 10 μm d'épaisseur.*

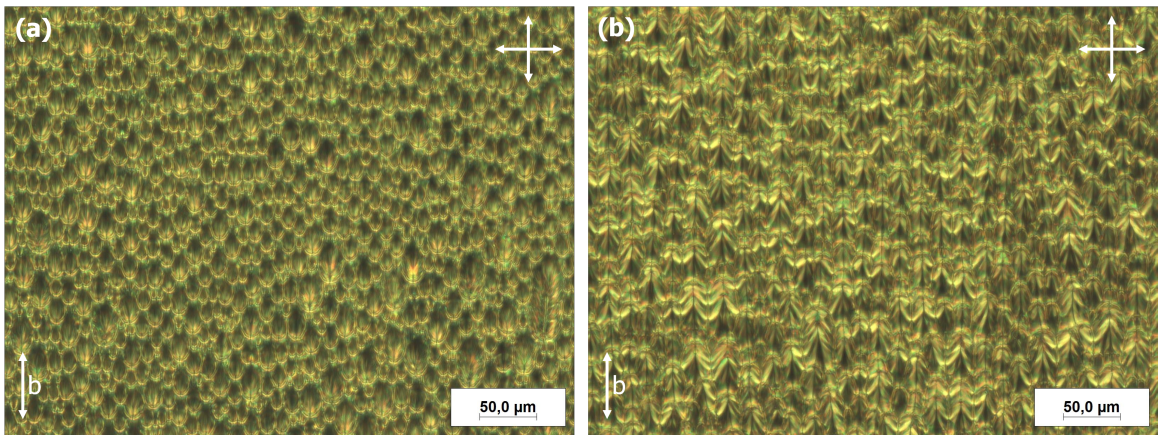


Figure 4.7 – *Coniques focales observées en phase N_{TB} pour des mélanges CB7CB/8CB (60 : 40). La transition N/N_{TB} est franchie à 1°C/min. (a) Cellule de 13,5±1,1μm d'épaisseur, ancrage planaire. (a) Cellule de 12,5±0,5μm d'épaisseur, ancrage hybride (planaire unidirectionnel et hométrope).*

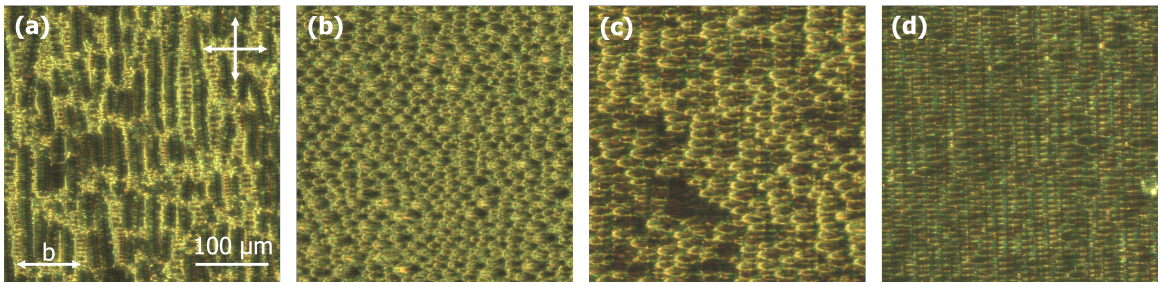


Figure 4.8 – *Effet de la composition du mélange CB7CB/8CB sur la formation du réseau de coniques focales. Ancrage planaire, cellule de 10 µm d'épaisseur, transition N/N_{TB} franchie à 1°C/min. (a) CB7CB/8CB (70 : 30). (b) CB7CB/8CB (60 : 40). (c) CB7CB/8CB (50 : 50). (d) CB7CB/8CB (40 : 60).*

de passer la transition N/N_{TB}. Sur la figure 4.9.b, l'échantillon présente des domaines de signes de twist différents en phase nématique, ce qui conduit à un mélange d'orientations des doubles hélices en phase N_{TB}.

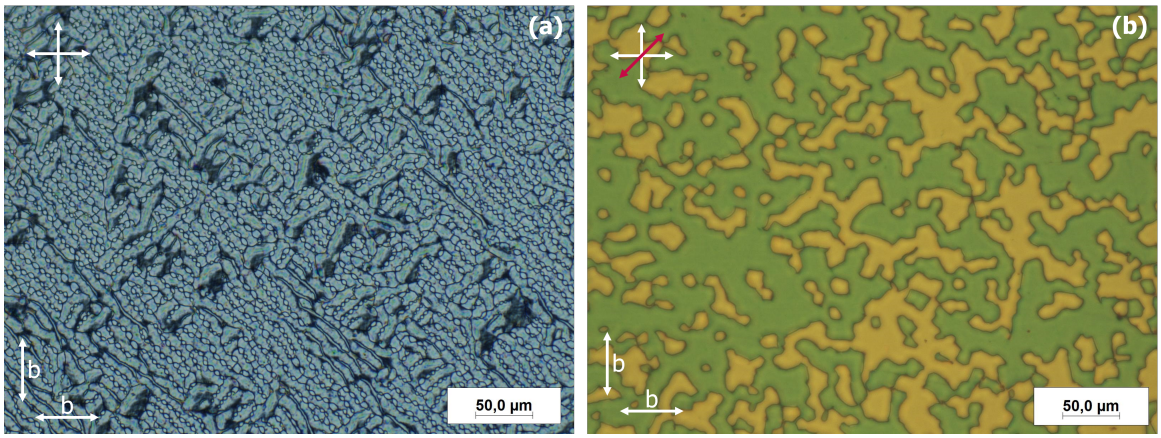


Figure 4.9 – *(a) Doubles hélices observées au microscope polarisant, phase N_{TB}, cellule twistée à 90 °, 5 μm d'épaisseur, CB7CB/8CB (40 : 60). Les doubles hélices sont orientées à 45° des axes de brossage mais deux orientations sont observées. (b) Approximativement même zone de l'échantillon observée en phase nématique, avant la formation des doubles hélices. La lame onde permet de visualiser les deux sens de twist. Les zones vertes correspondent à une orientation du directeur en moyenne parallèle à l'axe lent de la lame onde et les zones jaunes à des zones où le directeur est en moyenne perpendiculaire à l'axe lent de la lame onde.*

Pour pallier ce problème et obtenir de grands domaines de doubles hélices orientées selon le même axe, il faut donc au préalable obtenir une phase nématique avec un seul sens de twist. Pour cela il est possible d'appliquer un faible champ électrique. Le nématique s'aligne et lorsque le champ est coupé, il ne reste qu'un sens de twist. Cependant, nous n'avons pas réussi à faire nucléer les doubles hélices en phase N_{TB} par la suite. Il est également possible de travailler sur la transition de phase isotrope/nématique pour obtenir un seul domaine de twist. La transition isotrope/nématique étant du premier ordre, une coexistence de phases est observée à la transition : la phase nématique nuclée dans la phase isotrope, ce qui conduit à l'apparition de domaines de signes de twist différents (figure 4.10.a). Cependant ces domaines ne sont pas parfaitement énergétiquement équivalents car l'ancrage planaire n'est pas parfaitement parallèle : il existe un angle de pretilt de quelques degrés dans le cas de couches de PVA. En faisant osciller la température en phase nématique mais au voisinage de la phase isotrope, il est donc possible de petit à petit faire croître un domaine de twist au détriment de l'autre (figure 4.10).

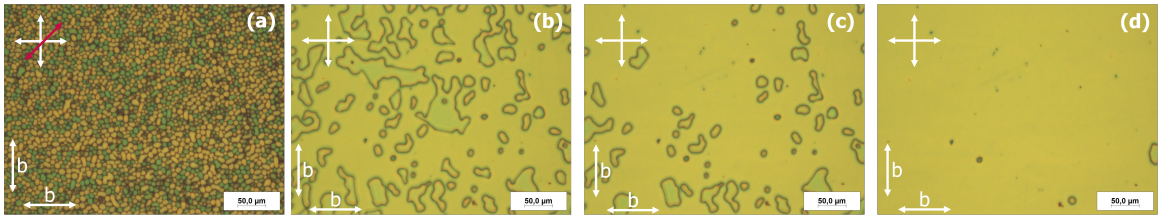


Figure 4.10 – *Croissance d'un seul domaine de twist grâce à des traitements thermiques dans la phase nématique au voisinage de la phase isotrope. Cellule twistée de 5 μm d'épaisseur, CB7CB/8CB (40 : 60). (a) Transition isotrope-nématique (58,9°C) : nucléation de domaines des deux sens de twist visibles grâce à la lame onde. (b) 57,5°C, juste après la transition. (c) 58°C après 4 oscillations entre 50°C et 58°C. (d) 58°C après une vingtaine d'oscillations entre 50°C et 58°C.*

Les doubles hélices n'apparaissent pas spontanément lorsque la transition N/N_{TB} est franchie, quelle que soit la rampe de température. Des cycles de température dans la phase N_{TB} ont été nécessaires pour générer d'abord des désinclinaisons orientées à 45° par rapport à l'axe de brossage

et ensuite pour faire croître les doubles hélices à partir de ces désinclinaisons (figure 4.11). L'axe des doubles hélices est orienté dans le même sens que le twist du directeur en phase nématique, comme illustré par l'image en phase nématique avec la lame onde dans la figure 4.11.a.

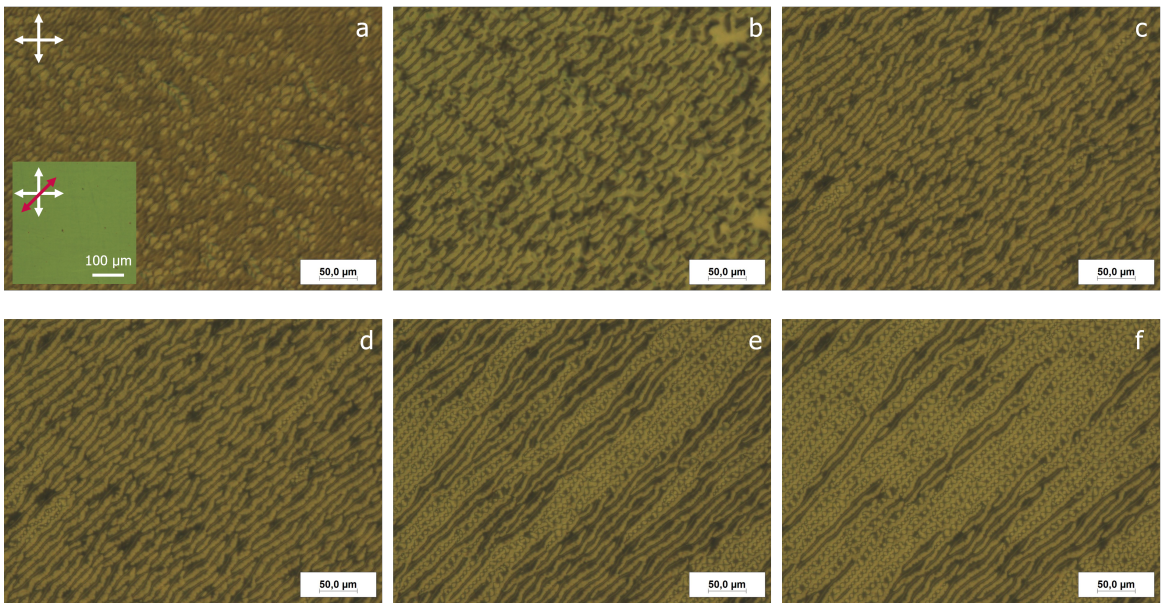


Figure 4.11 – *Formation de doubles hélices dans un échantillon de type 3 (ancrage planaire twisté à 90°, 5 μm d'épaisseur, CB7CB/8CB (40 : 60)). Des cycles de température entre 11,2°C et 0°C, dans la phase N_{TB} ont été effectués pour faire croître les doubles hélices. Les rampes de température varient entre 1°C/min et 10°C/min. (a) 10,2°C, après 1 cycle de température. Insert : échantillon en phase nématique (20°C) avant le début du traitement thermique observé avec une lame onde. (b) 11,4°C après 2 cycles. (c) 10°C après 7 cycles. (d) 10°C après 9 cycles. (e) 11,2°C après 37 cycles. (f) 11,2°C après 40 cycles. En phase nématique, l'échantillon apparaît vert avec une lame onde. Le directeur est donc en moyenne parallèle à l'axe lent de la lame onde. Les doubles hélices se développent selon cet axe.*

Il est aussi possible de faire apparaître des doubles hélices en appliquant des champs électriques. Nous avons réussi à paver l'espace d'un réseau de doubles hélices en appliquant une série d'échelons de tension (figure 4.12). Les doubles hélices croissent de façon séquentielle : un échelon de tension est appliqué pendant environ 2 s (entre 5 V lorsqu'il y a peu de doubles hélices et 12 V lorsque l'espace est pavé) puis le champ est coupé et le système relaxe quelques secondes. C'est pendant cette période de relaxation que les doubles hélices croissent. Sur la figure 4.13 on peut observer la formation d'une nouvelle boucle de double hélice.

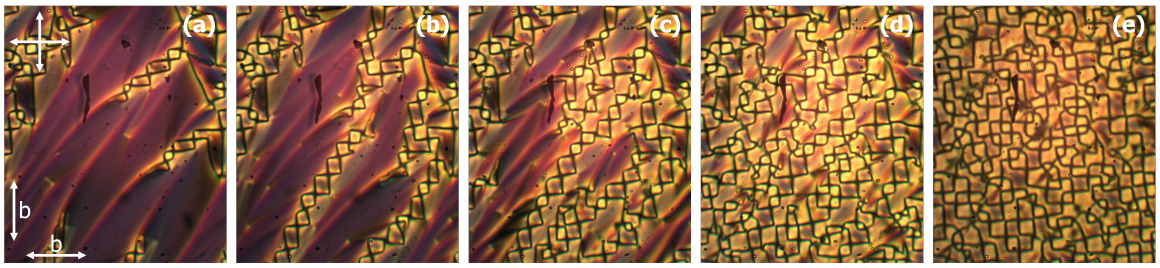


Figure 4.12 – *Formation d'un réseau de doubles hélices en phase N_{TB} par application d'une séquence de champs électriques. CB7CB purifié, cellule twistée (90°) de 4 μm d'épaisseur, 105,4°C. (a) après quelques échelons de 5 V (b) après une dizaine d'échelons de 5 V (c) après une dizaine d'échelons de 7 V (d) après une dizaine d'échelons de 10 V (e) après une dizaine échelons de 12 V.*

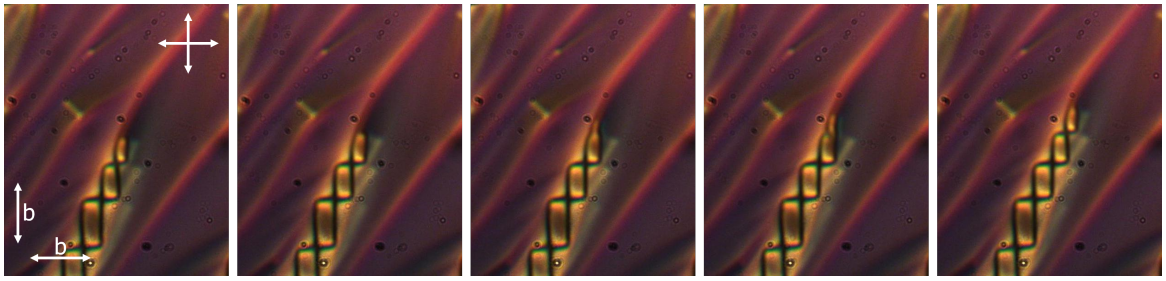


Figure 4.13 – *Croissance d'une double hélice lorsque le champ électrique est coupé. La boucle grossit jusqu'à une taille limite puis une nouvelle boucle apparaît. Cellule twistée à 90° de 4 μm d'épaisseur, CB7CB, 105,4°C (phase N_{TB}).*

Des doubles hélices ont déjà été observées dans les phases SmA et SmA* [55, 155] et, comme les FCD, elles semblent maintenir l'épaisseur de la couche constante [3, 55]. Cela révèle une profonde analogie entre les phases SmA et N_{TB}.

4.3.2 . Echantillons de type 1 : réseau de FCDs

Les échantillons polymérisés de type 1 (cellule de 10 μm d'épaisseur, ancrage planaire, tableau 2.6) présentent dans la phase N_{TB} une texture qui ressemble à un réseau de coniques focales (figure 4.14). Ces défauts ont un diamètre d'environ 5 μm. Le réseau de coniques focales est parfaitement préservé lorsque l'échantillon est chauffé en phase nématique (58°C) et la cellule diffuse donc fortement la lumière, comme prévu (figure 4.14).

Pour quantifier le pouvoir de diffusion, nous utilisons la notion de "pouvoir cachant" (α) définie dans le chapitre 2 (paragraphe 2.5.9). Il n'y a pas de différence significative dans les mesures de α entre les phases N_{TB} et N : α = 91,5% à 37°C et 90,5% à 58°C. Cependant, une forte variation de α en fonction de l'orientation du polariseur a été observée dans les deux phases (figure 4.15). Cela est probablement lié à l'anisotropie des défauts et au fait que le cristal liquide est biréfringent.

Lorsqu'un champ électrique est appliqué perpendiculairement aux surfaces de la cellule, à 37°C dans la phase N_{TB}, le pouvoir cachant diminue légèrement (89,9% à 40 V). En revanche, lorsque l'échantillon est soumis à la même procédure, mais à 58°C en phase N, la grille à l'arrière plan devient visible (figure 4.14), l'échantillon reste homogène et le pouvoir cachant diminue de façon beaucoup plus marquée : il passe de 90,5% à 0 V à 68,6% à 40 V. La dépendance détaillée de α en fonction de la tension est présentée dans la figure 4.16. La différence dans l'évolution du pouvoir cachant avec la tension entre la phase N et N_{TB} est probablement dû au fait que la phase N_{TB} est plus organisée donc plus difficile à aligner le long du champ électrique que la phase N.

Les temps de relaxation sont assez rapides dans les deux phases : , 4,4$\pm$0,2 ms à 35°C (N_{TB}) et 2,0$\pm$0,1 ms à 60°C (N). Comme dans la phase SmA, la réorientation sous champ de l'axe de l'hélice dans la phase N_{TB} ne se produit pas car elle impliquerait la formation et la migration d'une grande densité

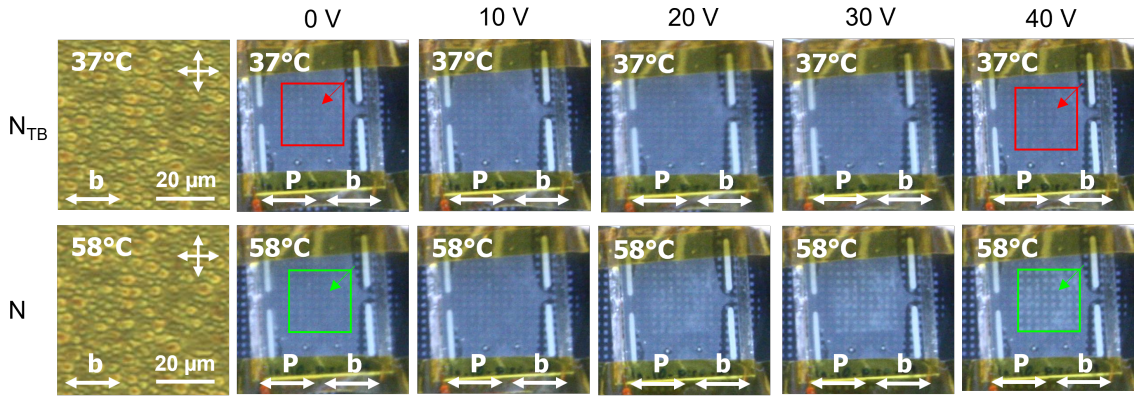


Figure 4.14 – *À gauche : images de microscopie polarisée d'un échantillon de type 1 (37°C : phase N_{TB}, ligne supérieure; 58°C : phase N, ligne inférieure). À droite : série d'images illustrant l'effet du champ électrique sur le pouvoir de diffusion de la cellule. P représente l'axe du polariseur et r l'axe de brossage. Le champ électrique est appliqué dans la zone délimitée par les carrés rouges ou verts. Dans la phase N_{TB} (ligne du haut, 37°C), aucun changement du pouvoir de diffusion n'est observé lorsque le champ électrique augmente : la grille est aussi floue à 0 V qu'à 40 V (flèches rouges dans les carrés rouges). Dans la phase N (rangée du bas, 58°C), une diminution du pouvoir de diffusion est observée lorsque le champ électrique augmente : la grille de fond est plus visible à 40 V qu'à 0 V (flèches vertes dans les carrés verts). Photographies prises dans les conditions décrites dans Matériaux et méthodes.*

de défauts [156]. Bien que le pouvoir cachant à l'état transparent doive encore être réduit et que la température de fonctionnement doive être abaissée à la température ambiante, cette expérience montre que la preuve de concept développée précédemment pour la phase SmA peut en effet être étendue à la phase N_{TB}. On peut polymériser les défauts de la phase N_{TB} pour faire un prototype de vitrage actif.

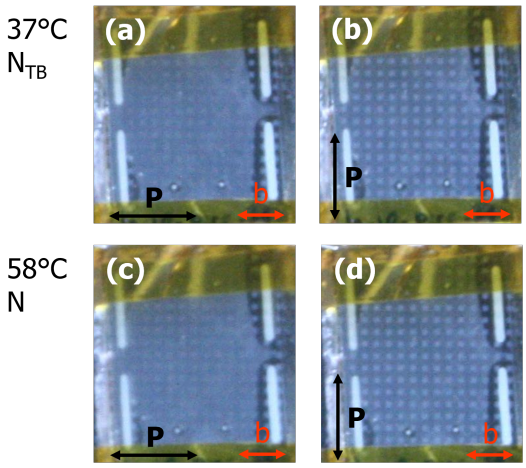


Figure 4.15 – *Effet de l'angle entre l'axe du polariseur (P) et l'axe de brossage (b) sur le pouvoir cachant en phase N_{TB} (37°C, a et b) et en phase N (58°C, c et d). (a) 37°C, phase N_{TB}, polariseur parallèle à l'axe de brossage, α=91,5%. (b) 37°C, phase N_{TB}, polariseur perpendiculaire à l'axe de brossage, α=65,0%. (c) 58°C, phase N, polariseur parallèle à l'axe de brossage, α=90,5%. (d) 58°C, phase N, polariseur perpendiculaire à l'axe de brossage, α=63,9%.*

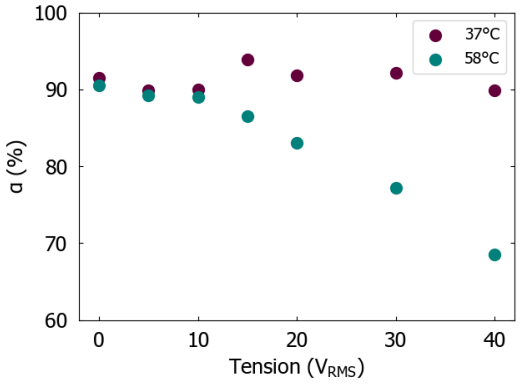


Figure 4.16 – *Évolution du pouvoir cachant (α) en fonction de la tension pour un échantillon de type 1 (coniques focales polymérisées). A 37°C l'échantillon est en phase N_{TB} et à 58°C il est en phase N.*

4.3.3 . Echantillons de type 2 : rope-like texture

Effet du champ électrique

Les échantillons de type 2 (ancrage planaire, 3 μm d'épaisseur, tableau 2.6) présentent une texture de type "rope-like texture" sur toute la surface de la cellule (environ 1 cm^2) lorsque le cristal liquide est en phase N_{TB} (10°C). Cette texture est typique de la phase N_{TB} [16]. La période a été mesurée par transformée de Fourier et vaut 2,8 μm (figure 4.17). Cependant, cette période est probablement la moitié de la période réelle de la texture puisque des dislocations avec un vecteur de Burger de 2 ont été systématiquement détectées (figure 4.18). On devine une structure en chevron dans les ropes lorsque l'image est examinée avec attention. Cela confirme que la période mesurée par transformée de Fourier de l'image est égale au double de la période réelle [42, 150].

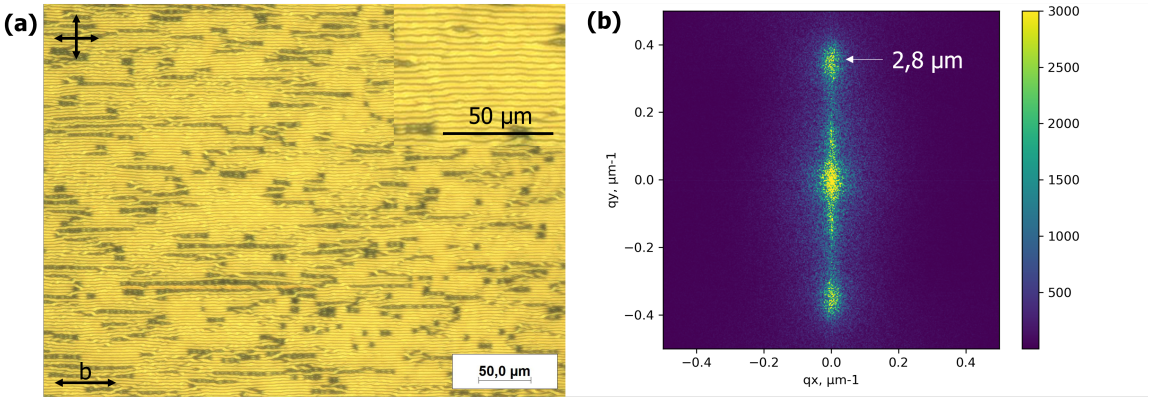


Figure 4.17 – *(a) Échantillon de type 2 observé au microscope polarisant entre polariseur et analyseur croisés. L'échantillon présente une texture de type "rope-like texture". (b) Transformée de Fourier de l'image de microscopie.*

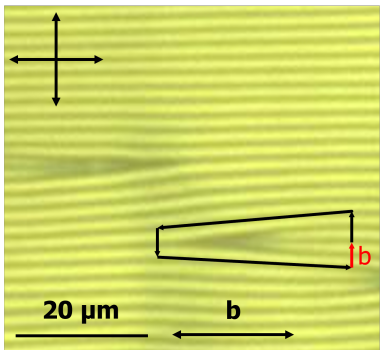


Figure 4.18 – *La rope-like texture ne présente que des dislocations dont le vecteur de Burgers est deux fois supérieur à la période des bandes. Cela suggère que, bien que la transformée de Fourier donne une période de 2,8 μm, la période réelle est probablement de 5,6 μm. En fait, un motif en chevrons est à peine détectable, mais le contraste des images de microscopie n'est pas assez fort pour affecter la transformée de Fourier. Cellule de 3 μm d'épaisseur, ancrage planaire, CB7CB/8CB (60 : 40), ST03021 (5%), DMPA (3%).*

Nous avons montré qu'il était possible de conserver la rope-like texture de la phase N_{TB} dans la phase N grâce à la polymérisation (figure4.19). Cela permet de conjuguer les propriétés optiques de la rope-like texture, qui est spécifique à la phase N_{TB}, aux propriétés électro-optiques de la phase nématique. Lorsqu'un champ électrique est appliqué perpendiculairement à la surface de la cellule dans la phase N_{TB} polymérisée (10°C), le directeur s'aligne le long de la direction du champ électrique, mais il ne revient que partiellement dans sa configuration initiale lorsque le champ est coupé (figure 4.19.b). Lorsque le champ électrique est appliqué dans la phase N (25°C), le directeur s'aligne le long

de la direction du champ électrique, mais, contrairement à la phase N_{TB}, il revient parfaitement dans sa configuration initiale quand le champ est coupé. Dans cette situation, la réponse électro-optique est similaire à la transition de Fréedericksz habituelle [17], mais la tension seuil est moins marquée.

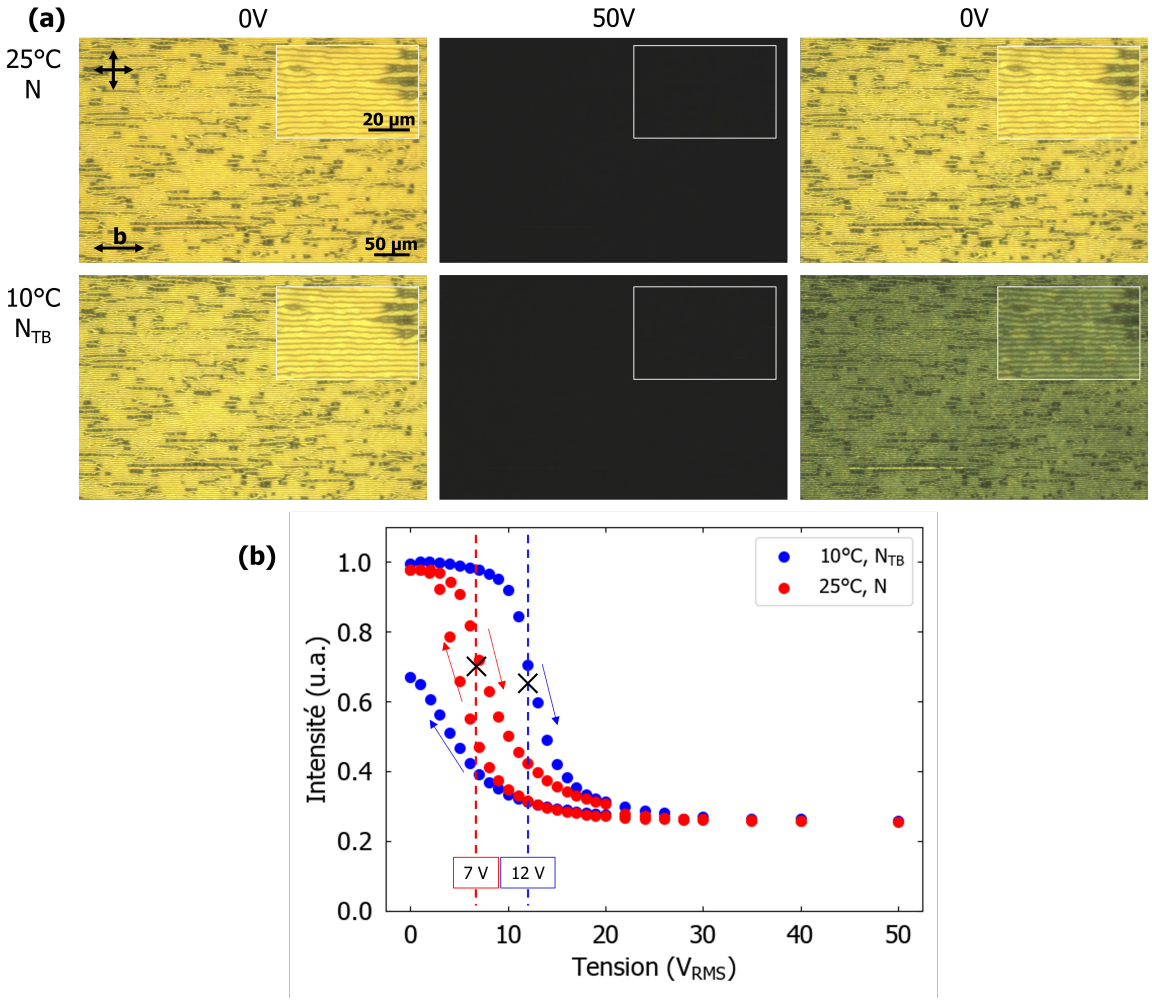


Figure 4.19 – *(a) Évolution de la texture avec le champ électrique. Échantillon de type 2 observé au microscope entre polariseur et analyseur croisés. (b) Évolution de l'intensité de l'image de microscopie en fonction de la tension en phase nématique et nématique twist-bend. L'intensité est calculée en sommant les pixels de l'image après que cette dernière ait été convertie en niveaux de gris.*

Nous choisissons alors comme critère pour la tension de seuil la valeur du point d'inflexion de la courbe électro-optique (figure 4.19) : 7 V_{RMS} à 25°C et 12 V_{RMS} à 10°C. Ces tensions de seuil sont inférieures à celles mesurées pour les PDLC (17 V_{RMS} [157]), les PSLC (environ 20 V_{RMS} [14]) ou pour les domaines coniques focaux polymérisés dans les phases smectiques A : nous avons réalisé des expériences montrant que 90% de l'état transparent est obtenu à environ 20 V_{RMS}. En fait, dans les deux phases, l'échantillon de type 2 est presque parfaitement aligné le long du champ à 20 V_{RMS} (figure 4.19.b). Bien que le processus d'alignement du champ soit réversible dans la phase N, une petite hystérèse est observée. L'intensité lumineuse est réduite de 75%. Le contraste entre l'état transparent et l'état diffusant peut être comparé à la littérature sur les PDLC et les PSLC, bien que les auteurs étudient généralement directement les propriétés de diffusion en fonction de la tension : pour les PDLC, la lumière spéculaire transmise passe de 0% à l'état diffusant à 90% à l'état transparent [157], pour les PSLC, la lumière spéculaire transmise diminue de 45% lorsque la tension augmente [14] et pour les FCD polymérisés dans la SmA, le haze diminue de 50% à 25% lorsque la tension est appliquée.

En raison des fortes variations zénithales et azimutales des orientations du directeur en l'absence de champ, et de l'ancrage du directeur sur les structures fines du réseau polymère, l'ajustement de la courbe électro-optique est actuellement hors de portée.

Le temps de relaxation est de 5,2±0,8 ms, ce qui est conforme à la littérature sur les PSLC [77]. Des temps de relaxation d'environ 1 ms ont été observés pour les PDLC (en fonction de la taille des gouttelettes) et d'environ 10 ms pour les PSLC et les FCD polymérisés [10].

Propriétés de diffusion de la lumière par la rope-like texture

Lorsqu'un échantillon de type 2 (polymérisé en phase N_{TB}, et en phase N à température ambiante), est éclairé par un faisceau laser, jusqu'à 7 ordres de diffraction de la lumière ont été observés (figure 4.20). La période du réseau a été calculée à l'aide de la formule : a = kλ/sinθ_k, où k est l'ordre de diffraction, λ est la longueur d'onde du faisceau laser et θ_k est l'angle entre le faisceau direct et le faisceau diffracté. Le résultat obtenu avec le laser vert est de 5,54±0,07 μm, ce qui correspond bien à la valeur obtenue précédemment avec l'image de microscopie en lumière polarisée. Il convient de noter que, comme prévu pour un phénomène de diffraction, la période ne dépend pas de la longueur d'onde du laser (figure 4.20). Elle est également indépendante de la tension électrique (figure 4.21). L'efficacité de la diffraction (diffraction efficiency, DE) est définie comme $DE_i = I_i/I_0$, où I_i est l'intensité du i-ième pic diffracté et I_0 l'intensité du faisceau incident [158]. Les pics de diffraction étant larges (c'est-à-dire plus larges que la résolution instrumentale), leur intensité a été intégrée pour calculer le DE. DE_1 diminue d'un ordre de grandeur (de 0,14 à 0,015) lorsque la tension augmente de 0 V à 20 V (figure 4.22). La largeur des pics pourrait être due à la faible régularité du réseau de défauts, car un élargissement similaire du pic a été observé dans la transformée de Fourier des images de microscopie optique (figure 4.17).

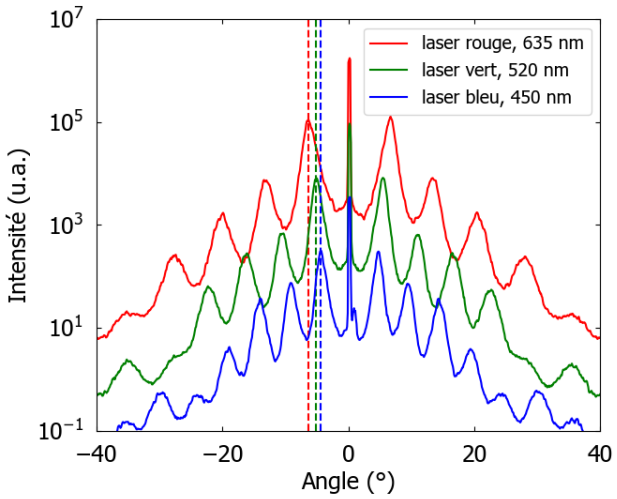


Figure 4.20 – *Profil angulaire d'intensité de trois faisceaux laser (rouge, vert et bleu) par un échantillon de type 2. Le faisceau laser est polarisé circulairement. La position du premier ordre est signalée par les lignes pointillées. Elle se décale lorsque la longueur d'onde augmente : -6,4° pour le laser rouge, -5,1° pour le laser vert, -4,4° pour le laser bleu.*

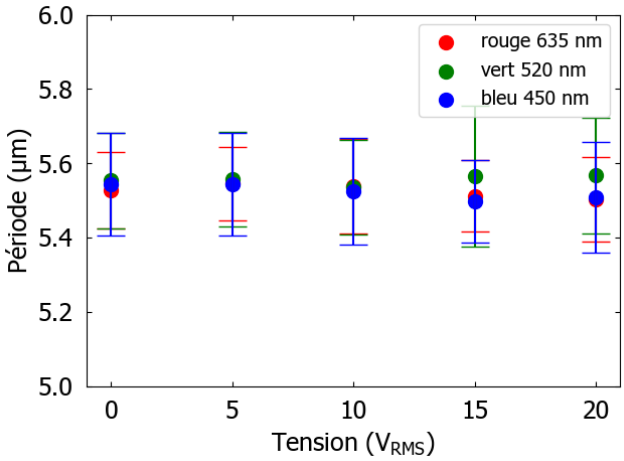


Figure 4.21 – *Évolution de la période d'un échantillon de type 2 en fonction de la tension pour trois longueurs d'onde du laser.*

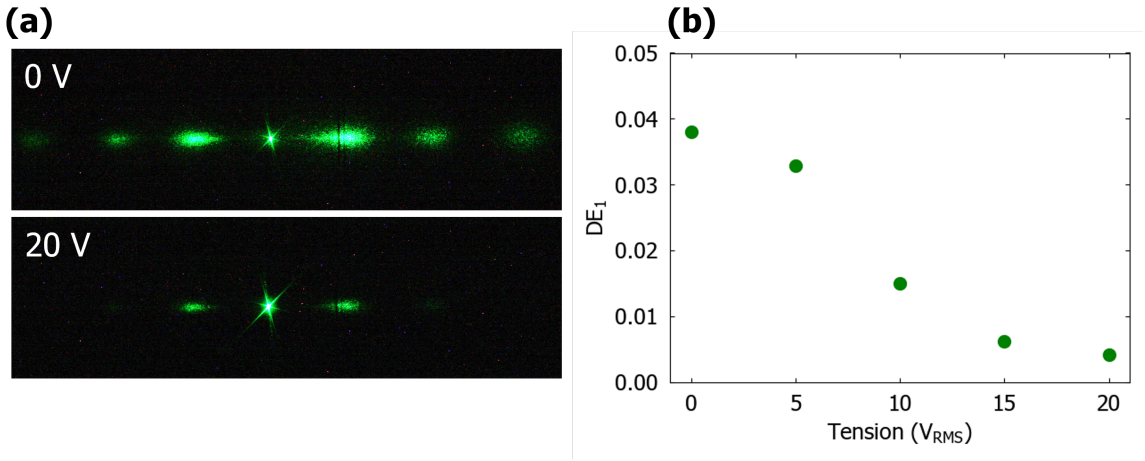


Figure 4.22 – *(a) Photographies de la figure de diffraction d'un laser vert par un échantillon de type 2 à 0 V_{RMS} et à 20 V_{RMS}. (b) Évolution de l'efficacité de diffraction (1er ordre) en fonction de la tension appliquée à un échantillon de type 2.*

4.3.4 . Échantillons de type 3 : doubles hélices

Les échantillons de type 3 (ancrage planaire twisté à 90°, 5 μm d'épaisseur, tableau 2.6) présentent en phase N_{TB} des doubles hélices (DH) orientées à 45° par rapport aux axes de brossage (figure 4.23.a). La distance typique entre les DH est de 10,5 μm et le pas de l'hélice DH est de 11 μm (figure 4.23.b).

Lorsque l'échantillon est chauffé en phase N (25°C), la texture est conservée, probablement grâce au réseau polymère. Dans les deux phases, lorsqu'un champ électrique est appliqué perpendiculairement aux surfaces de la cellule, le directeur s'aligne dans la direction du champ électrique au-delà d'une certaine tension : les points d'inflexion des courbes électro-optiques (figure 4.24.b) ont été mesurés à 10 V à 25°C et à 23 V à 10°C. À 50 V, l'échantillon n'est pas complètement noir entre polariseur et analyseur croisés, ce qui indique que le directeur n'est pas encore complètement aligné dans la direction du champ électrique. La transition est réversible dans la phase N, mais pas dans la phase N_{TB} (figure 4.24). Le temps de relaxation est de 5,8±0,6 ms, une valeur tout à fait similaire à celle des échantillons décrits précédemment. Les échantillons de type 3 diffractent également la lumière, mais seuls quelques ordres de diffraction sont visibles (figure 4.25). La figure de diffraction ressemble bien à la transformée de Fourier de l'image de microscopie (figure 4.23).

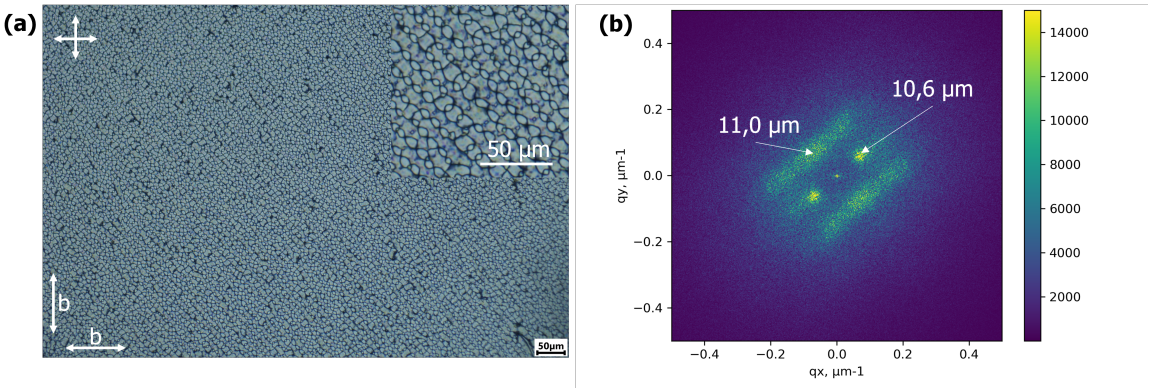


Figure 4.23 – *(a) Texture d'un échantillon de type 3 observée au microscope optique en lumière polarisée. Un réseau de doubles hélices orienté à $45°$ des axes de brossage est observé. (b) Transformée de Fourier de l'image de microscopie.*

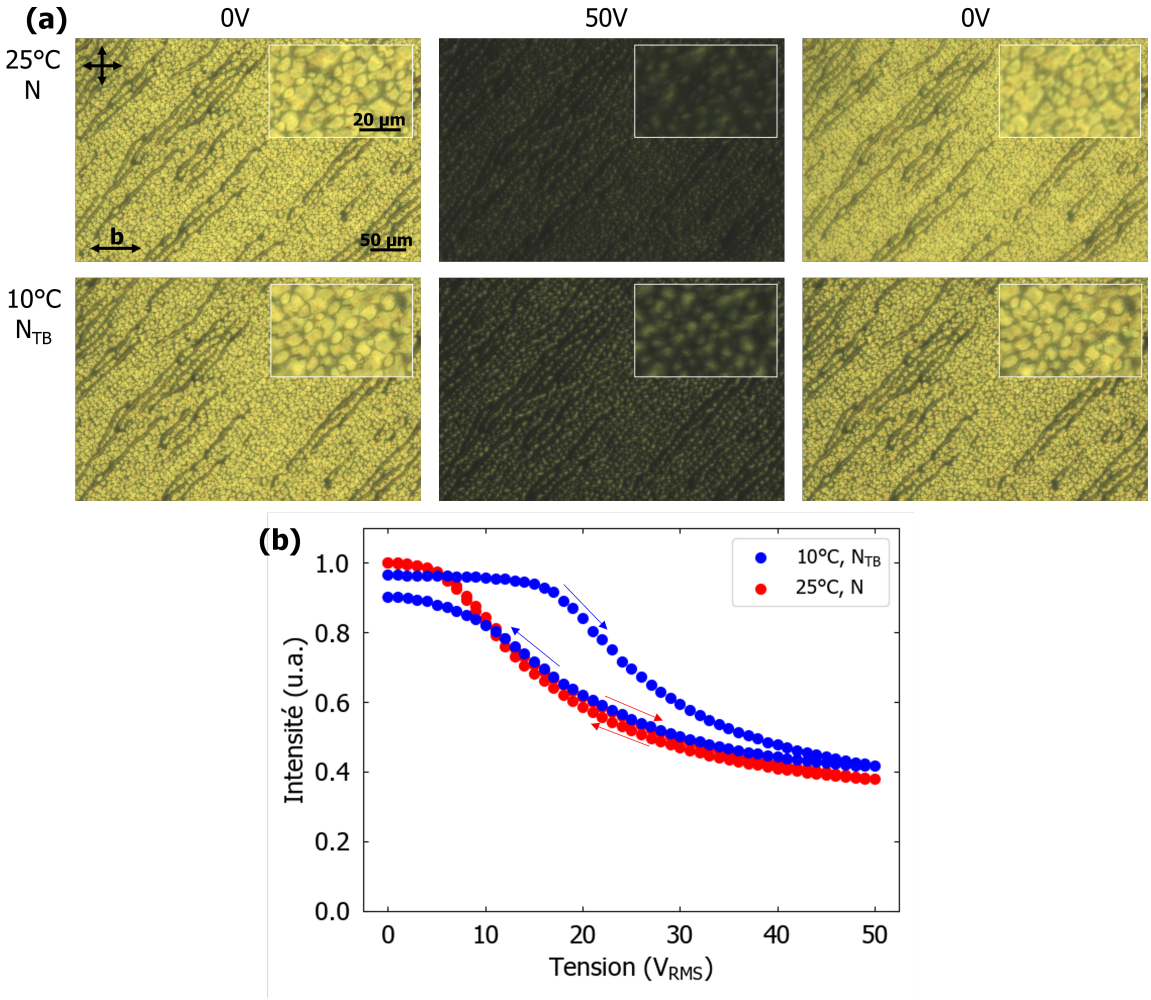


Figure 4.24 – *(a)) Évolution de la texture avec le champ électrique. Échantillon de type 3 observé au microscope entre polariseur et analyseur croisés. (b) Évolution de l'intensité de l'image de microscopie en fonction de la tension en phase nématique et nématique twist-bend. L'intensité est calculée en sommant les pixels de l'image après que cette dernière ait été convertie en niveaux de gris*

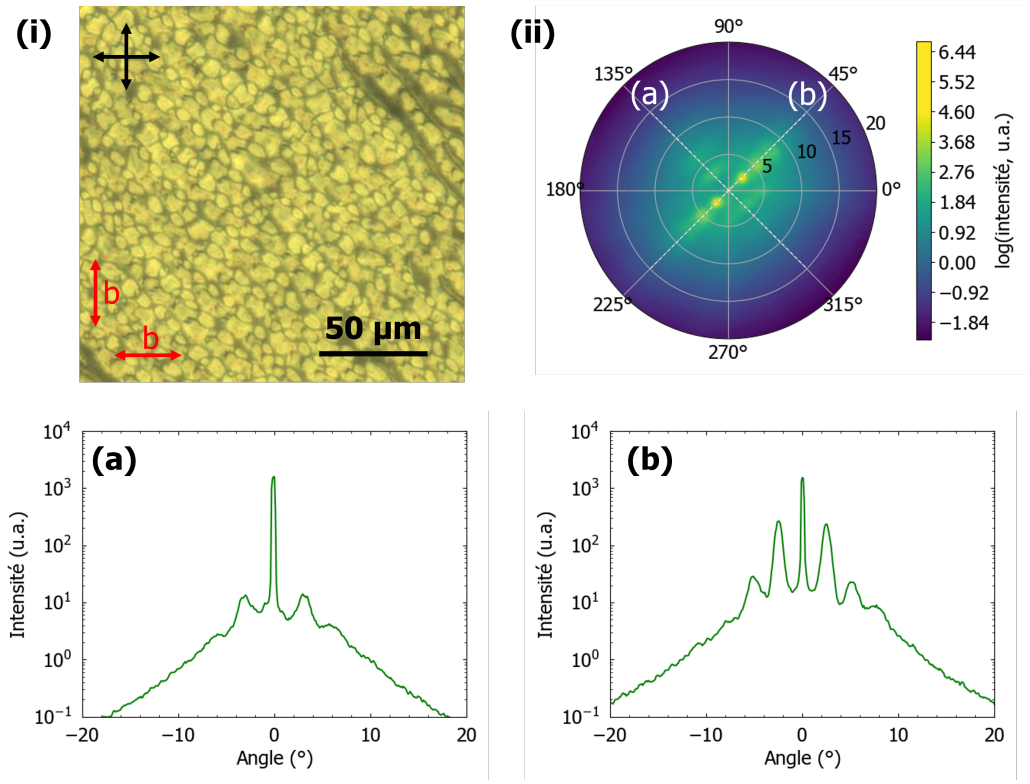


Figure 4.25 – *(i) Image de microscopie optique polarisée d'un échantillon de type 3 (doubles hélices) (ii) Figure de diffraction d'un laser vert polarisé circulairement (λ=520 nm) par un échantillon de type . (a) Profil d'intensité diffusée le long de la ligne (a) en pointillés sur la figure (ii). (b) Profil d'intensité diffusée le long de la ligne (b) en pointillés sur la figure (ii).*

4.4 . Discussion

4.4.1 . Le réseau polymère

Un travail de formulation a été nécessaire pour maintenir les défauts de la phase N_{TB} dans la phase nématique par polymérisation. Si trop de monomère est ajouté au cristal liquide ($\geq$12 wt%), le mélange reste inhomogène. Chauffer l'échantillon dans la phase isotrope ou ajouter du toluène ne permet pas dans ces cas de dissoudre tout le monomère. La cellule est alors difficile à remplir par capillarité, même lorsque l'échantillon est en phase isotrope. Ceci est probablement dû au fait que la limite de solubilité du monomère a été dépassée. Au contraire, si la quantité de monomère est trop faible ($\leq$2 wt%), les défauts de la phase N_{TB} ne sont pas maintenus dans la phase nématique, bien que le réseau polymère modifie la texture de la phase nématique (chapitre 2, figure 2.16). En revanche, pour les systèmes SmA, 2 wt% de monomère suffisent à maintenir les défauts. Un seuil similaire a également été signalé dans la phase N [159].

Plusieurs hypothèses viennent à l'esprit pour expliquer cette différence de concentration seuil entre les phases N_{TB} et SmA. Premièrement, les défauts de la phase N_{TB} n'ont pas exactement la même structure que les coniques focales de la phase SmA puisque les lignes singulières n'ont pas exactement la même forme et que les distorsions des cristaux liquides sont légèrement différentes. En raison de ces différences structurelles, il pourrait être plus difficile de conserver les coniques focales, la rope-like texture ou encore les doubles hélices de la phase N_{TB} dans la phase nématique que les coniques focales de la phase SmA. Cependant, une concentration plus élevée de monomère est nécessaire dans la phase N_{TB}, quel que soit le type de défaut, ce qui discrédite cette hypothèse.

Une autre explication serait que le réseau polymère n'a pas la même morphologie dans les phases SmA et N_{TB}. A fraction massique en monomère constante, le nombre de fibres de polymère par unité de volume pourrait être plus élevé dans la phase SmA que dans la phase N_{TB}. La surface de contact entre les fibres de polymère et le cristal liquide serait plus élevée dans la phase SmA et les défauts seraient alors mieux maintenus dans la phase SmA. Ces différences de morphologie pourraient être dues à un processus de séparation des phases différent au cours de la polymérisation, ce qui donnerait des fibres plus épaisses dans la phase N_{TB} que dans la phase SmA. Des images AFM permettent effectivement de montrer que la morphologie du réseau polymère est différente (figure 4.26).

Une troisième explication serait liée au type d'ancrage. Dans les deux cas, la stabilisation des défauts est obtenue par l'ancrage des molécules de cristaux liquides sur les fibres de polymère. Dans la phase N_{TB}, en raison de l'absence d'ordre positionnel, seule l'orientation moléculaire est mémorisée à l'interface polymère-cristaux liquides. Dans la phase SmA, en raison de l'ordre positionnel à longue portée, la position des couches smectiques est également mémorisée pendant le processus de polymérisation, ce qui rend l'ancrage beaucoup plus efficace et donc la stabilisation des défauts.

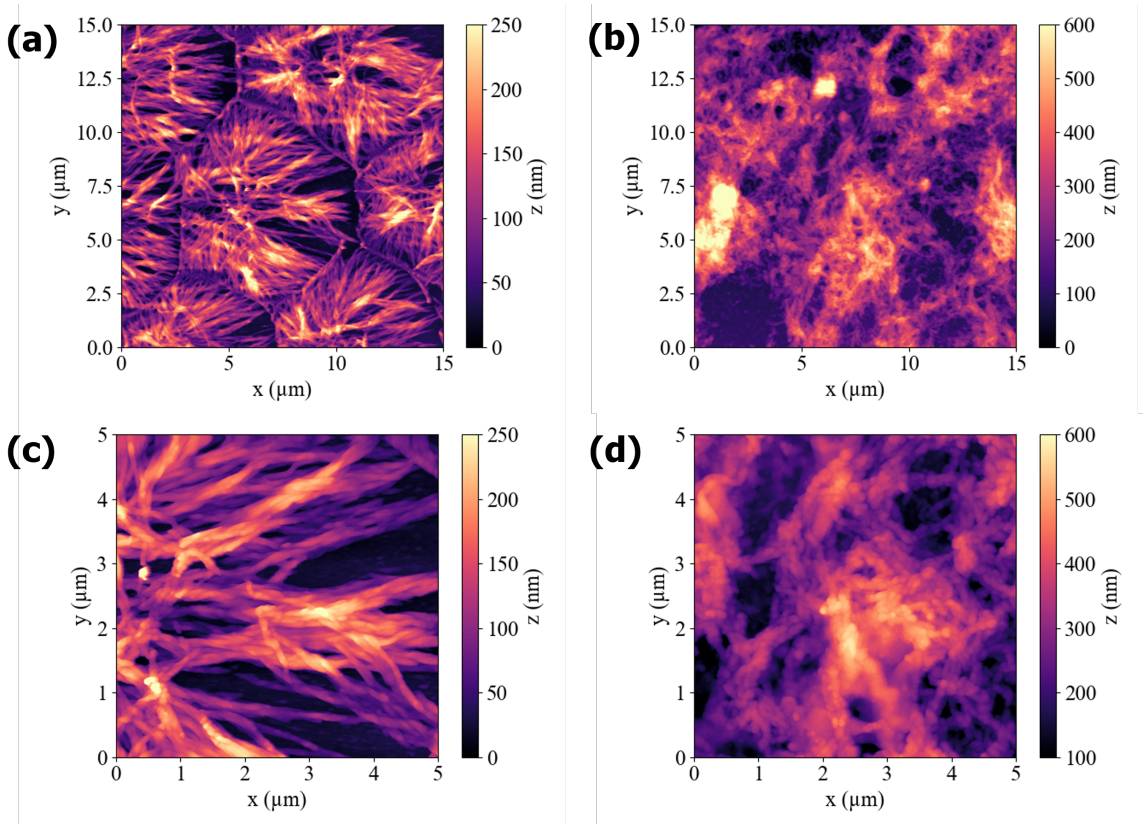


Figure 4.26 – *Comparaison de la morphologie du réseau polymère (images AFM) dans le cas d'une polymérisation en phase SmA (a et grossissement en c) et dans le cas d'une phase N_{TB} (b et grossissement en d). La polymérisation en phase SmA a été conduite en coating alors que le cristal liquide présente des coniques focales (8CB/5CB (80 : 20), ST03021 2 wt% et DMPA 2 wt%) ; la polymérisation en phase N_{TB} a été conduite en cellule en présence de coniques focales (CB7CB/8CB (60 : 40), ST03021 (2 wt%) et DMPA (3 wt%)). L'ouverture de la cellule de N_{TB} a endommagé la structure du polymère sur des distances de l'ordre de 10 μm mais il est suffisamment préservé sur des échelles plus petites (centaine de nm) pour pouvoir discuter de la morphologie des fibres. Les fibres semblent avoir le même diamètre dans les deux cas mais sont composées de petites billes oblongues dans le cas de la polymérisation en phase SmA et de billes sphériques dans le cas de la polymérisation en phase N_{TB}. Cette différence explique peut-être pourquoi la fraction massique en monomère minimale est plus élevée dans le cas de la polymérisation en phase N_{TB}.*

Notre travail montre que, grâce au réseau polymère, les différentes textures (coniques focales, rope-like texture, doubles hélices) de la phase N_{TB} peuvent être maintenues lorsque l'échantillon est chauffé jusqu'en phase nématique. Deux exemples de polymérisation de la rope-like texture dans la phase N_{TB} ont déjà été décrits [46, 150]. Cette approche a été proposée pour la première fois par Panov et al. afin de mieux comprendre la structure de la rope-like texture. En utilisant des images de microscopie électronique à balayage du réseau polymère, après lavage du cristal liquide, Panov et al. ont proposé une organisation en « arêtes de poisson ». Trbejovic et al. ont observé des structures similaires et proposé que l'axe hélicoïdal suive l'axe de brossage et que les fibres de polymères suivent le directeur nématique. Ils assurent également que le réseau polymère stabilise la phase N_{TB} à température ambiante, empêchant la cristallisation de l'échantillon pendant plusieurs mois et rendant la phase N_{TB} métastable. Notre approche est différente dans le sens où la texture de la phase N_{TB} est conservée mais dans la phase nématique. La force d'ancrage du cristal liquide sur les fibres de polymère est probablement suffisante pour imposer au directeur du nématique de suivre la topologie du réseau polymère, qui reflète les textures N_{TB} [133, 160]. De plus, nos échantillons sont complètement stables à température ambiante puisqu'ils sont en phase nématique et non en phase N_{TB}, bien qu'ils présentent des caractéristiques typiques des textures N_{TB} au lieu de textures nématiques.

4.4.2 . Champ électrique

Notre travail montre également que le directeur peut être aligné par un champ électrique à la fois dans les phases N_{TB} et nématique pour les trois types d'échantillons. Cependant, l'alignement n'est réversible que dans cette dernière. Ce résultat était attendu pour la phase nématique, puisque les conditions de notre expérience rappellent celles de la transition de Fréedericksz [17]. La transition de Fréedericksz a été étudiée par Aouini et al.[153] pour un mélange très proche du nôtre (CB7CB/8BCB 42 : 58). Le seuil de Fréedericksz dépend de la température (plus on s'approche de la phase isotrope plus la tension seuil diminue). Pour comparer nos expériences avec les leurs, la notion de température réduite est utilisée et définie comme suit :

$$T_r = \frac{T_{exp}}{T_{I-N}} \tag{4.1}$$

T_{exp} et T_{I-N} sont respectivement la température de l'expérience et la température de la transition de phase isotrope-nématique. Pour T_r=0,9, la tension seuil vaut 1,2 V selon Aouini et al. alors que nous observons une réponse du cristal liquide au champ électrique autour de 3 V, que ce soit pour les doubles hélices ou la rope-like texture. Cette différence est probablement due à l'ancrage du cristal liquide sur les brins de polymère.

Borshch et al. ont discuté du cas de l'analogue de la transition de Fréedericksz dans la phase N_{TB} et ont suggéré que le cristal liquide tourne par blocs dans cette phase pseudo-lamellaire [35]. De plus, Challa et al. ont montré que la texture "stripes" pouvait être supprimée en appliquant un champ magnétique, mais que les "stripes" ne réapparaissaient pas lorsque le champ était supprimé [42]. Nous avons développé ici une méthode pour rendre cette transformation réversible grâce à la polymérisation. En effet, lorsque l'échantillon est en phase nématique, il conserve la rope-like texture (ou coniques focales ou doubles hélices) mais il peut être aligné de manière réversible par un champ électrique.

Nous avons remarqué une différence de tension seuil selon la texture puisqu'elle est de l'ordre de 7 V pour la rope-like texture, mais d'environ 10 V pour les doubles hélices. Ceci confirme que le mécanisme d'alignement est ici très différent de la transition de Fréedericksz qui repose sur une compétition entre le couple en volume qui favorise l'alignement du cristal liquide le long du champ et le couple d'ancrage aux surfaces des cellules. Dans les échantillons polymérisés, le couple d'ancrage agit sur les fibres qui sont réparties dans tout le volume de la cellule.

Nos mesures du temps de relaxation montrent qu'il ne semble pas dépendre beaucoup de l'épaisseur des cellules ni de la texture (figure 4.27, échantillons de types 2 et 3). Les deux échantillons ont la même composition chimique et les mesures ont été effectuées à la même température (25°C, phase

nématique). Ce comportement est en effet inhabituel : la comparaison des mesures avec ce qui est attendu de la théorie est présenté en figure 4.27.a. Dans la phase nématique, pour la transition de Fréedericksz dans une géométrie impliquant la constante élastique de twist (K_{22}), le temps de relaxation τ_D est donné par : $\tau_D = (\gamma_1 d^2)/(K_{22}\pi^2)$ (où γ_1 est la viscosité de rotation, d est l'épaisseur de la cellule et K_{22} est la constante élastique de torsion)[28]. Dans notre cas, τ_D ne dépend pas de l'épaisseur de la cellule car la distance caractéristique à considérer est probablement la taille de la maille du réseau polymère. De plus, comme prévu, le temps de relaxation diminue avec l'augmentation de la température (figure 4.28), probablement en raison de la diminution de la viscosité.

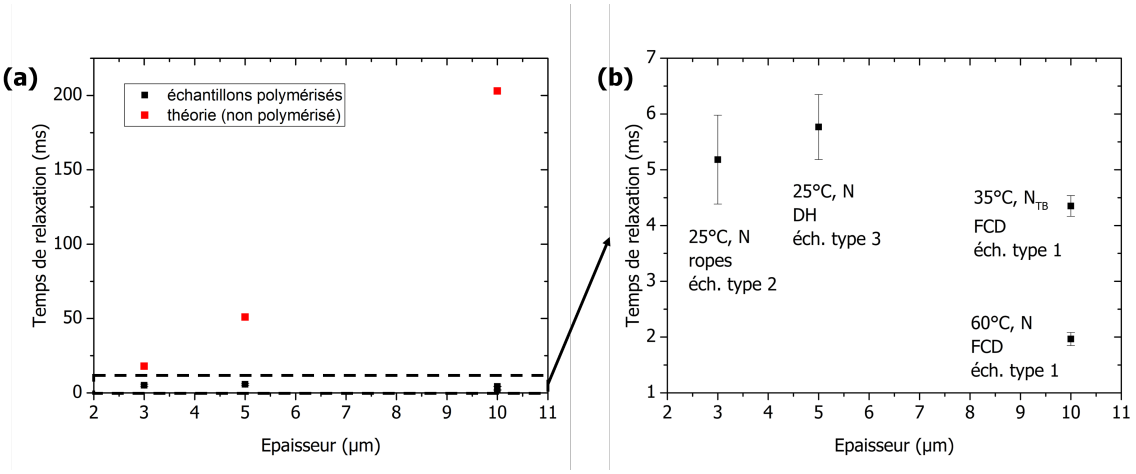


Figure 4.27 – *Évolution du temps de relaxation en fonction de l'épaisseur de la cellule pour des échantillons polymérisés et comparaison au cas théorique sans polymère ($\tau_D = (\gamma_1.d^2)/(K.\pi^2)$, γ_1 = 0.1 Pa.s, d est l'épaisseur de la cellule et K=5.10^{-12} N). La figure (b) est un grossissement de la zone en pointillés signalée dans la figure (a).*

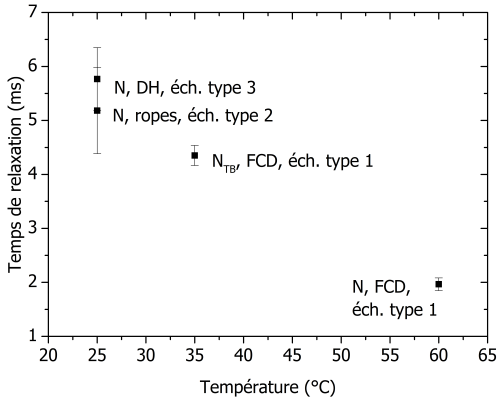


Figure 4.28 – *Évolution du temps de relaxation en fonction de la température pour des échantillons polymérisés.*

4.4.3 . Propriétés optiques

Les trois types d'échantillons diffusent la lumière. Les échantillons de type 1 diffusent fortement la lumière et masquent donc la grille à l'arrière plan (figure 4.14), suggérant des applications possibles dans les fenêtres intelligentes pour générer de l'opacité sur demande. Les échantillons de type 1 répondent au champ électrique en phase N mais pas en phase N$_{TB}$. Ce système est très similaire au prototype de Boniello et al. [10], ce qui conforte l'analogie entre les phases smectique A et N$_{TB}$. Des niveaux élevés de pouvoir cachant sont obtenus dans les deux cas (échantillons de type 1 et échantillons

de l'article de Boniello et al. [10]). Les deux échantillons ont la même épaisseur (10 μm) et le même type de texture (coniques focales). Les propriétés de diffusion sont probablement déterminées à la fois par les textures et par l'épaisseur de l'échantillon. Cependant, l'état transparent des échantillons de type 1 est moins clair que celui des échantillons de Boniello. Cela pourrait être dû à une plus grande quantité de polymère, 5 wt%, dans les échantillons de type 1, contre 2 wt% dans les échantillons de Boniello. Cela semble confirmé par les mesures de haze des FCDs polymérisés en phase smectique dans le chapitre 4 : plus la fraction massique en monomère augmente, plus le haze augmente dans l'état transparent. A 5 wt% il atteint 35 % à 40 V, ce qui n'est pas très éloigné des 45 % mesurés pour le système à base de N_{TB}. La propagation de la lumière dans ces échantillons n'est pas triviale et fait l'objet du chapitre 6.

Les échantillons de type 2 sont également intéressants car leur texture est assez bien ordonnée et donc plus facile à étudier. La figure de diffraction laser de ces échantillons est très similaire à la transformée de Fourier des images au microscope (figure 4.19, figure 4.17). La période calculée à partir des expériences de diffraction vaut 5,5 μm. Celle mesurée à partir des images de microscopie vaut 2,8 μm. Cependant les images de microscopie optique ne sont pas assez contrastées pour distinguer un motif en chevrons, visible sur des échantillons plus épais et probablement également existant dans les échantillons de type 2. La période réelle est donc de 5,6 μm (un chevron=2 bandes). Hormis cette caractéristique, la transformée de Fourier des images de microscopie est similaire à la figure de diffraction par un laser. Par conséquent, de tels échantillons peuvent être considérés comme des réseaux de phase [152] dont l'efficacité de diffraction peut être ajustée d'un facteur 10 avec un champ électrique, avec des valeurs similaires à celles rapportées dans la littérature [161]. Les réseaux ajustables électriquement à base de cristaux liquides nécessitent généralement une étape de microstructuration (photolithographie [162], masque à micro-motifs [161], polymères à base d'azobenzène[163, 164]). Ici, les défauts qui apparaissent naturellement dans la phase N_{TB} sont simplement utilisés dans une approche bottom-up avec peu d'étapes de fabrication.

4.5 . Conclusion

Nous avons obtenu de grands domaines de trois types de textures dans la phase N_{TB}, à savoir des coniques focales, la "rope-like texture" et des doubles hélices. Ces trois textures ont été polymérisées pour préparer des PSLC. Grâce au réseau polymère, les textures N_{TB} sont conservées lorsque le système est chauffé en phase nématique. La formulation du système nous a permis d'obtenir des échantillons en phase nématique, à température ambiante, avec des textures (rope-like et doubles hélices) caractéristiques de la phase nématique twist-bend. Cela permet de conserver les propriétés optiques de défauts observés en phase N_{TB} mais en éliminant les inconvénients de cette phase : métastabilité (donc cristallisation en quelques heures, voire quelques jours) et réponse au champ électrique difficile. Les propriétés optiques de ces systèmes ont été étudiées sous champ électrique en phase nématique. Les coniques focales polymérisées diffusent fortement la lumière et pourraient être utilisées pour des applications de vitrage intelligent d'une manière similaire aux réseaux de défauts de la phase SmA. La rope-like texture polymérisée diffracte la lumière et se comporte comme un réseau de phase dont l'efficacité de diffraction peut être ajustée par un champ électrique.

Le développement ultérieur de ces travaux viserait à mieux comprendre le flou dû à la propagation de la lumière dans la texture FCD et les différences dans le processus de polymérisation entre les phases SmA et N_{TB}. Par ailleurs, l'étude de la formation des doubles hélices, type de texture encore peu connu, pourrait bénéficier de la "fixation" d'échantillons par polymérisation à différentes étapes de la formation de la texture.

Ce travail a fait l'objet d'un article publié dans le journal *Soft Matter* [165] et figurant dans l'annexe 3.

5 - Exploitation de textures cristal liquide pour contrôler l'agrégation de nanoparticules

5.1 . Introduction

L'assemblage de nanoparticules est une problématique largement abordée dans le domaine de la physico-chimie. Diverses propriétés peuvent être atteintes grâce au comportement collectif des nanoparticules. Par exemple, la résonance plasmonique est affectée par l'agrégation des nanoparticules : l'intensité de la résonance diminue et un décalage vers le rouge est observé [166]. Cela peut être exploité pour la détection d'espèces qui causeraient l'agrégation de nanoparticules (par exemple benzylmercaptan) [167]. De même, les spectres de photoluminescence de quantum dots sont différents lorsque ceux-ci sont dispersés en solution, agrégés de façon non contrôlée ou assemblés en un supercristal [168]. Si l'agrégation n'est pas maîtrisée, un décalage vers le rouge est observé et le pic s'élargit.

Un exemple concret d'application de comportements collectifs est l'effet SERS (Surface-Enhanced Raman Scattering), dont les récents développements ont été résumés dans la revue [169]. Lorsque des analytes sont en contact avec une nanostructure plasmonique, l'intensité du signal Raman est amplifié jusqu'à un facteur 10^8, ce qui permet de détecter une unique molécule. Les applications sont nombreuses en biologie [170], chimie, catalyse etc... mais nécessitent de structurer l'assemblage de nanoparticules, ce qui est en général atteint par des techniques de type top-down.

De façon plus générale, une grande variété de techniques a été développée pour contrôler l'agrégation de nanoparticules ; elles sont listées dans la revue [171] : origami d'ADN, co-polymères à bloc, utilisation de tensioactifs, substrats patternés [172].

Ces techniques sont en général assez lourdes ou parfois difficilement reproductibles. C'est pour cela qu'il peut être intéressant d'utiliser une matrice s'ordonnant spontanément. Les cristaux liquides sont d'excellents candidats pour cela. Cependant plusieurs sortes de comportements peuvent être observés selon le type de phase cristal liquide, le type de nanoparticules, la présence ou non de défauts topologiques... [173-175]. En plus de l'organisation des nanoparticules induite par le cristal liquide, ces systèmes mixtes présentent l'avantage d'être souvent adressables sous champ électrique [176].

La littérature sur les composites cristal liquide/particules est très vaste.

Un premier type d'hybride cristal liquide/nanoparticule est les "liquid-crystalline nanoparticles" [177]. Il s'agit de nanoparticules greffées de ligands adéquats pour présenter un comportement cristal liquide thermotrope.

Un deuxième type d'hybride est les mélanges cristal liquide thermotrope/nanoparticules. Dans ce cas, il convient d'abord de faire la distinction entre les nanoparticules, dont le diamètre est du même ordre de grandeur que les mésogènes, et les microparticules, dont le diamètre est grand devant la taille des molécules [91]. En effet, les interactions avec la matrice cristal liquide sont gouvernées surtout par l'entropie dans le premier cas et par les déformations élastiques de la matrice dans le second cas. Nous ne nous intéresserons qu'au premier cas pour deux raisons : les microparticules dans les cristaux liquides ont été énormément étudiées dans la littérature et cette gamme de taille ne permet pas d'observer les effets collectifs mentionnés ci-dessus.

Le système cristal liquide/nanoparticules le plus simple est une phase nématique dans laquelle sont dispersées des nanoparticules sphériques. Dans ce genre de système aucune agrégation contrôlée des nanoparticules ou formation de réseau n'est observée [95, 178]. Cependant les propriétés électro-optiques [179], la dynamique du déplacement des nanoparticules [180, 181] et les transitions de phase en présence de nanoparticules [182, 183] ont été étudiées. Par exemple, la présence de nanoparticules d'or diminue le seuil de Fréedericksz [178].

Pour s'approcher des applications décrites ci-dessus, il peut être utile d'utiliser des matrices cristal liquides présentant des défauts topologiques. Deux types de phases ont été étudiées à cet effet : la phase cholestérique et la phase smectique A. Il a été montré que les nanoparticules se positionnent préférentiellement sur les lignes de désinclinaison des défauts topologiques pour minimiser l'énergie du système [67, 184]. Ainsi, des rubans de nanoparticules ont été formés en utilisant la texture fingerprint [185] d'une phase cholestérique ou les stries huileuses d'un smectique A [94]. Quelques tests ont aussi été faits dans les TFCDs, soit en patternant le substrat [186, 187], soit en utilisant un cristal liquide fluoré [188]. Ces études ont montré que les nanoparticules se plaçaient au centre du défaut.

Les études sur ces systèmes sont encore très fondamentales mais quelques applications peuvent être envisagées. Le groupe d'E. Lacaze a montré qu'il est possible de faire varier la fréquence de la résonance plasmonique en formant de petites chaînes de nanoparticules grâce aux défauts topologiques et que ce phénomène dépend de la polarisation de la lumière [94]. Kim et. al ont utilisé les agrégats de nanoparticules générés par un réseau de coniques focales pour exploiter l'effet SERS et détecter des espèces chimiques très peu concentrées [8]. La thèse de C. Cleret de Langavant [189] visait à agréger de façon réversible dans les coniques focales des nanoparticules de tungstène pour modifier la fréquence de la résonance plasmonique et absorber ou non une partie du spectre solaire dans l'infrarouge. Le système était contrôlé par la température et des applications pour vitrage actif étaient visées. Lee et al. [190] ont également cherché à exploiter les transitions de phase pour agréger de façon réversible des nanobâtonnets d'or et ainsi faire varier de 100 nm la longueur d'onde du pic plasmonique grâce au stimulus de la température. Dans ce cas, les particules n'étaient pas confinées dans les défauts topologiques qui apparaissent naturellement, comme les coniques focales, mais dans un cristal liquide déposé sur une surface texturée par des micropiliers. Enfin, d'un point de vue plus fondamental, les nanoparticules ont été utilisées pour stabiliser les phases bleues [191].

Pour résumer, il y a un grand intérêt à contrôler l'agrégation de nanoparticules et les cristaux liquides sont de bons candidats pour ce faire. Les défauts topologiques sont particulièrement intéressants car les nanoparticules se positionnent dans leur coeur, quelle que soit le type de défauts, pour des raisons de minimisation d'énergie. La littérature à ce sujet est très vaste et les défauts topologiques ont largement été utilisés pour produire des files de nanoparticules, que ce soit dans des stries huileuses smectiques ou des textures fingerprint cholestériques. En revanche, très peu d'articles existent sur l'utilisation d'autres défauts. Quelques études ont été faites avec les coniques focales mais le substrat est en général texturé, ce qui applique une étape de préparation supplémentaire. Nous avons montré dans les chapitres précédents que nous étions capables de produire des réseaux quasi-hexagonaux de coniques focales sans texturer le substrat. L'idée est donc d'utiliser cette organisation naturelle de la matière pour agréger de façon contrôlée des nanoparticules, que ce soit des nanoparticules métalliques (Au) ou semi-conductrices (CdSe).

5.2 . Formulation

Les nanoparticules d'or utilisées ont été synthétisées au LPS par Claire Goldmann (tableau 2.7, [97]). Cela nous a permis de varier quelques unes de leurs propriétés. Un protocole a été développé pour disperser des nanoparticules d'or dans des coniques focales. Pour cela, une solution dans le toluène de nanoparticules est mélangée à un cristal liquide présentant une phase smectique A (8CB). Le mélange est déposé par spin-coating sur un substrat préalablement traité (couche de PVA brossé pour l'ancrage planaire, voire chapitre 2). Le dépôt est ensuite chauffé en phase nématique et lentement refroidi (0,1°C/min) pour permettre, comme on le montrera par la suite, aux défauts de former un réseau régulier sur lequel les nanoparticules viennent se positionner. On obtient ainsi un dépôt de cristal liquide d'environ 3 μm d'épaisseur présentant des coniques focales dans lesquelles sont dispersées des nanoparticules d'or. Pour plus de détails expérimentaux, consulter le chapitre 2 (section 2.4).

Plusieurs paramètres expérimentaux ont été variés pour éviter la formation de gros agrégats de nanoparticules et pour que ces dernières soient bien positionnées sur le réseau de défauts : le ligand des nanoparticules, le solvant, le diamètre des nanoparticules et l'effet du traitement thermique. En combinant deux techniques de microscopie optique (transmission entre polariseur et analyseur croisés et réflexion en champ sombre sans polariseur), il est possible d'obtenir une information sur à la fois la qualité du réseau de défauts et la position des agrégats de nanoparticules. Ces techniques ont donc été utilisées dans cette première section pour travailler la formulation du système.

5.2.1 . Ligand

Le cristal liquide utilisé (8CB) étant hydrophobe, un ligand également hydrophobe doit être greffé à la surface des nanoparticules pour que l'interaction nanoparticule-cristal liquide ne coûte pas trop d'énergie. Deux ligands régulièrement utilisés dans la littérature ont été testés : l'oleylamine et l'hexadécanethiol (figure 5.1).

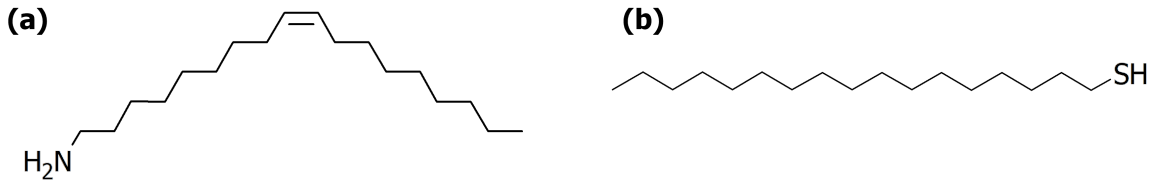


Figure 5.1 – *Ligands testés pour stabiliser les solutions de nanoparticules d'or. (a) Oleylamine. (b) Hexadécanethiol.*

L'effet du ligand est évalué en figure 5.2. D'après les images de microscopie optique en lumière polarisée, le réseau de défauts est mieux défini dans le cas de l'hexadécanethiol. Sur les images de microscopie en champ sombre, des virgules dorées localisées sur les défauts sont visibles dans le cas de l'hexadécanethiol. Nous les attribuons aux nanoparticules d'or dont la propagation du signal dans les coniques focales cause probablement cette forme géométrique particulière. Dans le cas de l'oleylamine, des petits grains dorés sont visibles et ne sont pas localisés dans les défauts. La localisation des nanoparticules est donc moins bien maîtrisée.

Il a été montré que la liaison Au-S est une liaison covalente forte alors que N-Au est une liaison covalente faible. Les systèmes basés sur la liaison Au-S seraient thermodynamiquement stables, ce qui n'est pas le cas des systèmes basés sur la liaison Au-N [192]. Le ligand oleylamine pourrait ainsi se désorber partiellement, ce qui expliquerait pourquoi les résultats sont moins bons dans ce cas.

La question de l'ancrage induit par le ligand sur le cristal liquide pourrait également entrer en jeu. Par exemple, le dodécanethiol (molécule similaire à l'hexadécanethiol et plus étudiée) induit un ancrage homéotrope sur le cristal liquide lorsque qu'il est à la surface de nanoparticules [193]. En revanche, dans le cas de monocouches d'or greffées de dodécanethiol, l'ancrage est plus discuté : il pourrait être planaire [194] ou homéotrope si mélangé avec d'autres longueurs de chaînes [195]. Cependant, pour certains auteurs, la notion d'ancrage à l'échelle de nanoparticules n'a plus de sens physique [91].

Le critère de stabilité à retenir est donc probablement la force de la liaison ligand-or.

Pour la suite des expériences, le ligand hexadécanethiol a été retenu.

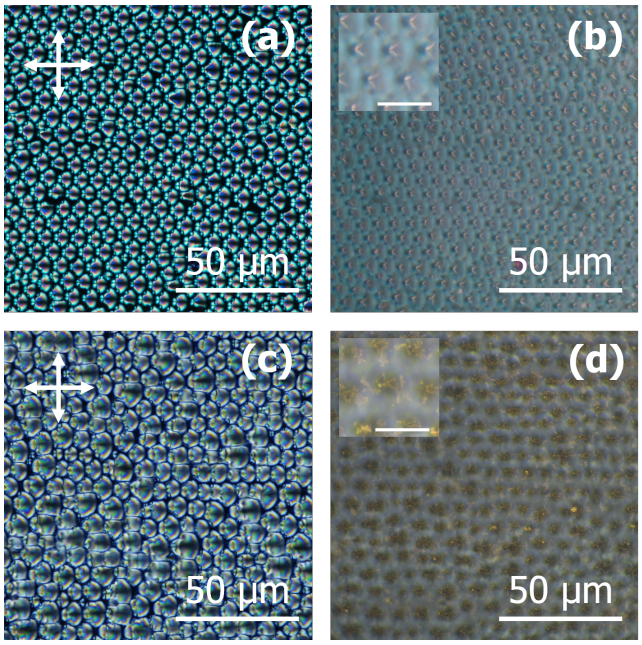


Figure 5.2 – *Effet du ligand sur la dispersion des nanoparticules dans la matrice cristal liquide. (a) Nanoparticules d'or dispersées dans un dépôt de 8CB (concentration : 0,01 % v/v), ligand hexadécanethiol, microscope optique polarisant. (b) Nanoparticules d'or dispersées dans un dépôt de 8CB (concentration : 0,01 % v/v), ligand hexadécanethiol, microscope optique, champ sombre. (c) Nanoparticules d'or dispersées dans un dépôt de 8CB (concentration : 0,01 % v/v), ligand oleylamine, microscope optique polarisant. (d) Nanoparticules d'or dispersées dans un dépôt de 8CB (concentration : 0,01 % v/v), ligand oleylamine, microscope optique, champ sombre. Barre d'échelle des inserts : 10* μm

.

5.2.2 . Solvant

Les nanoparticules sont, dans un premier temps, dispersées dans un solvant hydrophobe. La solution est ensuite mélangée au cristal liquide et déposée sur le substrat. Le solvant doit donc être bien choisi pour que les particules soient d'une part bien dispersées et d'autre part que le solvant soit adapté à la technique de dépôt utilisée (ne s'évapore pas trop vite et n'affecte pas la couche d'ancrage du substrat). Deux solvants ont été testés : le toluène et le cyclohexane. Au premier abord, le cyclohexane semble plus adapté car les particules à l'état de poudre sèche sont très facilement remises en solution. Pour dissoudre un dépôt de particules sèches avec du toluène, il est nécessaire de passer le flacon aux ultrasons alors que dans le cas du cyclohexane, la redispersion est immédiate. Cependant, pour juger si le solvant est adapté ou non, il faut préparer les échantillons et les observer au microscope. Les résultats sont présentés en figure 5.3.

En l'absence de nanoparticules, les dépôts de 8CB faits en présence de toluène sont plus fins et le réseau de défauts est plus régulier que les dépôts faits en présence de cyclohexane. Il faut noter que les mêmes conditions ont été utilisées (V(8CB)/V(solvant)=1, 1000 rpm, 500 rpm/s, 60 s). Les défauts obtenus avec le cyclohexane sont plus gros et ils semblent tendre vers des TFCDs (excentricité plus petite). La taille des défauts est probablement liée à l'épaisseur plus importante du dépôt qui s'explique par le fait que le cyclohexane est plus volatile que le toluène (à 20°C, P_{sat}[cyclohexane] = 12,7 kPa et P_{sat}[toluène] = 3 kPa). La moins bonne régularité du réseau peut aussi s'expliquer par la plus grande épaisseur du dépôt car il faut passer la transition N-SmA plus lentement pour permettre à la texture de s'homogénéiser.

La présence de nanoparticules ne perturbe pas beaucoup la texture : le pavage reste quasi-hexagonal dans le cas du toluène et mal défini dans le cas du cyclohexane. Seuls quelques défauts linéaires apparaissent. Les images en champ sombre montrent que les particules sont relativement bien placées sur les défauts dans le cas du toluène et en majorité adsorbées sur le substrat et entre les défauts

dans le cas du cyclohexane. Il est difficile de dire si cela est lié aux affinités solvant/nanoparticules, à l'évaporation plus rapide au cours du dépôt, au réseau de défauts qui est mal défini ou à la taille des défauts.

Pour la suite des expériences, nous avons retenu le toluène comme solvant.

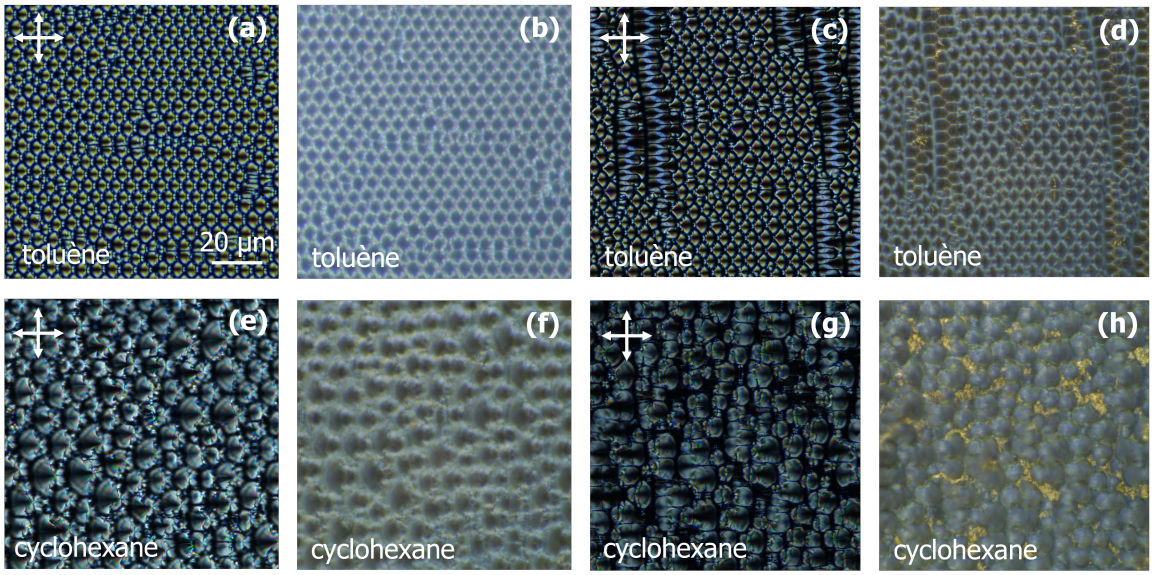


Figure 5.3 – *Effet du solvant sur la texture et sur la dispersion des nanoparticules dans les défauts. Dépôt de 8CB, toluène (1 :1 en volume, épaisseur = 4,1 μm) observé en transmission entre polariseur et analyseur croisés (a) et en réflexion champ sombre (b). Dépôt de 8CB, toluène (1 :1 en volume, épaisseur = 3,6 μm) et nanoparticules d'or (diamètre 4,9 nm, 0,01 % v/v, ligand hexadécanethiol) observé en transmission entre polariseur et analyseur croisés (c) et en réflexion champ sombre (d). Dépôt de 8CB, cyclohexane (1 :1 en volume, épaisseur = 10,1 μm) observé en transmission entre polariseur et analyseur croisés (e) et en réflexion champ sombre (f). Dépôt de 8CB, cyclohexane (1 :1 en volume, épaisseur = 9,4 μm) et nanoparticules d'or (diamètre 4,9 nm, 0,01 % v/v, ligand hexadécanethiol) observé en transmission entre polariseur et analyseur croisés (c) et en réflexion champ sombre (d).*

5.2.3 . Diamètre des nanoparticules

Nous avons également étudié l'effet du diamètre des nanoparticules. Comme l'illustre la figure 5.4, lorsque le diamètre des nanoparticules augmente, le signal de l'or en champ sombre devient de plus en plus intense. Cela pourrait s'expliquer par la diffusion de Mie : l'intensité de la lumière diffusée augmente avec la taille de la nanoparticule [196]. La figure 5.5 montre que la section efficace de diffusion augmente avec le diamètre de la particule lorsque le calcul est fait par la théorie de Mie.

D'autre part, le signal attribué aux nanoparticules n'est probablement pas la trace d'une unique particule mais la signature d'agrégats. Il a été montré expérimentalement et théoriquement ([197, 198]) que lorsque le diamètre des nanoparticules diminue, l'énergie associée à l'agrégation (induite par les interactions de Van der Waals) diminue. Les petites nanoparticules sont donc moins enclines que les grosses à former des agrégats et cela est vérifié dans des petites gammes de variation de diamètre (entre 2 nm et 10 nm). La formation (ou non) d'agrégats pourrait donc expliquer l'évolution de l'intensité du signal de l'or dans les images de microscopie optique en champ sombre. Cependant cette hypothèse est mise en doute par les spectres des dépôts de cristal liquide (figure 5.6) : le pic plasmonique ne s'élargit pas de façon notoire et la position du pic ne se décale pas vers le rouge lorsque le diamètre augmente. A noter que la position du pic plasmonique dépend du diamètre des nanoparticules mais que le décalage pour des diamètres variant entre 3 nm et 6 nm est de l'ordre du nm [199], ce qui reste très faible.

En dehors de cet aspect, aucune différence notable n'est observée entre les échantillons (textures, amas de particules plus ou moins localisés sur les défauts). Nous avons donc choisi de travailler avec les particules de plus grand diamètre (6 nm) car nous pouvons les visualiser directement.

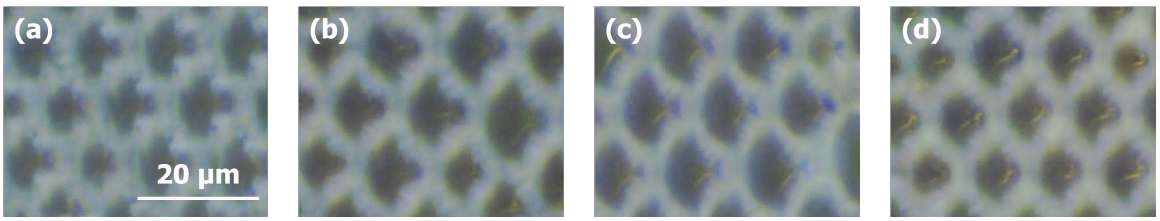


Figure 5.4 – *Effet du diamètre des nanoparticules étudié par microscopie optique en réflexion, champ sombre. Dépôts de 8CB d'environ 3 μm d'épaisseur (a), et dépôts de 8CB d'environ 3 μm d'épaisseur contenant des nanoparticules (ligand hexadécanethiol, concentration : 0,01 % v/v) de 3,6 nm de diamètre (b), 4,9 nm de diamètre (c) et 6 nm de diamètre (d). A mesure que le diamètre des nanoparticules augmente, leur signal devient de plus en plus intense. Echantillons examinés le même jour et dans les mêmes conditions (réglage caméra et microscope).*

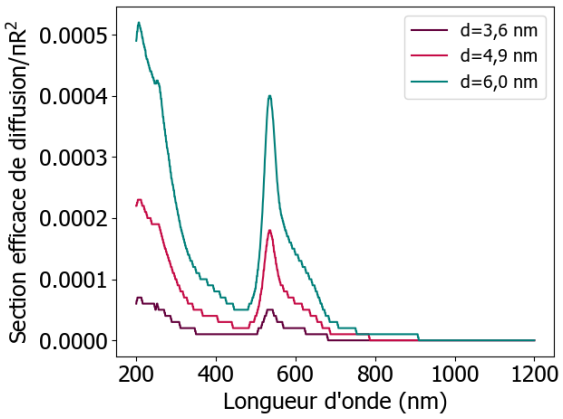


Figure 5.5 – *Sections efficaces de diffusion divisées par πR^2 (R est le rayon de la nanoparticule) calculées par la théorie de Mie pour 3 diamètres de nanoparticules d'or (d=3,6 nm, d=4,9 nm et d=6,0 nm). Indice du milieu : 1,6. Données générées par le calculateur en ligne https ://saviot.cnrs.fr/mie/index.html.*

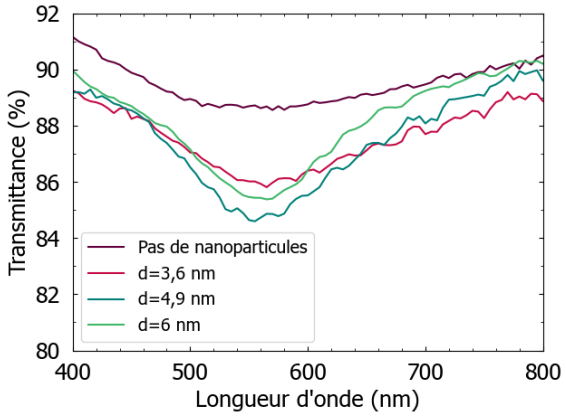


Figure 5.6 – *Spectres en transmission (polariseur parallèle à l'axe de brossage) des dépôts de 8CB dopés (ou non) avec des nanoparticules de différents diamètres (concentration : 0,01 % v/v, ligand hexadécanethiol).*

5.2.4 . Effet du traitement thermique

Bien maîtriser les transitions de phase, que ce soit I-N ou N-SmA, est d'une importance cruciale pour obtenir un réseau régulier d'agrégats de nanoparticules.

Deux cas sont à distinguer : lorsque les nanoparticules sont parfaitement dispersées dans le cristal liquide et lorsqu'elles sont déjà partiellement agrégées.

5.2.5 . Cas sans agrégats

Pour étudier l'effet des transitions de phase sur un système nanoparticules/8CB sans agrégats préexistants, la préparation des échantillons a dû être adaptée. En effet, même si les particules sont préalablement dispersées grâce aux ultrasons, les étapes suivantes de préparation de l'échantillon (mélange au cristal liquide, dépôt par spin-coating, passage des transitions I-N et N-SmA) ne permettent pas de garantir que les particules restent non agrégées. Nous avons donc utilisé la procédure suivante pour étudier l'effet du passage des transitions de phase sur l'organisation de nanoparticules. Une cellule (8 μm d'épaisseur, ancrage hybride) de 8CB/nanoparticules (0,01 % v/v, ligand hexadécanethiol, diamètre de 6 nm) a été préparée puis placée dans un bain à ultrasons (dans un bécher donc pas directement au contact de l'eau). Travailler en cellule permet de placer l'échantillon dans un bain à ultrasons sans prendre le risque d'altérer la couche de cristal liquide par condensation d'eau à la surface.

Pour observer l'effet des transitions de phase sur un échantillon dont les nanoparticules sont parfaitement dispersées, l'échantillon est donc placé dans un bain à ultrasons (10 minutes, f=37 kHz) et chauffé à 45°C (phase isotrope). Il est ensuite transféré aussi rapidement que possible sur la platine chauffante du microscope en faisant attention à ce que l'échantillon ne passe pas en phase nématique pendant le transfert. L'échantillon est ensuite observé au microscope (réflexion, champ sombre) et refroidi à 1°C/min.

Aucun effet notable n'est remarqué lors de la transition isotrope-nématique : la formation d'agrégats n'est pas observée lors de la transition (figure 5.7). L'image en champ sombre reste noire bien qu'elle soit bien focalisée. Cela montre que les points jaunes visibles sur les images présentées présentées précédemment sont à attribuer à des agrégats de nanoparticules et non aux nanoparticules seules.

Si les particules sont bien dispersées, le passage de la transition isotrope-nématique ne nécessite donc pas un contrôle attentif.

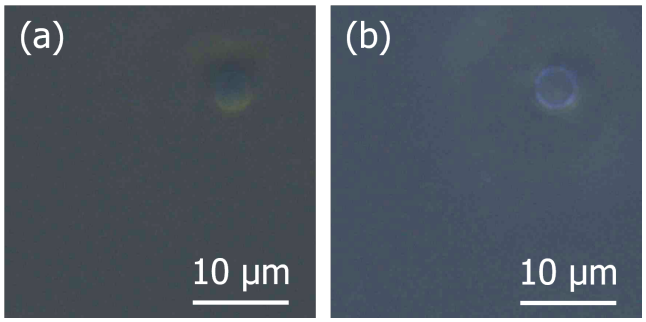


Figure 5.7 – *Transition isotrope-nématique (rampe 1°C/min) observée au microscope optique en réflexion, champ sombre. La luminosité est augmentée de 60 % avec powerpoint. Cellule 8CB/nanoparticules d'or (0,01 % v/v, ligand hexadécanethiol, diamètre 6 nm), préalablement passée aux ultrasons pour disperser les éventuels agrégats. (a) Phase isotrope. Le disque visible dans l'image correspond à un espaceur de la cellule et montre que l'image est bien focalisée. (b) Phase nématique. Quelle que soit la phase (isotrope ou nématique), aucun signal n'est visible. Cela est sans doute dû au fait que les nanoparticules sont bien dispersées.*

En revanche, le passage de la transition nématique-smectique A semble plus délicat. Comme illustré en figure 5.8, c'est à ce moment que les coniques focales apparaissent et que les nanoparticules s'agrègent et se positionnent sur le réseau de défauts. Il semblerait que le mécanisme comporte deux étapes. Tout d'abord les coniques focales apparaissent, puis les agrégats se forment dans un second temps. Si le système se comporte comme un des systèmes particules/TFCDs décrits dans la littérature ([186, 188, 200]), cela pourrait s'expliquer par la migration des nanoparticules dans les coeurs de défauts (sur l'hyperbole) au moment de leur formation qui minimise la distorsion du champ du directeur. Le confinement des particules dans ces zones induirait ensuite leur agrégation et peut-être la migration des agrégats dans le plan focal.

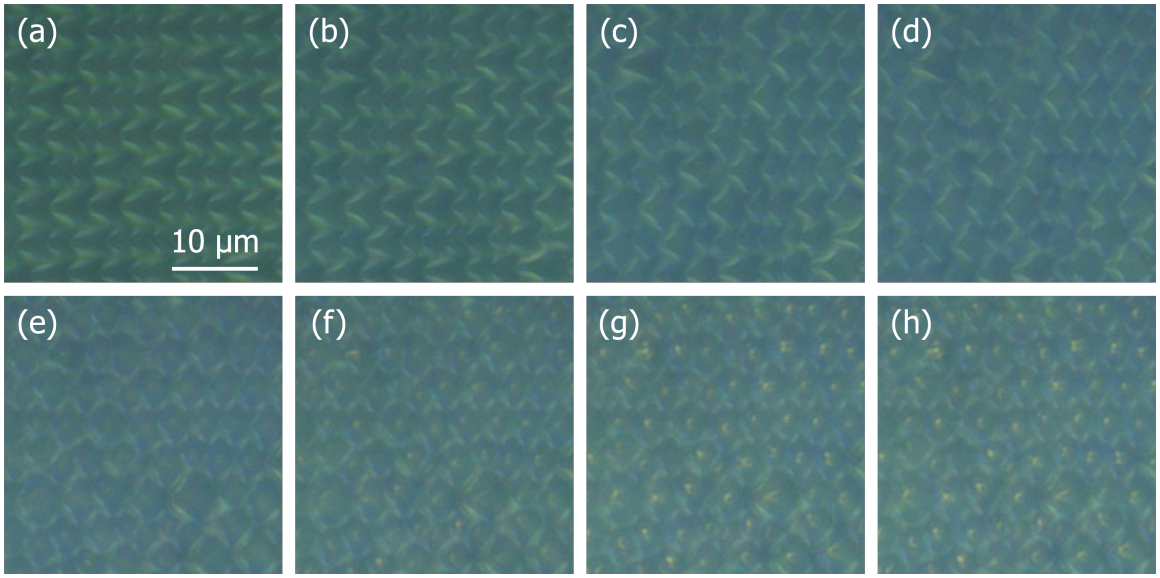


Figure 5.8 – *Transition SmA-N (rampe 1°C/min) observée au microscope optique en réflexion, champ sombre. Luminosité et contraste ajustés sur Powerpoint (+20% et +40%). Cellule 8CB/nanoparticules d'or (0,01 % v/v, ligand hexadécanethiol, diamètre 6 nm), préalablement passée aux ultrasons pour disperser les éventuels agrégats. La température diminue d'environ 33,3°C (a) à 31,3 °C (h). Dans un premier temps, les coniques focales apparaissent (a-d) puis dans un second temps des points lumineux jaunes apparaissent dans les défauts. Ils sont attribués à la formation d'agrégats de nanoparticules d'or.*

5.2.6 . Cas avec agrégats

En général, les processus d'agrégation sont irréversibles s'il n'y a pas d'interaction répulsive ou stérique qui empêche les objets de se toucher [201]. L'échantillon décrit ci-dessus a été préparé dans des conditions particulières pour partir d'une situation sans agrégats. Cependant, la plupart des échantillons sont préparés en 'coating'. Le cristal liquide transite donc vers la phase SmA une première fois de façon non maîtrisée juste après le dépôt, ce qui peut conduire à la formation d'agrégats. Il est ensuite chauffé en phase nématique et subit un traitement thermique contrôlé pour permettre aux nanoparticules de bien se positionner sur le réseau de défauts. Dans ce cas, nous obtenons en général des réseaux bien définis, malgré le fait qu'on parte d'une situation semi-agrégée. Nous avons donc étudié l'effet de la transition N-SmA sur la répartition des agrégats.

Les résultats présentés en figure 5.9 correspondent à l'étude du même échantillon que celui décrit dans le paragraphe précédent. Il n'a simplement pas été soumis aux ultrasons cette fois. Comme l'illustre la figure 5.9.a, en phase nématique l'échantillon contient de nombreux agrégats de nanoparticules d'or. Lorsque la température diminue, une instabilité (lignes le long de l'axe de brossage) apparaît au moment de la transition (figure 5.9.b). Cette instabilité est due à la divergence des constantes élastiques K_{22} et K_{33} juste avant la transition nématique-smectique A [202]. Une fois en phase smectique A, les lignes de l'instabilité se fracturent pour former les coniques focales. Deux étapes semblent

donc intéressantes à contrôler pour que les agrégats de nanoparticules se placent sur le réseau de défauts : l'instabilité et la fracture des lignes. L'objectif est de les passer le plus lentement possible pour permettre au système de minimiser son énergie à chaque instant, évitant ainsi les retards cinétiques.

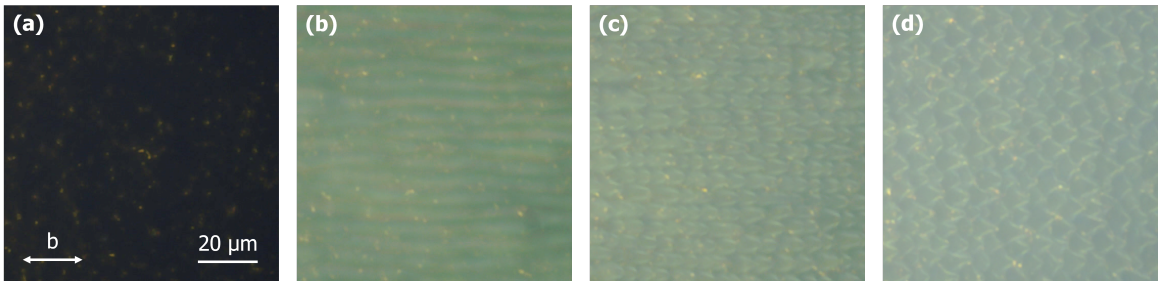


Figure 5.9 – *Transition SmA-N (rampe 0.5°C/min) observée au microscope optique en réflexion, champ sombre. Luminosité ajustée avec PowerPoint (+50 %).Cellule 8CB/nanoparticules d'or (0,01 % v/v, ligand hexadécanethiol, diamètre 6 nm). (a) Phase nématique. Quelques agrégats de nanoparticules sont visibles (points jaunes). (b) Instabilité, effet prétransitionnel. (c) et (d) Formation des coniques focales dans la phase SmA.*

Approcher la température de transition de phase N-SmA aussi lentement que possible depuis la phase nématique permet effectivement aux agrégats de nanoparticules de se placer sur les lignes de l'instabilité (figure 5.10). Cependant, un recuit de 1H30 n'améliore pas grandement l'organisation des nanoparticules, comme en témoignent les transformées de Fourier des images.

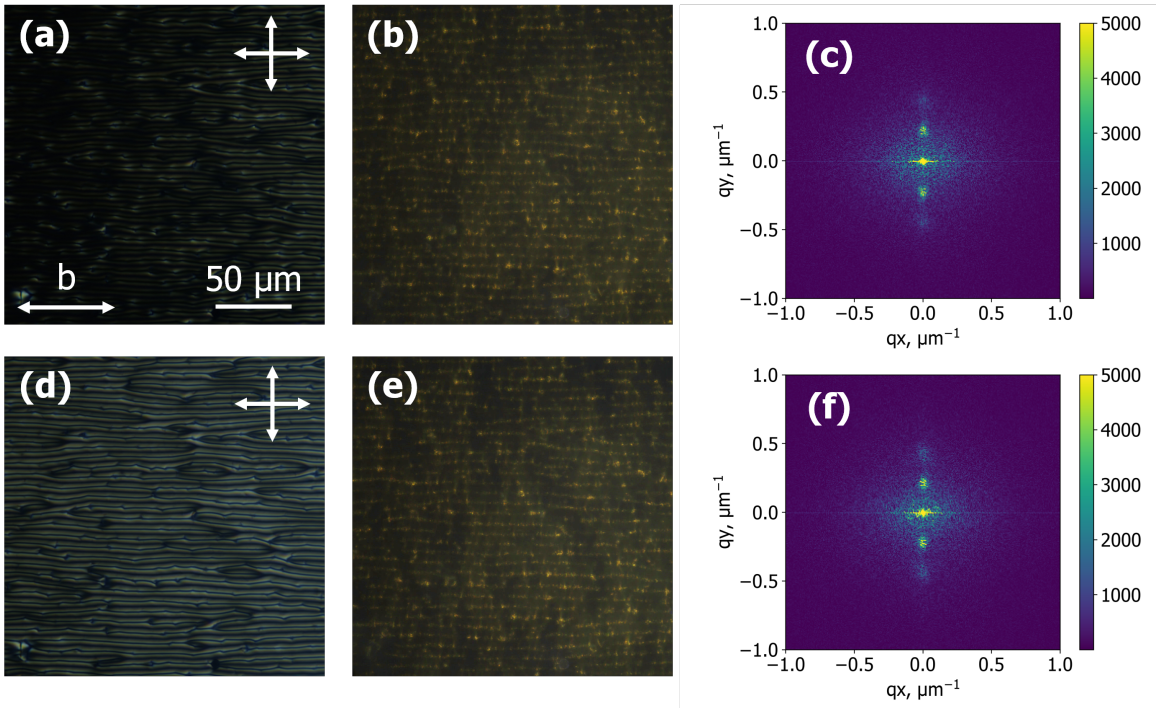


Figure 5.10 – *Effet d'un recuit en phase smectique A au voisinage de la transition SmA-N, 32,55°C (descente à partir de la phase nématique) sur la position des nanoparticules dans les lignes de l'instabilité. (a) Image en microscopie optique polarisée de l'instabilité (b) Image de la même zone en champ sombre (luminosité augmentée de 60 % avec PowerPoint). Les particules semblent positionnées sur les lignes de l'instabilité. (c) Transformée de Fourier de (b). (d) Image en microscopie optique polarisée de l'instabilité après 1H30 à 32,55°C. (e) Image de la même zone en champ sombre, après 1H30 à 32,55°C (luminosité augmentée de 60 % avec PowerPoint). (f) Transformée de Fourier de (e). Cellule 8CB/nanoparticules d'or (0,01 % v/v, ligand hexadécanethiol, diamètre 6 nm).*

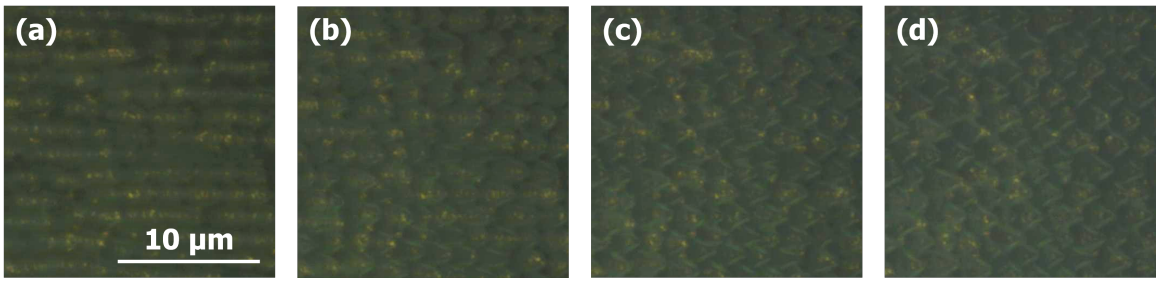


Figure 5.11 – *Observation au microscope optique en réflexion, champ sombre, de l'évolution de la répartition des agrégats de nanoparticules d'or dans le 8CB au cours de la transition N-SmA passée à 0,01°C/min. La température diminue de (a) vers (d). Cellule 8CB/nanoparticules d'or (0,01 % v/v, ligand hexadécanethiol, diamètre 6 nm).*

Passer la transition N-SmA aussi lentement que possible (0,01°C/min) devrait permettre de mieux contrôler la phase de fracture des lignes de l'instabilité en coniques focales et ainsi les agrégats de nanoparticules devraient mieux se positionner sur le réseau de coniques focales. La figure 5.11 illustre le passage de la transition N-SmA à 0,01°C/min en présence d'agrégats de nanoparticules. Sur la figure 5.11.a, on peut voir que les agrégats sont bien positionnés sur les lignes de l'instabilité. Lorsque les lignes se séparent en coniques focales, les agrégats sont transportés sur les défauts. Les agrégats sont donc en majorité positionnés sur les coniques focales mais toutes les coniques focales se sont pas décorées de nanoparticules. Il est donc difficile de bien positionner les agrégats de nanoparticules sur le réseau de coniques focales lorsque les agrégats sont préexistants à la phase smectique A.

Toutes les figures présentées dans ce paragraphe sont le résultat d'expériences en cellule. Cependant, les mêmes tendances sont observées lorsque les échantillons sont préparés en films minces (coatings).

5.2.7 . Limiter la formation d'agrégats

Le paragraphe précédent a donné des pistes pour maîtriser la localisation des nanoparticules d'or lorsque les agrégats sont déjà formés. Les résultats ne sont pas complètement satisfaisants et la méthode nécessite un contrôle très précis de la température, ce qui n'est pas évident sur de grandes surfaces. Le mieux reste donc de limiter l'agrégation avant traitement thermique. Pour cela, deux pistes d'amélioration ont été examinées.

Premièrement, la transition nématique-isotrope induit généralement de gros agrégats qui sont ensuite difficiles à redisperser (figure 5.12). En effet, la transition nématique-isotrope étant du premier ordre, une coexistence de phases est observée et perturbe fortement la répartition des nanoparticules dans le cristal liquide (figure 5.12.b). De plus, le mouvement des nanoparticules dans la phase isotrope est de type brownien. Cette phase est également moins visqueuse que la phase nématique, donc des écoulements rapides sont observés, augmentant la probabilité de contacts entre nanoparticules et donc la formation d'agrégats. Lors du traitement thermique, il faut donc éviter de chauffer l'échantillon en phase isotrope.

Deuxièmement, à température ambiante, l'échantillon est en phase smectique A et des agrégats se forment. Cette étape n'est pas évitable lorsqu'on travaille en dépôt, comme expliqué ci-dessus. Cependant, il est possible de partiellement redisperser les agrégats lorsque l'échantillon est chauffé en phase nématique (figure 5.13).

Lorsque l'échantillon est maintenu suffisamment longtemps en phase nématique, le nombre de points jaunes visibles, i.e. agrégats de nanoparticules, diminue. Cela a été quantifié en suivant l'évolution de l'intensité lumineuse des images de microscopie optique en champ sombre au cours du temps (figure 5.13.g). L'intensité lumineuse diminue au cours du temps et tend vers une constante. Pour interpréter ce résultat, on peut imaginer que les agrégats de nanoparticules en phase smectique A

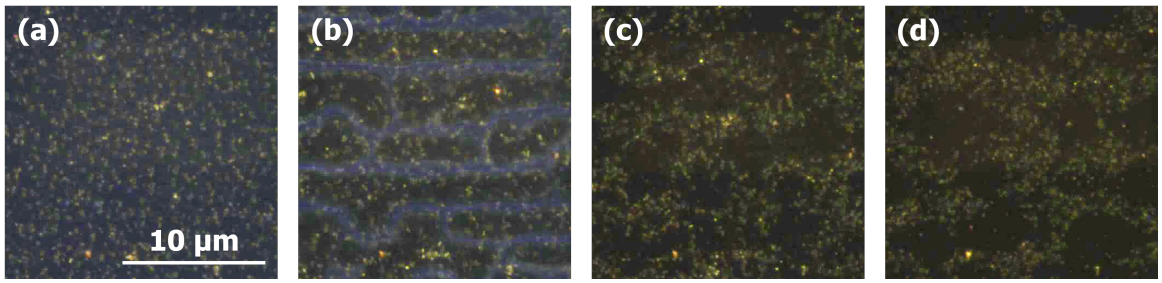


Figure 5.12 – *Observation au microscope optique en réflexion, champ sombre, de l'évolution de la position des nanoparticules au moment de la transition nématique-isotrope. L'échantillon est chauffé à 1°C/min et la température augmente de (a) à (d). (a) Phase nématique. (b) Coexistence de phases (nématique et isotrope). (c) Phase isotrope. (d) Phase isotrope quelques secondes plus tard, même zone. Échantillon : dépôt de 8CB (épaisseur : 3,9 μm) contenant 0.01 % v/v de nanoparticules d'or (diamètre 4,9 nm, ligand hexadécanethiol).*

étaient dans un même plan coïncidant avec le plan focal du microscope et que lorsque l'échantillon passe en phase nématique, ces agrégats deviennent plus libres d'explorer l'espace, notamment en z, et adoptent un mouvement aléatoire qui fait sortir une fraction des agrégats du plan focal.

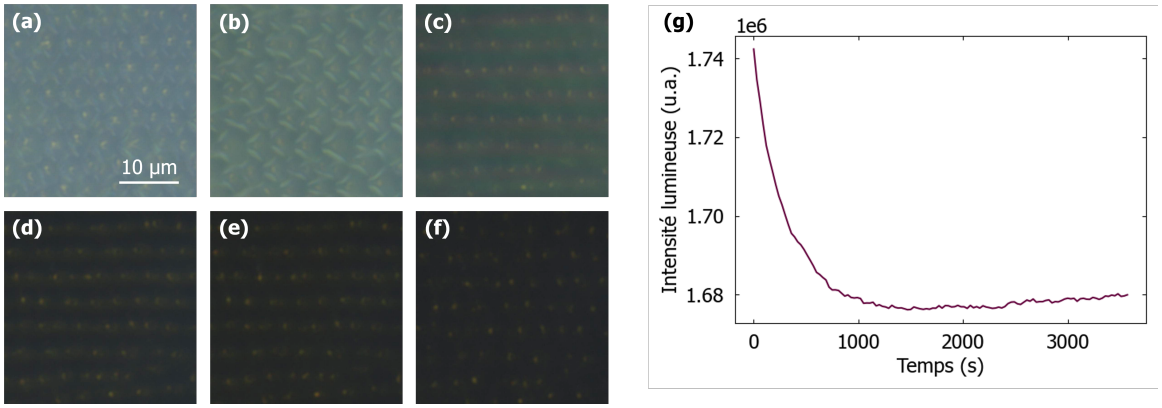


Figure 5.13 – *Effet du passage de la transition SmA-N sur l'état d'agrégation des nanoparticules d'or. Images de (a) à (f) : échantillon chauffé de la phase smectique A (a et b) vers la phase nématique (c - f) à 1°C/min et observé au microscope optique en réflexion, champ sombre. (g) Évolution de l'intensité lumineuse des images de microscopie optique en champ sombre de l'échantillon en phase nématique (35°C), sur une durée de 1h. Une séquence d'images est prise et l'intensité lumineuse de chaque image est calculée en la convertissant en niveaux de gris et en sommant les pixels. L'intensité diminue au cours du temps en phase nématique. Cellule 8CB/nanoparticules d'or (0,01 % v/v, ligand hexadécanethiol, diamètre 6 nm).*

Le travail sur les traitements thermiques nous a permis de positionner des agrégats de taille contrôlée de nanoparticules sur un réseau quasi-hexagonal grâce à une matrice cristal liquide.

Cette organisation est presque réversible : le système passe d'un réseau quasi-hexagonal à une répartition presqu'aléatoire des agrégats lorsque la transition SmA-N est passée et une partie des agrégats se repositionnent sur le réseau de coniques focales lorsque l'échantillon est refroidit de nouveau en phase SmA (figure 5.14). Plus la transition est passée lentement, plus les chances de tendre vers un système réversible augmentent.

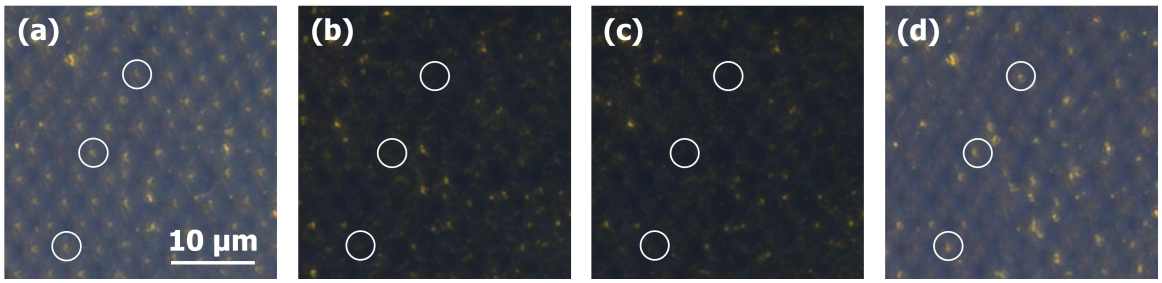


Figure 5.14 – *Quasi-réversibilité du positionnement des agrégats d'or sur le réseau de coniques focales lors de la transition SmA-N. (a) Phase smectique A (b) Phase nématique après chauffage à 1°C/min. (c) Phase nématique, quelques minutes après la transition. (d) Phase smectique A après redescente de la phase nématique (1°C/min). Les cercles blancs représentent la même zone de l'échantillon à différentes étapes de ce cycle SmA-N-SmA : un agrégat est présent initialement, disparaît en phase nématique et réapparaît au même endroit lorsque l'échantillon est refroidi en phase smectique A. Échantillon : dépôt de 8CB d'environ 3 µm d'épaisseur dopé de nanoparticules d'or (0,01 % v/v, diamètre : 6 nm).*

5.2.8 . Autre type de nanoparticules : quantum dots

Nous avons cherché à savoir si la méthode développée ci-dessus pour contrôler et positionner des nanoparticules d'or sur un réseau quasi-hexagonal était versatile. Nous nous sommes donc intéressés à une autre classe de matériaux : les quantum dots. Il s'agit de nanoparticules de semi-conducteurs, typiquement CdSe, dont le diamètre varie entre 3 nm et 6 nm. Ces particules sont fluorescentes et la longueur d'onde émise peut être ajustée en faisant varier le diamètre de la nanoparticule, grâce à des effets de confinement quantique [203]. Les quantum dots que nous avons utilisés sont listés dans le tableau 2.7. Nous avons choisi 5 types de quantum dots pour que les longueurs d'onde émises parcourent le spectre du visible (bleu 470 nm, vert 540 nm, jaune 570 nm, orange 600 nm, rouge 630 nm). Des ligands oxyde de trioctylphosphine sont greffés à leur surface pour les rendre hydrophobes.

Les échantillons sont observés au microscope optique fluorescent. Deux types de cubes sont employés selon les quantum dots utilisés (figure 2.21 et 2.21). En combinant les images de microscopie optique polarisée et de fluorescence, il est possible d'évaluer l'état d'agrégation des quantum dots et de voir s'ils sont positionnés sur le réseau de coniques focales. Les résultats sont présentés en figure 5.15. Dans certains cas, de petits agrégats de quantum dots se forment et semblent se positionner sur le réseau quasi-hexagonal de coniques focales (figure 5.15.i, j et k). Cependant, ce résultat n'est pas systématique : dans d'autres cas, des agrégats de taille non contrôlée se forment (figure 5.15.g) et se positionnent de façon aléatoire sur le réseau de coniques focales. Des recuits lents n'ont pas permis d'améliorer la dispersion des quantum dots. Nous attribuons l'agrégation plus ou moins contrôlée de certains quantum dots à la synthèse et au type de ligand utilisé.

Nous avons montré qu'il était possible d'utiliser la matrice cristal liquide pour positionner des agrégats de nanoparticules sur un réseau quasi-hexagonal. Notre méthode de préparation, très simple, présente l'avantage d'être applicable à plusieurs types de nanoparticules. Elle ne nécessite pas de microstructuration du substrat par des méthodes complexes et permet de préparer de grands échantillons. Les images de microscopie en champ sombre, en fluorescence et en lumière polarisée permettent de dire que les agrégats se localisent sur les défauts. Un début de mécanisme a été proposé mais pour mieux comprendre le système, il faut pouvoir localiser plus précisément les nanoparticules. Sont-elles dans le volume du cristal liquide ou en surface ? Sont-elles positionnées dans les coeurs des défauts ? La section suivante aborde ces questions de façon plus approfondie.

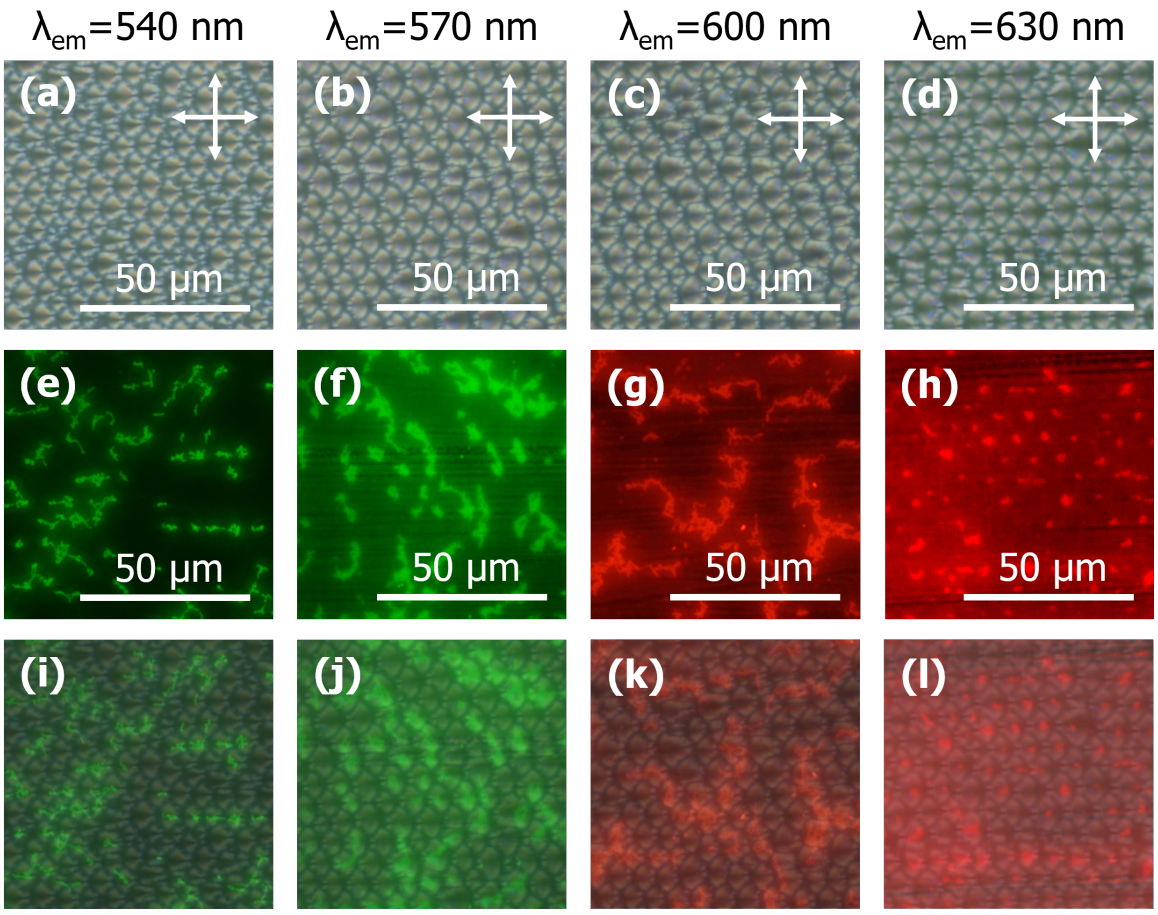


Figure 5.15 – *Dispersion de quantum dots sur un réseau de coniques focales : dépôts de 8CB en films minces contenant 0,01% v/v de quantum dots. Quatre types de quantum dots sont présentés, un par colonne. La longueur d'onde d'émission est précisée en haut de la colonne. Chaque colonne contient 3 images de microscopie optique de la même zone de l'échantillon (même microscope) : en haut, lumière polarisée permettant de voir les défauts (a-d), au milieu, l'image de fluorescence permettant de voir les quantum dots (e-h) et en bas, la superposition des deux permettant de colocaliser les quatum dots et les défauts (i-k). Deux cubes de fluorescence ont été employés : FITC (2 colonnes de gauche) et TRITC (2 colonnes de droite). Les quantum dots bleus n'ont pas pu être observés avec les cubes dont nous disposions.*

5.3 . Localisation des nanoparticules dans les défauts

5.3.1 . Nanoparticules d'or dans un réseau de FCD

Pour localiser précisément les nanoparticules d'or dans les coniques focales, nous avons combiné trois techniques :

- La microscopie en lumière polarisée (polariseur analyseur croisés) : permet de visualiser le réseau de coniques focales
- La microscopie optique en champ sombre : permet de visualiser les nanoparticules d'or
- La microscopie à force atomique (AFM) : permet de détecter les variations d'épaisseur et de phase induites par la présence d'éventuels agrégats

En figure 5.16 sont présentées les images de microscopie de 2 échantillons : un avec nanoparticules d'or et un sans. La comparaison des images de microscopie en champ sombre permet de confirmer que les virgules jaunes observées jusqu'alors sont bien à attribuer aux nanoparticules d'or. La position de la virgule jaune semble coïncider avec celle de l'hyperbole de la conique focale. Cependant la forme très géométrique du signal de l'or amène à interpréter les images de champ sombre avec prudence : la propagation de la lumière dans une conique focale est compliquée et l'image que nous obtenons des nanoparticules d'or est probablement déformée par la propagation.

De ce fait, la microscopie à force atomique (AFM) a été utilisée pour s'affranchir de ces artefacts optiques. Des agrégats granuleux sont observés en AFM dans le cas de l'échantillon avec nanoparticules (figure 5.16.g) alors que les variations d'épaisseurs dans le dépôt sans nanoparticules sont lisses (figure 5.16.c). Ces agrégats sont donc interprétés comme étant des agrégats de nanoparticules. Leur signature en phase est aussi très marquée (figure 5.16.h) : cela témoigne d'une variation brutale des propriétés élastiques et donc d'un changement de matériau. Cela est cohérent avec la présence des nanoparticules d'or. Une partie est localisée sur le coeur du défaut, donc sur l'hyperbole mais une part non négligeable semble située sur les sommets des défauts. Ces données laissent penser que les agrégats ne sont donc pas positionnés au sein de la matrice cristal liquide mais flottent en surface.

Pour compléter cette analyse, l'image AFM d'une unique conique focale a été étudiée plus en détails (figure 5.17). Les contours de la conique focale sont clairement visibles dans l'image de phase (figure 5.17.a). Une coupe de l'image de topographie est faite pour évaluer l'épaisseur des amas de nanoparticules (figure 5.17.b, c et d). Elle est évaluée à environ 30 nm, ce qui est bien supérieur au diamètre d'une seule nanoparticule (6 nm). Deux explications peuvent être envisagées selon la localisation de la nanoparticule.

Si elle est située dans le volume du cristal liquide, elle distord les couches smectiques sur de grandes distances. Pratibha et al. [204] ont montré que l'insertion d'une nanoparticule de 14 nm de diamètre dans une phase smectique pouvait induire un déplacement vertical des couches sur des distances bien plus grandes que le diamètre de la particule : jusqu' à 50 nm du centre de cette dernière. Cependant, l'amplitude du déplacement vertical des couches smectiques dépend de la profondeur à laquelle est positionnée la particule et est plus faible que son diamètre (6-7 nm pour une particule de 14 nm de diamètre). Les variations de hauteur que nous observons sont plus grandes pour des particules plus petites. Cette hypothèse est donc à éliminer.

Si, au contraire, les nanoparticules flottent en surface du cristal liquide, la hauteur de ces amas peut être interprétée par l'empilement de 5/6 nanoparticules, confirmant ainsi l'hypothèse de nanoparticules agrégées.

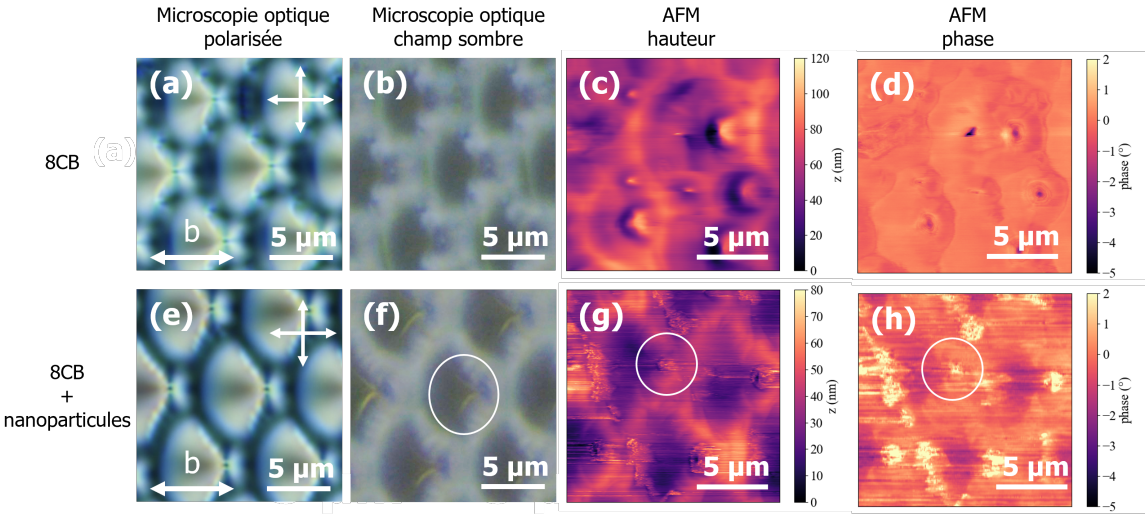


Figure 5.16 – *Localisation des nanoparticules d'or dans un coating de 8CB. Ligne du haut : dépôt de 8CB (épaisseur d'environ 3 μm). Ligne du bas : dépôt de 8CB (épaisseur d'environ 3 μm contentant 0,01 v/v % de nanoparticules d'or (diamètre 6 nm, hexadécanethiol). (a) et (e) Image de microscopie optique entre polariseur et analyseur croisés. (b) et (f) Microscopie optique en champ sombre. (c) et (g) AFM, image en acquise en mode topographie. (d) et (h) AFM, image en acquise en mode phase. Le cercle blanc localise les nanoparticules situées sur l'hyperbole.*

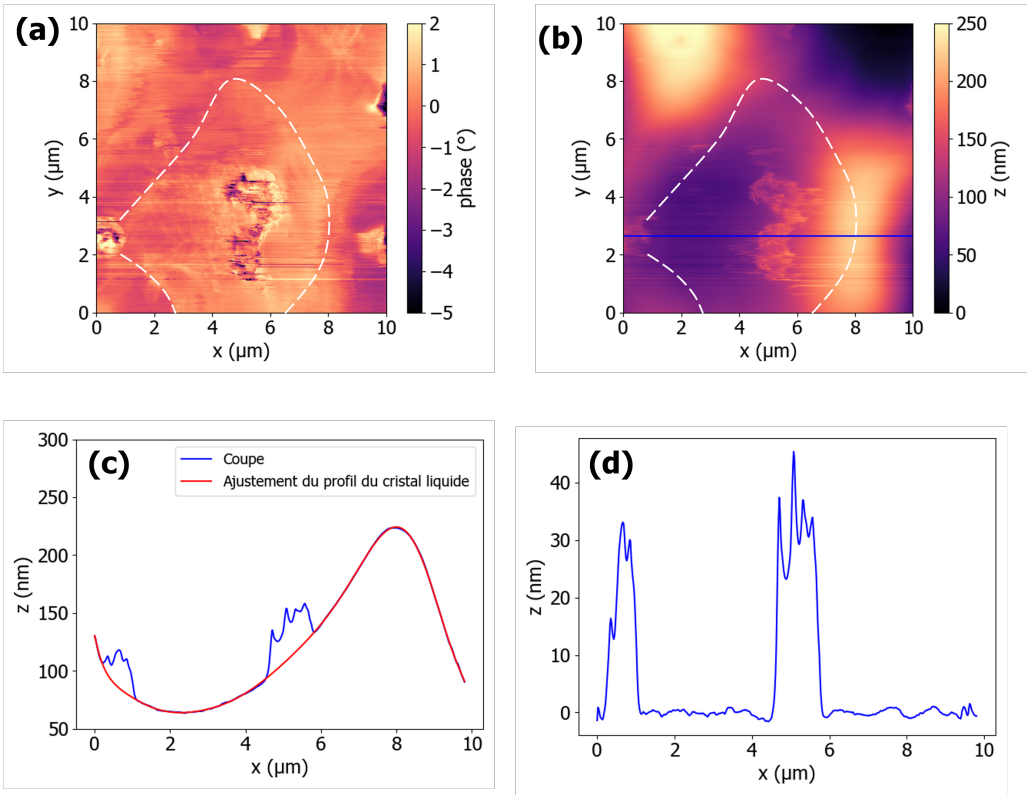


Figure 5.17 – *Profils d'épaisseur d'un coating de 8CB dopé de nanoparticules d'or (diamètre de 6 nm, concentration de 0,01% v/v). (a) Image d'AFM d'une conique focale (mode phase) permettant d'en distinguer les contours (représentés en pointillés blancs). (b) Image d'AFM d'une conique focale (mode hauteur). (c) Coupe le long de la ligne bleue de l'image (b). (d) Coupe après soustraction du profil du cristal liquide (ligne rouge dans la figure c) permettant d'évaluer l'épaisseur des amas de nanoparticules à environ 30 nm.*

Pour tester l'hypothèse selon laquelle les amas de nanoparticules sont situées en surface du 8CB, un échantillon a été examiné au microscope optique en champ sombre en faisant varier la hauteur du plan de focalisation (figure 5.18). Il semblerait qu'une partie des nanoparticules (les agrégats positionnés sur les défauts) soient effectivement positionnées en surface du dépôt. Ces conclusions s'accordent avec celles des images AFM. Une deuxième population de nanoparticules adsorbée sur le substrat est également observable.

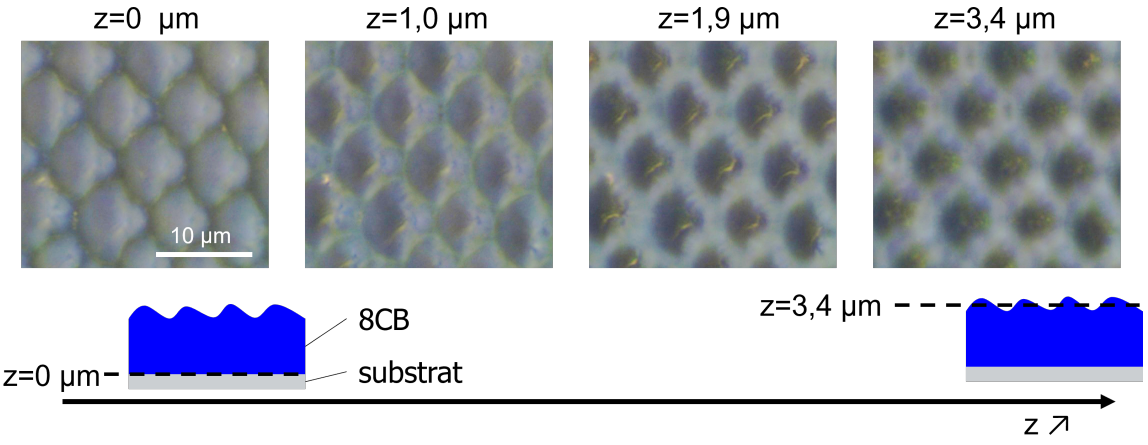


Figure 5.18 – *Dépôt de 8CB d'environ 3 μm d'épaisseur observé au microscope optique en champ sombre en faisant varier la hauteur du plan de focalisation. Le plan de focalisation est représenté en pointillé sur les schémas.*

La combinaison des images de microscopie optique et d'AFM permettent de conclure que les nanoparticules sont au moins en partie agrégées et que les agrégats flottent en surface du cristal liquide. Ces agrégats sont positionnés sur le réseau de coniques focales. Une fraction de nanoparticules pourrait néanmoins être adsorbée à l'interface substrat/cristal liquide, comme nous le verrons plus loin.

La question de la localisation de nanoparticules dans les coniques focales a été déjà traitée plusieurs fois dans la littérature. Cependant, les systèmes étudiés sont systématiquement des réseaux de TFCDs et non d'EHFCDs. Les TFCDs étant un simple cas particulier des EHFCDs, les conclusions devraient être comparables. Il est en général admis [186, 200] que les nanoparticules se placent sur les lignes de défauts (droite dans le cas des TFCDs) et donc dans le volume. Seul Honglawan et al. [188] ont montré par des expériences de cryoMEB que les nanoparticules pouvaient remonter le long de la droite du TFCD (pour nous l'hyperbole) et s'accumuler en surface de l'échantillon. Nos données expérimentales apportent donc un nouvel élément de compréhension : les agrégats sont bien sur les défauts mais en surface de la couche de cristal liquide. Une partie des nanoparticules est également adsorbée sur le substrat.

Comparaison à un système plus simple : réseau de TFCDs

Nous avons donc examiné également des réseaux de TFCDs dopés de nanoparticules d'or pour être dans des conditions proches de celles de la littérature. Cela nous permet de valider la méthodologie développée et donc les résultats présentés pour les EHFCDs. Les résultats sont présentés en figure 5.19. Il semblerait que les nanoparticules sont effectivement positionnées au centre des TFCDs, donc sur la droite. La légère surépaisseur observée à cet endroit (au lieu du creux attendu en l'absence de nanoparticules, voir annexe 1) montre que les nanoparticules sont aussi probablement en surface de l'échantillon. Ces résultats s'accordent avec ceux de [188].

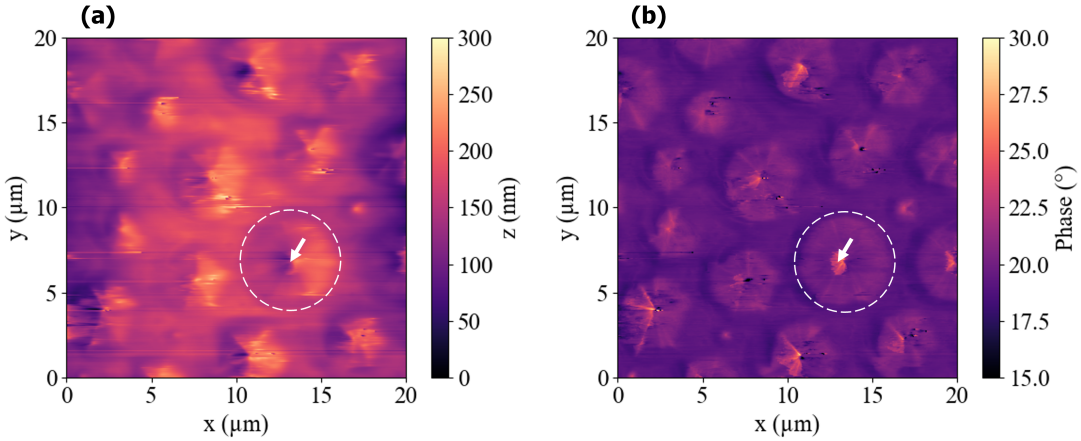


Figure 5.19 – *Dépôt de 8CB de 3 μm d'épaisseur présentant un réseau de coniques focales toriques (TFCD) dopé de nanoparticules d'or (diamètre 6 nm, concentration 0,01% v/v) observé à l'AFM. (a) Topographie de l'échantillon : les cercles correspondent aux TFCDs (un exemple est signalé en pointillés blancs). Une petite surépaisseur est observée au centre des défauts et pourrait correspondre aux amas de nanoparticules d'or (pointée par la flèche blanche). (b) Image de phase. Des zones de phase plus élevée sont observées vers le centre des défauts et pourrait être attribuées à des agrégats de nanoparticules d'or (flèche blanche).*

5.3.2 . Quantum dots

Le même travail de localisation des nanoparticules dans les défauts à été conduit dans le cas des quantum dots. Les quantum dots étant fluorescents, d'autres techniques de microscopie ont été utilisées : la microscopie optique à fluorescence couplée à la microscopie optique en lumière polarisée (figure 5.20) et la microscopie optique confocale (figure 5.21).

La méthode la plus simple pour colocaliser les quantums dots dans les défauts est de combiner la microscopie optique en lumière polarisée (qui permet de visualiser les défauts du cristal liquide) et la microscopie optique à fluorescence (qui permet de visualiser les quantums dots). La combinaison des 2 images (figure 5.20) semble montrer que les agrégats de nanoparticules ne sont pas placés sur l'hyperbole de la conique focale mais au centre du défaut. Cela rappelle les images d'AFM pour des systèmes 8CB/nanoparticules d'or. Par ailleurs, un fond diffus rouge est visible en fluorescence, semblant montrer que l'arrière plan fluoresce. Cela pourrait être dû à une couche de nanoparticules adsorbées sur le substrat. La microscopie confocale va nous permettre de mieux comprendre la répartition des nanoparticules dans le volume.

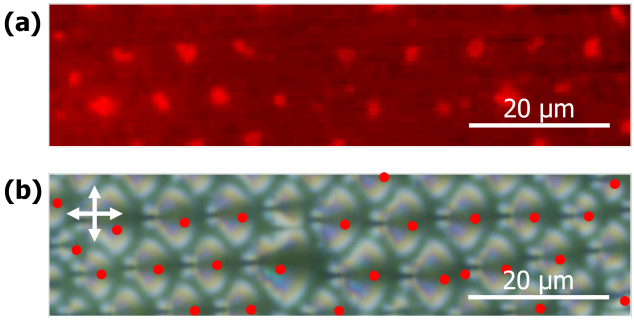


Figure 5.20 – *(a) Image de microscopie optique en fluorescence (cube TRITC) d'un dépôt de 8CB dopé de quantum dots (concentration 0,01 %v/v, diamètre = 6,5 nm, λ_{em}= 630 nm). (b) Image de microscopie entre polariseur et analyseur croisés de la même zone de l'échantillon. Les positions des amas rouges de l'image (a) assimilés aux quantum dots sont repérées par des points rouges.*

Pour visualiser en même temps l'orientation du cristal liquide et les quantum dots en microscopie confocale, le cristal liquide est dopé avec un fluorophore (BTBP). Le fluorophore suit le directeur et l'intensité de la fluorescence dépend de l'angle entre le directeur et la polarisation du faisceau laser. Grâce à cette technique, il est possible de visualiser le réseau de défauts [99]. La figure 5.21.a permet de confirmer que les agrégats de quantum dots sont bien localisés sur les défauts et montre qu'une partie des quantum dots est adsorbée sur le substrat. Cela est confirmé par les coupes (b) et (d) de la figure 5.21. La figure 5.21 montre que les agrégats de quantum dots sont localisés à la surface du cristal liquide et flottent au niveau de la zone du défaut correspondant au maximum d'épaisseur. Ces conclusions sont en accord avec celles obtenues pour les systèmes 8CB/nanoparticules d'or.

5.4 . Etat d'agrégation des nanoparticules

Les images de microscopie montrent que les nanoparticules (quantum dots ou or) forment de petits agrégats de taille submicrométrique. D'autres techniques sont également adaptées pour le montrer et ont été utilisées dans le cas des nanoparticules d'or : la spectrophotométrie UV-visible et la diffusion des rayons X.

5.4.1 . Spectrophotométrie UV-visible

L'état d'agrégation des nanoparticules d'or peut être sondé par spectrophotométrie UV-visible car ce sont des particules plasmoniques. En effet, la résonance plasmonique est affectée par l'état d'agrégation des nanoparticules car des phénomènes collectifs apparaissent : l'intensité du pic d'absorption diminue et il se décale vers les grandes longueurs d'onde [166, 167].

Une façon de savoir si les particules sont agrégées est donc de calculer la position théorique du pic de résonance avec la théorie de Mie et de le comparer à l'expérience. Le système 8CB/nanoparticules est compliqué car 2 indices de réfraction sont impliqués.

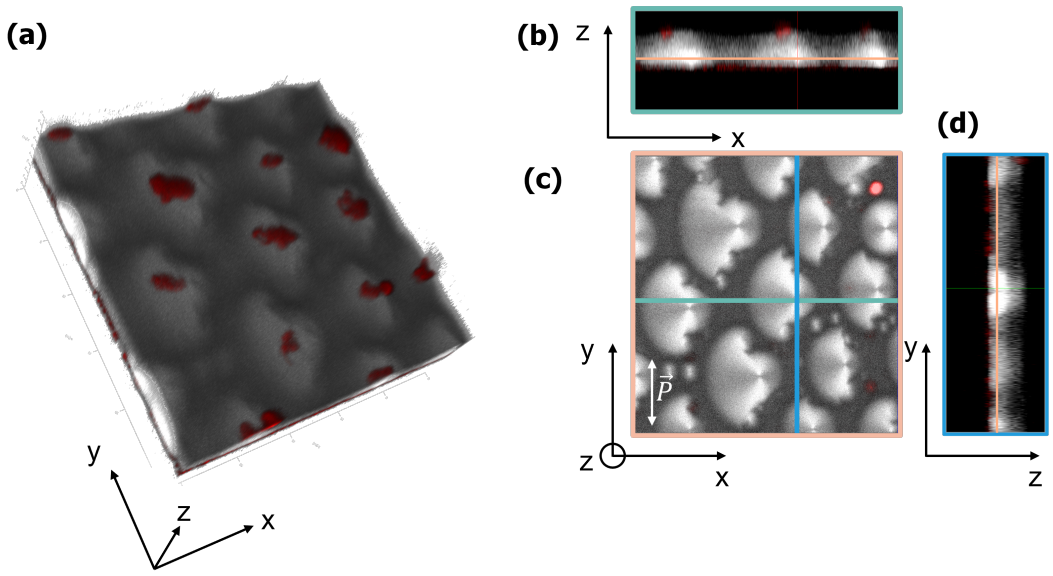


Figure 5.21 – *Images de microscopie confocale d'un dépôt de 8CB dopé d'un fluorophore (BTBP 0,01 wt%) et de quantum dots (concentration 0,01 %v/v, diamètre=6,5 nm, λ_{em}=630 nm). Le signal du fluorophore, donnant une information sur l'orientation du cristal liquide, est représenté en échelle de gris. Le signal des quantum dots est représenté en échelle de rouge. (a) Reconstitution 3D de l'échantillon. Les agrégats de quantum dots sont localisés sur les défauts. (b) Coupe verticale selon la ligne verte dans (c). (c) Coupe horizontale selon la ligne orange dans (b) et (d). (d) Coupe verticale selon la ligne bleue dans (c). La direction de la polarisation du faisceau laser est indiquée par la double flèche blanche.*

Nous avons donc commencé par comparer le spectre d'une suspension de nanoparticules dans le toluène à la théorie (figure 5.22.a). La théorie prédit bien la position de la résonance plasmonique (bien que son profil ne soit pas bien décrit). Cela confirme la méthode et montre également que les particules sont initialement bien dispersées.

Le spectre d'un dépôt de 8CB contenant 0,01 % v/v de nanoparticules (même batch de synthèse que celle des nanoparticules de la figure 5.22.a) est ensuite comparé à la théorie. Le cristal liquide ayant deux indices, n_e et n_o, les deux situations extrêmes sont examinées. Même en prenant en compte ces deux valeurs extrêmes possibles, la position du pic mesurée expérimentalement est décalée vers le rouge par rapport à la théorie. Cela confirme que les nanoparticules sont bien agrégées dans les coatings. Les agrégats sont cependant de dimension contrôlée, comme l'indique la figure 5.22.c.

Ces expériences confirment encore une fois que les virgules jaunes visibles en microscopie optique en champ sombre sont dues à des agrégats de nanoparticules d'or.

La littérature ne compte à notre connaissance que trois articles ayant trait à la localisation de nanoparticules dans des coniques focales (TFCD). Les auteurs ont étudié leur système à l'aide de techniques de microscopie (MEB [188], fluorescence [187] ou microscopie confocale [186]) mais aucun n'a étudié l'état d'agrégation des particules.

De manière plus générale, quelques articles étudient l'état d'agrégation de nanoparticules d'or dans le 8CB en phase smectique en utilisant la théorie de Mie et la résonance plasmonique. Pratibha et al. [204] montrent que pour des films de 8CB d'environ 50 nm d'épaisseur, les nanoparticules ne sont pas agrégées et sont espacées d'environ 100 nm. Les couches smectiques stabiliseraient la suspension colloïdale et empêcheraient l'agrégation. Ce système est cependant assez différent de notre cas car il n'y a qu'un facteur 3,5 entre le diamètre des particules et l'épaisseur du film de 8CB contre un facteur 500 dans notre système.

L'état d'agrégation a aussi été étudié dans le cas de nanoparticules d'or (5 nm de diamètre) dispersées dans un dépôt de 8CB de 300 nm d'épaisseur présentant des défauts linéaires (stries huileuses) [94]. Dans ce cas, un décalage vers le rouge de 40 nm est observé si la lumière est polarisée parallèlement aux stries. Les particules sont supposées empilées le long des stries, ce qui engendre un couplage de la résonance plasmonique. Lorsque la concentration en nanoparticules est trop élevée (6.10^{16} particules/L), un décalage vers le rouge est observé quelle que soit la polarisation de la lumière, témoignant d'une agrégation non contrôlée.

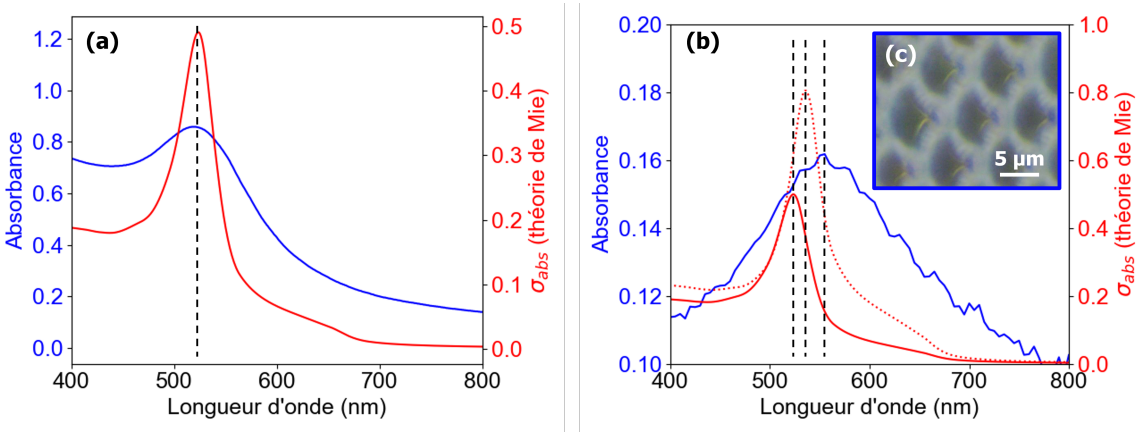


Figure 5.22 – *(a) Comparaison du spectre d'une suspension de nanoparticules d'or (d=4,94 nm) dans le toluène (0,001 % v/v) (ligne bleue) à la section efficace d'absorption calculée par la théorie de Mie (d=4.94, n=1,4967) (rouge). (b) Comparaison du spectre d'un dépôt de 8CB dopé de nanoparticules d'or (d=4,94 nm, 0,01 % v/v) (ligne bleue) aux sections efficaces d'absorption calculées par la théorie de Mie pour des particules de diamètre de d=4,94 nm et pour les indices du cristal liquide (ligne rouge continue : n=1,5, ligne rouge pointillée : n=1,7). (c) Image de microscopie en réflexion, champ sombre du dépôt dont le spectre est présenté en bleu : les agrégats sont localisés sur les défauts.*

5.4.2 . SAXS

Quelques échantillons ont aussi été analysés par diffusion des rayons X. Cela permet de répondre à deux questions :

1) Les particules sont-elles agrégées dans les défauts ?

2) La période smectique est-elle affectée par la présence de nanoparticules ?

Pour cela, les expériences ont été faites sur la ligne SWING au synchrotron SOLEIL.

Pour sonder l'état d'agrégation des nanoparticules, trois échantillons sont analysés :

- un capillaire d'une suspension d'or dans le toluène (0,01 % v/v). Cela permet de caractériser les propriétés des nanoparticules d'or et de vérifier qu'elles sont initialement bien dispersées (figure 5.23.a).
- une goutte séchée de la suspension d'or présentée ci-dessus déposée sur un wafer de silicium recouvert de PVA. Cela permet d'avoir un témoin de particules agrégées (figure 5.23.b courbe bleue).
- un coating de 8CB de 3 μm d'épaisseur présentant des FCDs contenant 0,01 % v/v de nanoparticules d'or déposé sur un wafer de silicium recouvert de PVA brossé. Cet échantillon permet de mieux comprendre l'état d'agrégation des nanoparticules d'or lorsqu'elles sont confinées dans une matrice cristal liquide (figure 5.23.b courbe orange).

Le regroupement radial du cliché de diffraction de la suspension de nanoparticules d'or a été ajusté avec le facteur de forme d'une sphère avec SasView. Nous avons ainsi évalué le diamètre des nanoparticules à 6,4 nm et la polydispersité à 12,7%. Les paramètres suivants ont été utilisés : $sld_{Au} = 124.10^{-6}\mathring{A}^{-2}$, $sld_{Au} = 9,3.10^{-6}\mathring{A}^{-2}$, scale = 0,00243, background = 8,75 cm^{-1}. Le résultat de

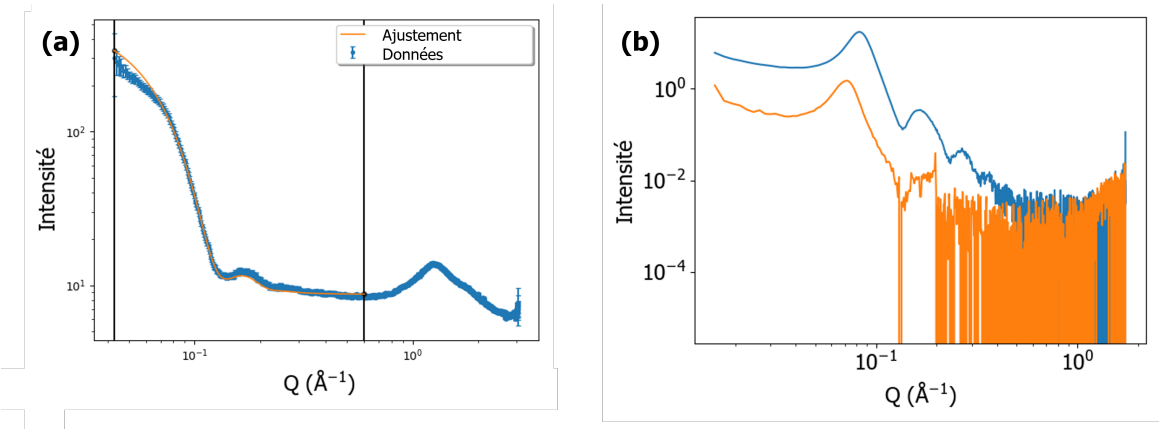


Figure 5.23 – *Regroupements radiaux de clichés de diffraction. (a) Capillaire d'une suspension de nanoparticules d'or dispersées dans le toluène (concentration : 0.01 v/v%). Le profil est ajusté par le facteur de forme de sphères avec SasView. (b) Cas de particules agrégées. En bleu : goutte sèche d'une suspension de nanoparticules d'or dans le toluène déposée sur un wafer de silicium recouvert de PVA brossé. En orange : coating de 8CB de 3 μm d'épaisseur contenant 0.01% de nanoparticules d'or déposé sur un wafer de silicium recouvert de PVA brossé. Dans les deux cas, pour n'avoir que le signal de l'or, le signal de respectivement un wafer de silicium recouvert de PVA et un coating de 8CB de 3 μm d'épaisseur déposé sur un wafer de silicium recouvert de PVA ont été soustraits.*

l'ajustement est représenté par la courbe orange de la figure 5.23.a. Le modèle fonctionne assez bien et aucun facteur de structure n'est nécessaire pour décrire les données : les particules peuvent être considérées comme isolées, i.e. non agrégées dans le toluène.

Le profil du regroupement radial du cliché de la goutte de nanoparticules séchée est assez différent : on observe une remontée aux petits angles, ce qui est signe d'agrégation. Le même genre de profil est observé pour les nanoparticules dans la texture de 8CB. Ces données permettent de conclure que les nanoparticules d'or sont agrégées dans le 8CB.

Nous avons essayé d'ajuster ces profils avec un potentiel de sphères dures mais les résultats ne sont pas concluants. Cependant, en relevant la position du premier pic (0,0827 $\mathring{A}^{-1}$ pour la goutte de nanoparticules sèche et 0,0713 $\mathring{A}^{-1}$ pour les nanoparticules dans le 8CB) il est possible de remonter à une distance caractéristique du système : 7,6 nm pour la goutte sèche de nanoparticules et 8,8 nm pour les nanoparticules dans le 8CB. Cette distance est proche du diamètre des nanoparticules (6,4 nm) mais légèrement supérieure. Les particules agrégées sont donc au contact, si on prend en compte la couronne de ligand, qui mesure autour de 1 nm (distance moyenne entre 2 particules avec une couronne de hexadécanethiol de 1,8 nm selon [205]). La distance de contact est légèrement supérieure dans le cas des nanoparticules agrégées dans le 8CB. Cela pourrait s'expliquer par le gonflement de la couronne de ligands avec quelques molécules de 8CB ou par l'effondrement des ligands lors du séchage de la goutte de toluène, qui applique de très fortes contraintes sur les particules.

Les expériences de diffusion des rayons X et de spectrophotométrie sont en accord et permettent d'affirmer que les nanoparticules d'or sont agrégées dans les coniques focales et que c'est la matrice cristal liquide qui induit cette agrégation puisqu'elles sont individualisées dans le toluène.

5.5 . Dynamique des nanoparticules

Pour étudier la dynamique des agrégats de nanoparticules, des séquences d'images en champ sombre à différentes températures (25°C pour la phase smectique A, 35°C pour la phase nématique et 45°C pour la phase isotrope) ont été prises. Les images ont ensuite été traitées pour isoler les particules et les suivre grâce à la bibliothèque trackpy (langage python). Les résultats sont présentés en figure 5.24. Il ne s'agit que de résultats préliminaires et doivent donc être interprétés avec prudence.

Les agrégats restent immobiles en phase smectique A et le coefficient de diffusion augmente entre la phase nématique et la phase isotrope. Un régime sur-diffusif est observé en phase nématique mais aussi en phase isotrope, ce qui pose des questions sur le traitement de données (présence de *drift*). Des expériences supplémentaires sont prévues mais, qualitativement, le résultat important ici est que les particules sont immobiles en phase smectique A.

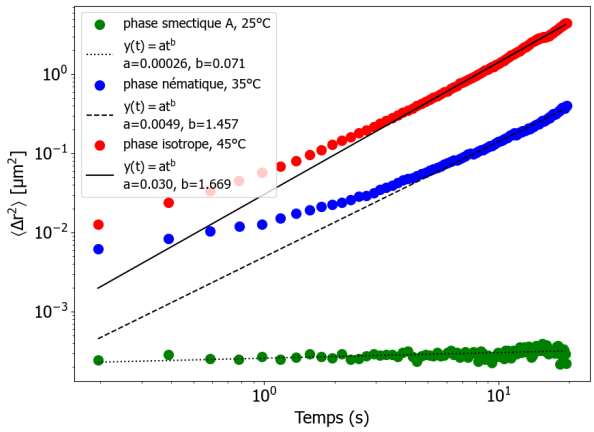


Figure 5.24 – *Évolution du carré moyen du déplacement (MSD) des agrégats de nanoparticules en phase smectique A (25°C), nématique (35°C) et isotrope (45°C) dans le cas d'un dépôt de 8CB dopé de nanoparticules d'or (diamètre de 6 nm, concentration de 0,01 % v/v, ligand hexadécanethiol).*

5.6 . Effet du vieillissement

Les études présentées ci-dessus concernent des échantillons relativement frais (étudiés quelques jours après fabrication). Nous avons également étudié l'évolution de composites 8CB/nanoparticules d'or sur des temps beaucoup plus longs de l'ordre de plusieurs mois.

5.6.1 . Protocole

Une série de dix échantillons identiques a été fabriquée. Il s'agit de dépôts de 8CB contenant 0,01 % v/v de nanoparticules d'or (d = 6 nm, ligand hexadécanethiol). Les dépôts sont effectués selon le protocole décrit en section 2.4. Tous les échantillons ont été observés au microscope optique (lumière polarisée/champ sombre) juste après leur fabrication pour documenter leur état de référence et vérifier leur similitude.

Ils ont ensuite été examinés à différents temps après leur fabrication. Cette analyse consiste à chauffer l'échantillon à 1°C/min pour observer la texture et la répartition des nanoparticules d'or en phase smectique A (25°C), nématique (35°C) et isotrope (45°C). Durant le vieillissement, les échantillons sont stockés à température ambiante dans le noir.

Pour que les images en champ sombre soient comparables, les photographies sont prises dans les mêmes conditions (intensité de la lampe, temps d'exposition, ouverture des diaphragmes).

5.6.2 . Aspect qualitatif : apparition d'une deuxième population de nanoparticules

Aucun changement notable au cours du vieillissement n'est détecté lorsque les échantillons sont observés en phase smectique A ou nématique. En revanche, un réseau nid d'abeille de nanoparticules d'or est détecté en phase isotrope, en champ sombre. Comme illustré en figure 5.25, deux populations de nanoparticules se distinguent donc au cours du temps : une population de petits agrégats qui flottent en surface des défauts en phase smectique A et qui s'agrègent en phase isotrope et une

population de nanoparticules probablement adsorbées sur le substrat selon un réseau nid d'abeilles et qui apparaît sur des temps longs. La première population a déjà été longuement décrite dans la section précédente. Nous allons donc nous concentrer sur l'étude de la seconde.

Pour étudier le réseau nid d'abeilles de nanoparticules d'or, il est nécessaire de passer l'échantillon en phase isotrope, ce qui le détruit. C'est la raison pour laquelle une série de dix échantillons a été produite. En effet, le signal des nanoparticules adsorbées sur le substrat est masqué en phase smectique A par le réseau de coniques focales qui diffuse la lumière et est visible en champ sombre. A cause de la mémoire d'ancrage [206], des fantômes du réseau de coniques focales existent en phase nématique et produisent encore un signal parasite. Pour éliminer toute perturbation du cristal liquide et étudier uniquement les nanoparticules, il faut donc chauffer en phase isotrope.

D'après la figure 5.25, il semblerait que le réseau nid d'abeilles apparaisse environ 1 mois après la fabrication de l'échantillon et s'intensifie au cours du temps. Un traitement d'images a donc été mis au point pour quantifier l'apparition du réseau nid d'abeille.

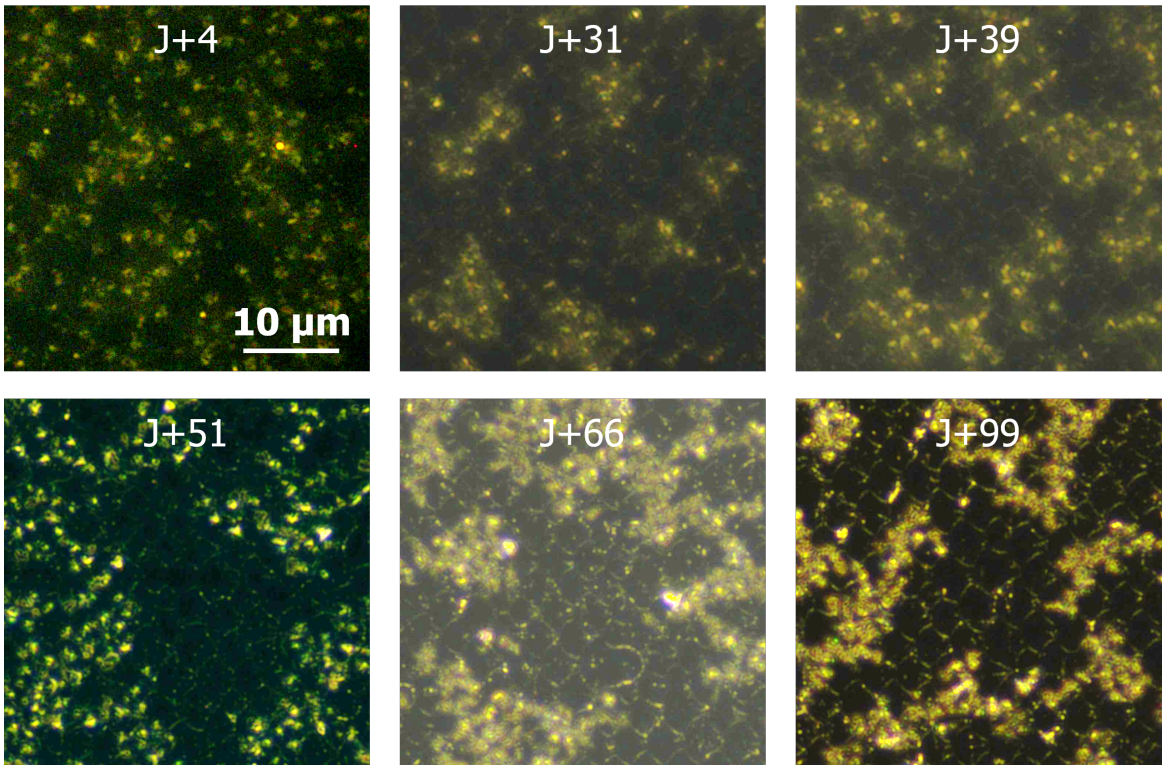


Figure 5.25 – *Effet du vieillissement sur des dépôts de 8CB (environ 3 μm d'épaisseur) dopés de nanoparticules d'or (diamètre 6 nm, 0,01 % v/v). Images de microscopie optique en champ sombre de la série d'échantillons à 45°C (phase isotrope). Sur chaque image est écrit le nombre de jours entre la date de fabrication de l'échantillon et son observation. Un réseau nid d'abeille apparaît à partir de J+31. Pour que le réseau soit facilement visible, la luminosité a été augmentée de 70 % avec PowerPoint.*

5.6.3 . Quantification du phénomène observé

Pour quantifier la formation du réseau nid d'abeilles, une procédure de traitement a été développée avec python.

La première étape consiste à passer les images en niveaux de gris et à en renormaliser l'échelle. Pour cela l'histogramme de chaque image est tracé (figure 5.26.a). Cela permet de connaître la valeur du pixel ayant le plus d'occurrences dans l'image (px_{max}). Le fond des images étant noir, px_{max} est donc la valeur correspondant au fond de l'image. On suppose que le fond de toutes les images est identique et on utilise cette valeur pour renormaliser les images. Après ce traitement, les histogrammes des images se superposent (figure 5.26.b). Le résultat de la normalisation est présenté en figure 5.27.

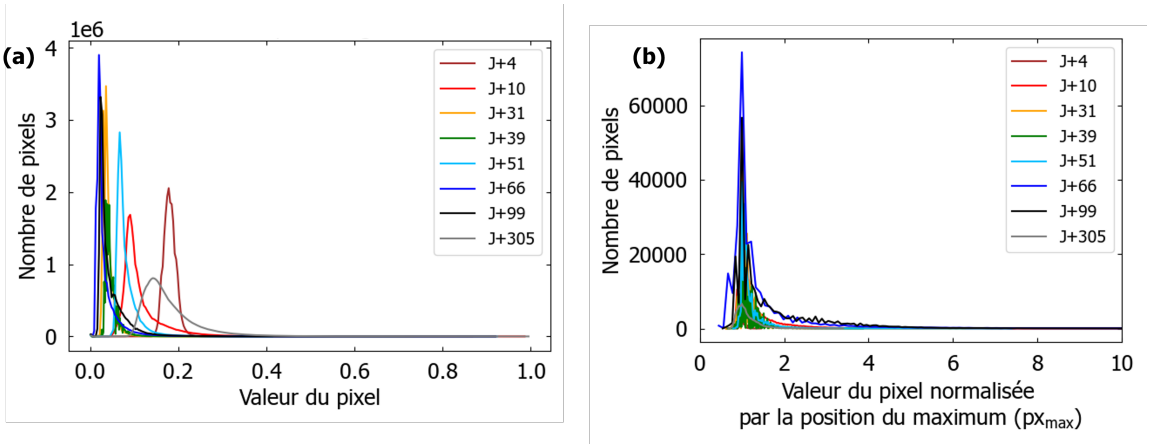


Figure 5.26 – *Histogrammes d'images en champ sombre (45°C, phase isotrope) de la série d'échantillons après différentes durées de vieillissement. (a) Histogrammes des images non traitées. (b) Histogrammes après renormalisation.*

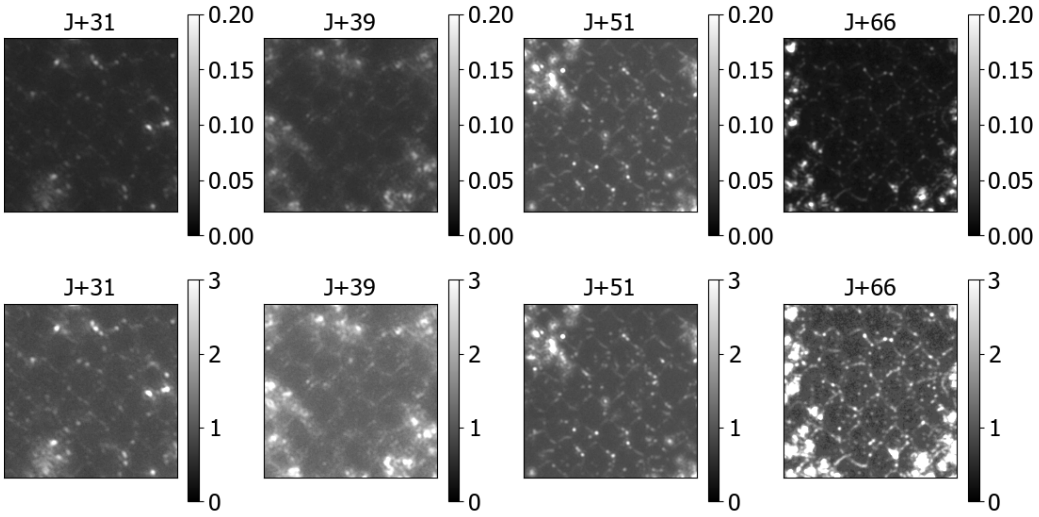


Figure 5.27 – *Quelques images de la série de vieillissement d'échantillons avant traitement (ligne du haut) et après renormalisation (ligne du bas).*

Pour quantifier l'intensification du réseau nid d'abeille, une mesure de contraste est effectuée. Pour cela, une coupe est faite au travers du réseau nid d'abeille et la différence d'intensité entre le fond et le réseau est mesurée (figure 5.28). Pour chaque image, une dizaine de mesures de contraste sont ainsi effectuées. Les résultats sont présentés en figure 5.29. Le protocole établi permet de montrer clairement que le réseau nid d'abeille s'intensifie au cours du temps et sur des durées assez longues (plusieurs mois). De plus, une relation linéaire semble se dégager. Le nombre de nanoparticules adsorbées sur le substrat au niveau des lignes singulières (ellipses des coniques focales) du cristal liquide augmente donc au cours de temps. Cependant le mécanisme impliqué reste inconnu : sédimentation, migration de particules déjà adsorbées au niveau des lignes singulières ? Ce genre de phénomène n'a à notre connaissance jamais été décrit dans la littérature.

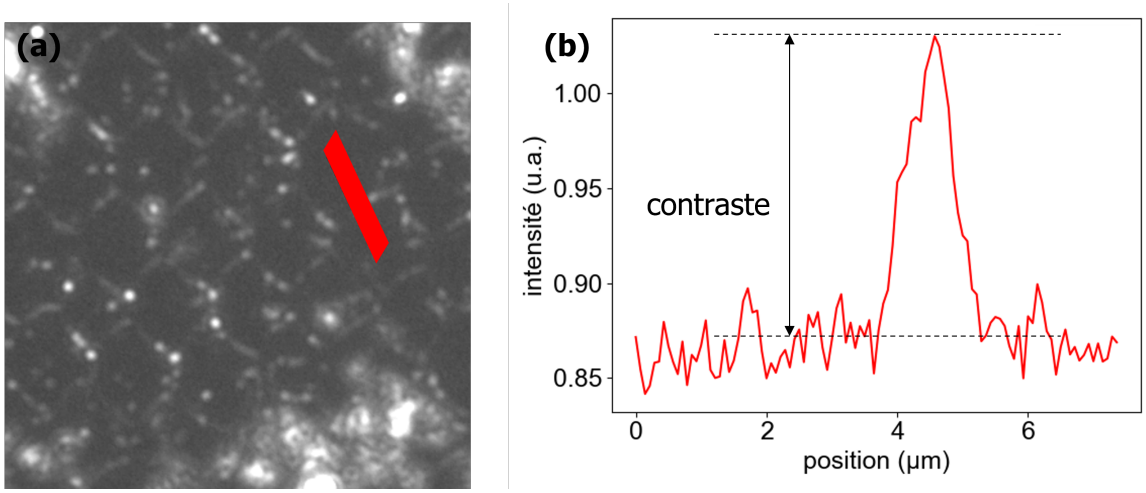


Figure 5.28 – *(a) Image en champ sombre, phase isotrope (45 °C) d'un échantillon de la série de vieillissement après renormalisation. (b) Coupe sur la bande rouge. Les valeurs sont moyennées sur la largeur de la bande rouge (20 pixels). Le contraste du réseau nid d'abeille est défini comme la différence d'intensité entre le maximum du pic lié au réseau et le fond.*

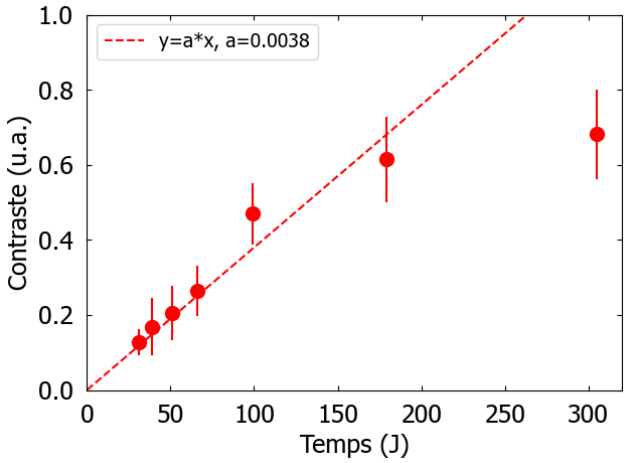


Figure 5.29 – *Évolution du contraste du réseau nid d'abeille au cours du temps de vieillissement. Le point à 305 jours est un échantillon d'une autre série.*

5.7 . Polymérisation

Pour que le système développé ci-dessus puisse un jour trouver une application, il est nécessaire d'en faire un matériau plus robuste. En effet, les variations de température induisent des transitions de phase qui affectent l'état d'agrégation des nanoparticules. Cela pourrait être souhaitable pour certaines applications (capteurs colorimétriques) mais c'est aussi une fragilité du système pour des applications de type SERS, par exemple. L'idée est donc de polymériser les défauts en phase smectique A. Plusieurs questions se posent alors :

- Est-il possible de polymériser les défauts sans affecter l'état d'agrégation des nanoparticules d'or ?
- Le réseau polymère affecte-il les changements d'organisation des nanoparticules induits par les transitions de phase ?
- Le réseau polymère affecte-il la dynamique des nanoparticules ?
- Qu'en est-il de la réversibilité de la texture lorsque le système est chauffé en phase isotrope puis refroidi en phase smectique A ?

Pour répondre à ces questions, une série de quatre échantillons est préparée (tableau 5.1). Le protocole de polymérisation utilisé est celui décrit dans le chapitre 2 (polymérisation d'un coating en phase smectique A).

Echantillon	nanoparticules (or, 4,94 nm, hexadécanethiol, 0,01 % v/v)	polymérisation (3 % en masse de monomère, 25 % en masse de photoinitiateur par rapport au monomère, puissance UV 15 mW/cm^2)	Epaisseur
Echantillon 1	non	non	4,1 μm
Echantillon 2	non	oui	3,4 μm
Echantillon 3	oui	non	3,9 μm
Echantillon 4	oui	oui	3,7 μm

Table 5.1 – *Série d'échantillons pour évaluer l'effet de la polymérisation du système 8CB/nanoparticules d'or.*

5.7.1 . La polymérisation fonctionne...

Pour savoir si la polymérisation fonctionne, le plus simple est de chauffer l'échantillon en phase nématique et voir si les coniques focales sont maintenues (figure 5.30).

Les coniques focales sont effectivement maintenues dans les deux échantillons polymérisés. La présence de nanoparticules ne semble pas affecter la polymérisation : les coniques focales sont maintenues avec la même intensité avec et sans nanoparticules.

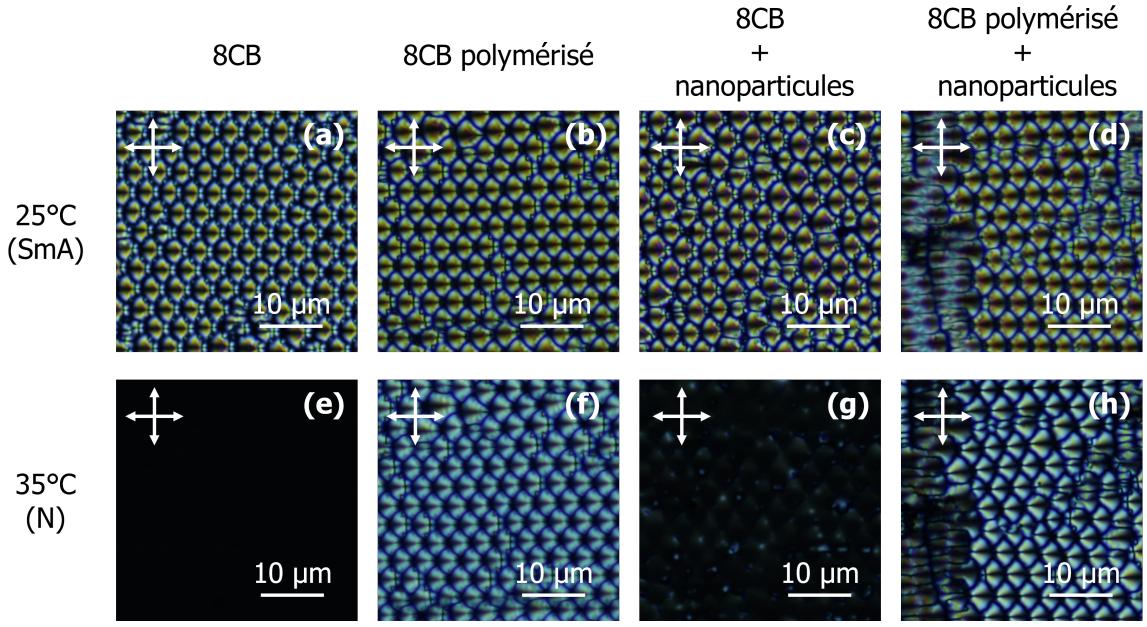


Figure 5.30 – *Images de microscopie optique en lumière polarisée de quatre échantillons à 25°C (phase smectique A, ligne du haut) et à 35°C (phase nématique, ligne du bas). (a) et (e) Dépôt de 8CB (échantillon 1). (b) et (f) Dépôt de 8CB polymérisé (échantillon 2). (c) et (g) Dépôt de 8CB dopé de nanoparticules d'or (échantillon 3). (d) et (h) Dépôt de 8CB dopé de nanoparticules d'or et polymérisé (échantillon 4).*

5.7.2 . ...mais des difficultés liées à l'agrégation des nanoparticules subsistent

La présence du polymère semble toutefois affecter l'état d'agrégation des nanoparticules (figure 5.31). Dans le cas 8CB / nanoparticules d'or, les virgules liées aux agrégats d'or sont positionnées sur les défauts et assez intenses. Dans le cas 8CB / nanoparticules d'or polymérisé, de gros agrégats d'or sont visibles. Quelques virgules dorées restent visibles, localisées sur les défauts, mais leur intensité est très faible.

Les signes d'agrégation en présence de polymère sont observés dès la préparation de l'échantillon : la solution 8CB / toluène / nanoparticules d'or est rouge intense tandis que la solution 8CB / toluène / nanoparticules d'or / monomère / photoinitiateur est brune. Une solution brune de nanoparticules d'or est le témoin de particules agrégées car la résonance plasmonique est altérée [167].

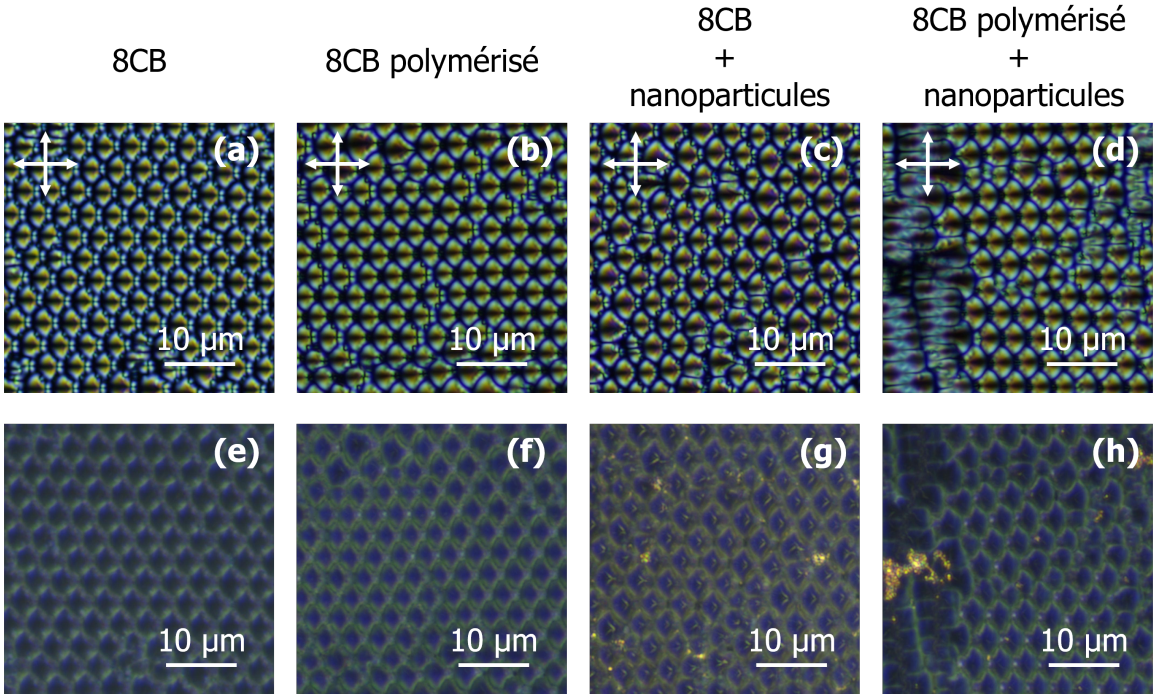


Figure 5.31 – *Échantillons observés à 25°C (phase smectique A). Ligne du haut : lumière polarisée. Ligne du bas : champ sombre en réflexion. (a) et (e) : dépôt de 8CB (échantillon 1). (b) et (f) Dépôt de 8CB polymérisé (échantillon 2). (c) et (g) Dépôt de 8CB dopé de nanoparticules d'or (échantillon 3). (d) et (h) Dépôt de 8CB polymérisé et dopé de nanoparticules d'or (échantillon 4).*

Pour mieux comprendre ce qui peut causer l'agrégation des nanoparticules, quatre échantillons ont été étudiés par spectroscopie UV-visible avant et après polymérisation (figure 5.32). Le pic plasmonique est présent dans l'échantillon 8CB/nanoparticules (courbe rouge dans la figure 5.32) mais est absent dans l'échantillon 8CB/nanoparticules en présence de polymère (courbes vertes dans la figure 5.32), même avant l'exposition aux UV. Cela signifie que ce n'est pas la polymérisation qui cause l'agrégation de nanoparticules mais le monomère ou le photoinitiateur. La polymérisation ne semble pas affectée par l'agrégation des nanoparticules, ce qui montre qu'une large fraction de monomère et de photoinitiateur reste disponible pour la réaction de polymérisation.

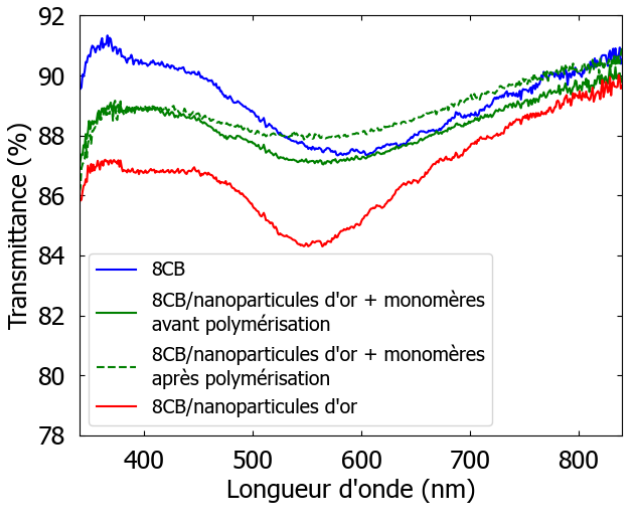


Figure 5.32 – *Effet du monomère/polymère sur la résonance plasmonique des nanoparticules d'or. Bleu : dépôt de 8CB (échantillon 1). Vert : dépôt de 8CB dopé de nanoparticules d'or et polymérisé (échantillon 4). Rouge : dépôt de 8CB dopé de nanoparticules d'or (échantillon 3).*

5.7.3 . Effet du polymère sur les transitions de phase

La présence du polymère modifie l'effet des transitions de phases sur l'état d'agrégation et la position des nanoparticules. Pour bien analyser l'effet du réseau polymère, quatre échantillons témoins ont été étudiés dans les mêmes conditions : observation en champ sombre de l'échantillon en phase smectique A (25°C), nématique (35°C) et isotrope (45°C). Les résultats sont présentés en figure 5.33. La présence de polymère maintient la position des agrégats de nanoparticules fixe, même en phase nématique ou isotrope. Les coniques focales sont maintenues en phase nématique et leur réseau est visible même en champ sombre. Dans le cas des échantillons polymérisés, des points blancs sont visibles sur la pointe des coniques focales en phase smectique A et nématique, ce qui est probablement à attribuer au réseau polymère. En phase isotrope, le réseau polymère est visible et ne semble pas très différent avec et sans nanoparticules d'or. Les virgules d'or présentes en phase smectique A dans le dépôt de 8CB dopé de nanoparticules et polymérisé ne sont plus visibles en phase isotrope. Le signal du réseau polymère masque probablement celui des nanoparticules.

En l'absence de réseau polymère, le réseau de coniques focales se reforme lorsque l'échantillon est refroidi en phase smectique A mais est moins régulier (figure 5.33.a, .c et .m, .o). La présence de polymère permet de reformer exactement le même réseau de défauts figure 5.33.b, .d et .n, .p). Sans polymère, les agrégats de nanoparticules semblent se repositionner sur les coniques focales mais le réseau est moins bien défini que celui avant chauffage dans l'isotrope (figure 5.33.c et .o). En présence de polymère, les gros agrégats de nanoparticules sont placés au même endroit avant et après passage dans l'isotrope. Le réseau polymère semble donc figer le système coniques focales + nanoparticules et le rendre complètement réversible. Pour s'en assurer, la dynamique du système a été brièvement étudiée.

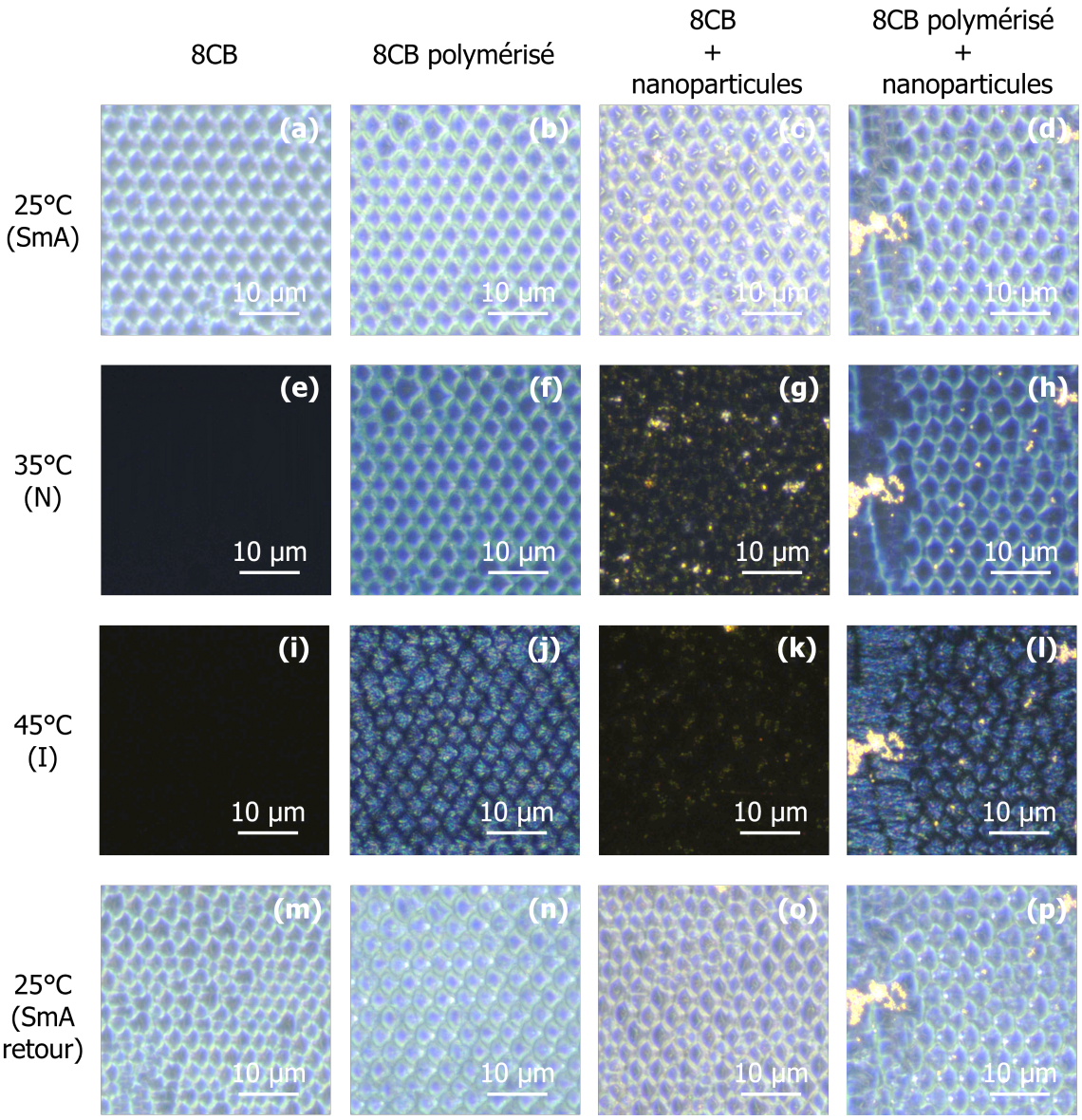


Figure 5.33 – *Images de microscopie en champ sombre à 25°C (première ligne), 35°C (deuxième ligne), 45°C (troisième ligne) et 25°C après redescente de l'isotrope à 1°C/min (quatrième ligne) de l'échantillon 1 (a, e, i, m), l'échantillon 2 (b, f, j, n), l'échantillon 3 (c, g, k, o), et de l'échantillon 4 (d, h, l, p). La luminosité a été augmentée de 60 % avec PowerPoint pour toutes les images pour faciliter leur lecture.*

5.7.4 . Effet du polymère sur la dynamique des nanoparticules

Pour évaluer l'effet du réseau polymère sur la dynamique des agrégats de nanoparticules, des séquences d'images ont été prises en phase nématique et isotrope des échantillons 3 et 4. Les images des échantillons en champ sombre à 20 secondes d'intervalle sont présentées en figure 5.34.

En phase nématique, de faibles fluctuations de la position des nanoparticules sont observées pour l'échantillon non polymérisé. Pour l'échantillon polymérisé, les nanoparticules ne semblent pas bouger.

En phase isotrope, des fluctuations plus importantes de la position des nanoparticules sont observées pour l'échantillon non polymérisé. Aucune évolution n'est observée pour l'échantillon polymérisé. Le polymère semble donc maintenir fixe la position des agrégats de nanoparticules.

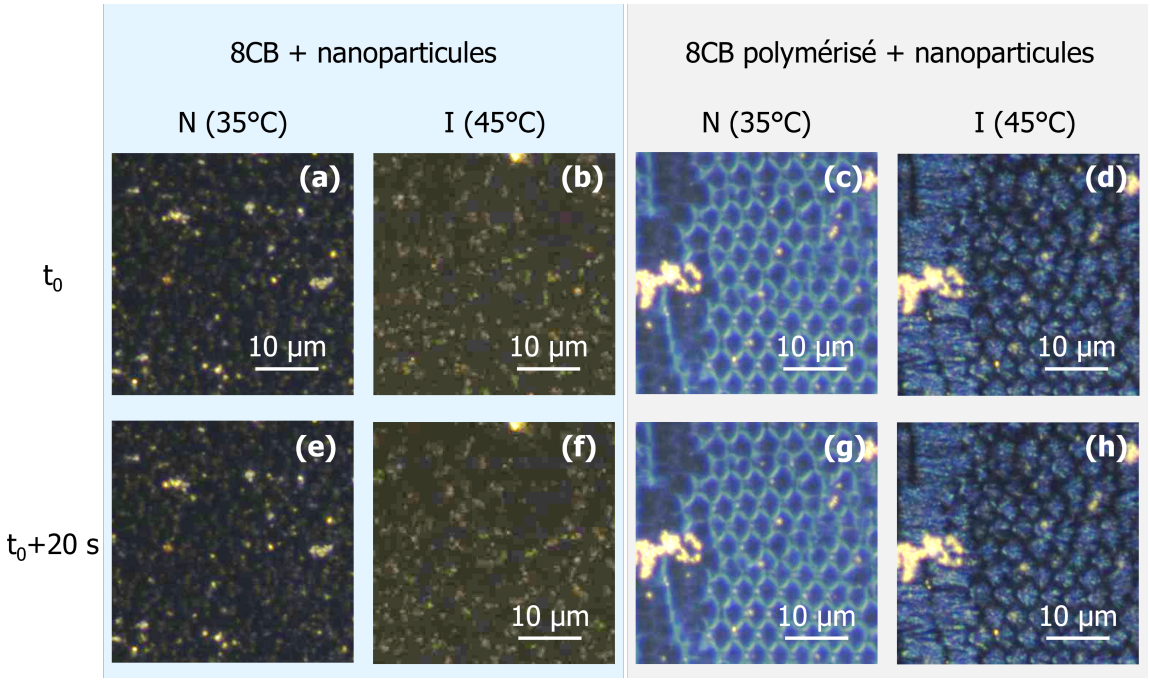


Figure 5.34 – *Effet du réseau polymère sur la dynamique des nanoparticules en phase nématique (35°C) et isotrope (45°C).(a), (b), (e) et (f) : échantillon 3. (c), (d), (g) et (h) : échantillon 4.*

5.8 . Propriétés optiques

La matrice cristal liquide permet d'organiser les agrégats de nanoparticules d'or selon un réseau quasi-hexagonal. Deux réseaux se superposent donc : le réseau de défauts (fluctuations d'indice lié à la biréfringence du cristal liquide) et le réseau de nanoparticules d'or.

Le réseau de défauts présente déjà des propriétés optiques intéressantes (flou et diffraction). Doper ce réseau de nanoparticules devrait amplifier les variations d'indices (n=0,2 pour l'or à 600 nm [207] et n=1,6 pour le 8CB [23]). Nous avons donc cherché à savoir si les propriétés optiques du réseau de défauts étaient améliorées par la présence de nanoparticules d'or.

5.8.1 . Flou

Des mesures de Haze ont été faites pour une série d'échantillons (figure 5.35). Plusieurs échantillons fabriqués selon le même protocole ont été mesurés pour évaluer l'incertitude sur les mesures. Ces données semblent indiquer que l'effet de l'ajout d'or dans la matrice n'affecte pas beaucoup les propriétés diffusantes du système : la variation de Haze est inférieure à la dispersion des mesures expérimentales. La mesure de Haze constitue une caractérisation assez brutale des propriétés du système qui ne permet peut-être pas d'estimer correctement l'effet de l'or. Une analyse plus fine du système est donc pratiquée grâce au montage de diffusion de la lumière.

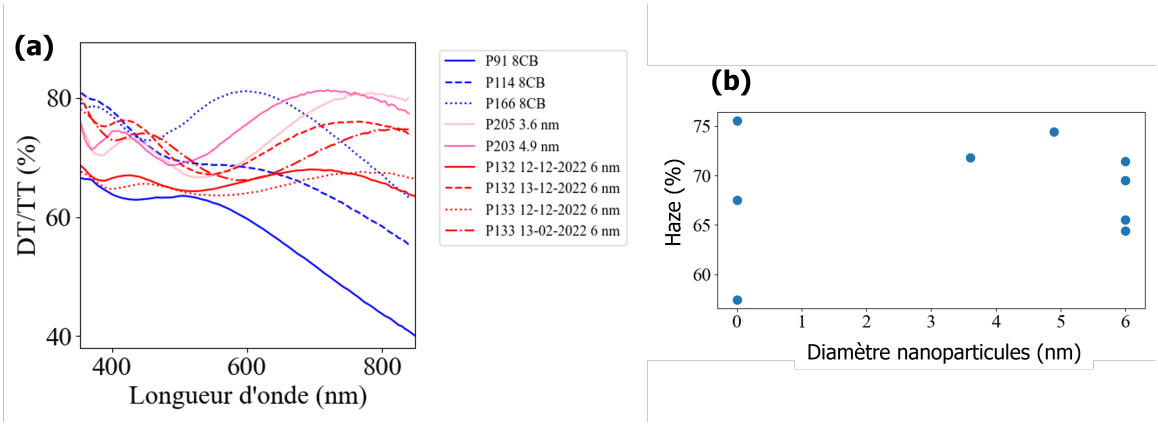


Figure 5.35 – *Effet des nanoparticules sur les mesures de Haze. (a) Rapports transmission diffuse/transmission totale pour une série d'échantillons. Courbe bleue : dépôts de 8CB (épaisseur d'environ 3 μm). Courbes en teintes de rose/rouge : dépôts de 8CB dopés de nanoparticules (ligand hexadécanethiol, concentration 0,01 % v/v, épaisseur d'environ 3 μm). (b) Haze calculé à partir des spectres présentés en (a).*

5.8.2 . Diffraction

Les figures de diffraction d'un faisceau laser par des dépôts de 8CB dopés ou non avec des nanoparticules sont présentées en figure 5.36. Pour les cinq échantillons examinés, un motif quasi-hexagonal est observé. Il est possible que cette figure soit le résultat de la diffraction par le réseau de défauts et le réseau de nanoparticules. Cependant, les pics étant visibles dans le cas de 8CB sans nanoparticules, nous supposons que ces pics sont principalement le résultat de la diffraction par le réseau de défauts.

La trace du faisceau direct pour l'échantillon chauffé en isotrope puis refroidi (figure 5.36.e) est plus large que pour les autres échantillons. Cela pourrait être la signature d'agrégats dispersés de façon aléatoire dans le cristal liquide. La tache étant observée à petits angles, elle est à attribuer à des objets de grande taille.

L'analyse des regroupements radiaux permet de mieux comparer l'intensité du pic du premier ordre et sa position pour les différents échantillons (figure 5.37). La présence de nanoparticules ne semble pas intensifier la diffraction : l'intensité du pic du premier ordre ne varie presque pas entre les échantillons. Le premier pic est toujours situé à environ 5°, ce qui correspond à un pas d'environ 3 μm ($a = \lambda/(2sin(\theta))$). Cela correspond à la période mesurée par transformée de Fourier des images de microscopie optique des échantillons.

Pour conclure, nous ne mesurons aucun effet optique marqué lié à la présence de nanoparticules d'or. Cela est probablement dû à la faible concentration utilisée.

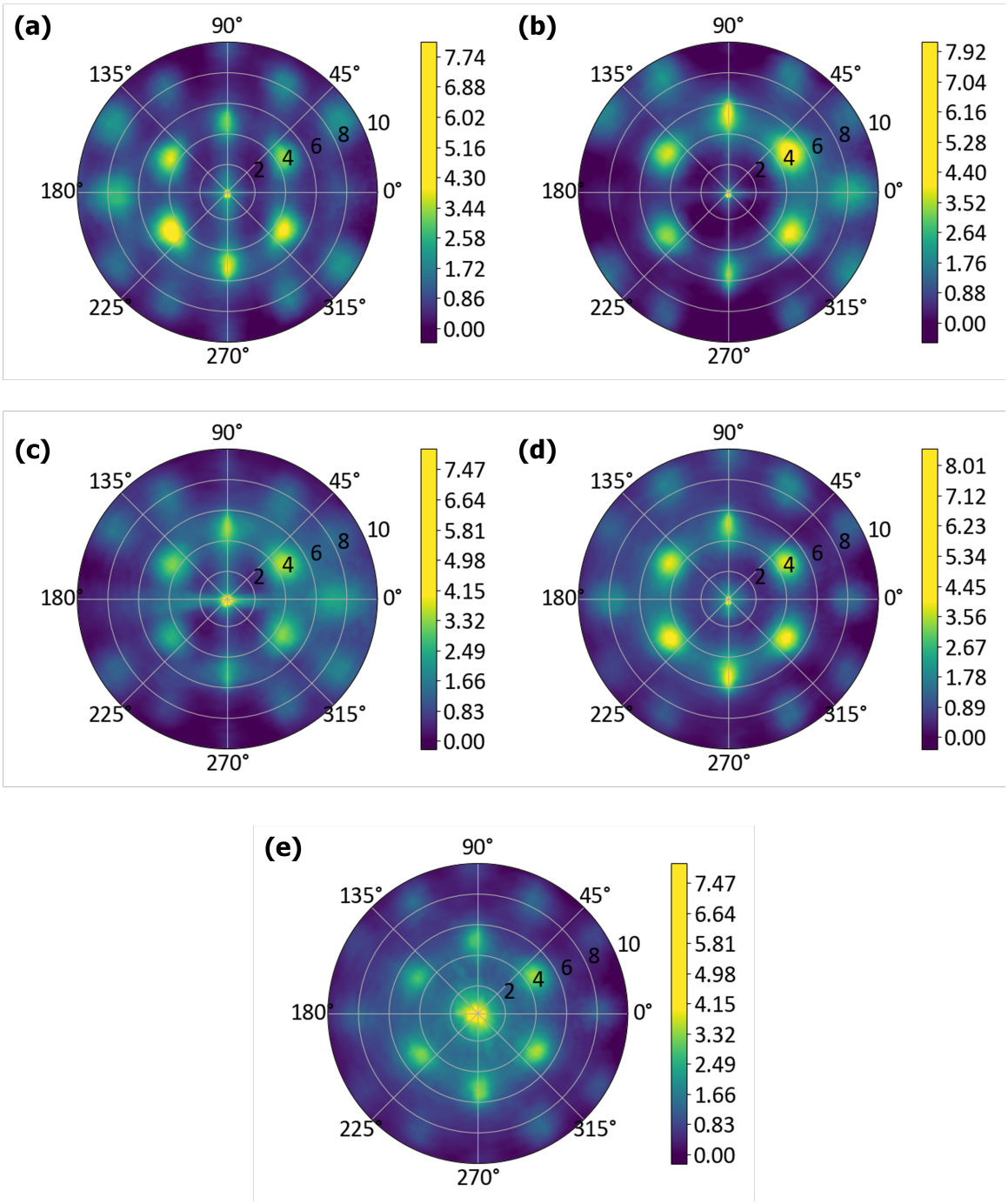


Figure 5.36 – *Figure de diffraction d'un faisceau laser (λ=520 nm, diamètre du diaphragme : 0,2 mm, polarisation circulaire) par des dépôts de 8CB d'environ 3 μm d'épaisseur. L'échelle de couleurs est la même pour toutes les figures et correspond au log de l'intensité lumineuse. (a) Dépôt de 8CB. (b) Dépôt de 8CB dopé de nanoparticules d'or (diamètre de 3,6 nm, c=0,01 % v/v). (c) Dépôt de 8CB dopé de nanoparticules d'or (diamètre de 6 nm, c=0,01 % v/v). (d) Dépôt de 8CB dopé de nanoparticules d'or (diamètre de 6 nm, c=0,01 % v/v, présence d'un réseau nid d'abeille). (e) Dépôt de 8CB dopé de nanoparticules d'or (diamètre de 6 nm, c=0,01 % v/v, présence d'un réseau nid d'abeille). L'échantillon a été chauffé en phase isotrope puis refroidi en phase smectique A à 1°C/min.*

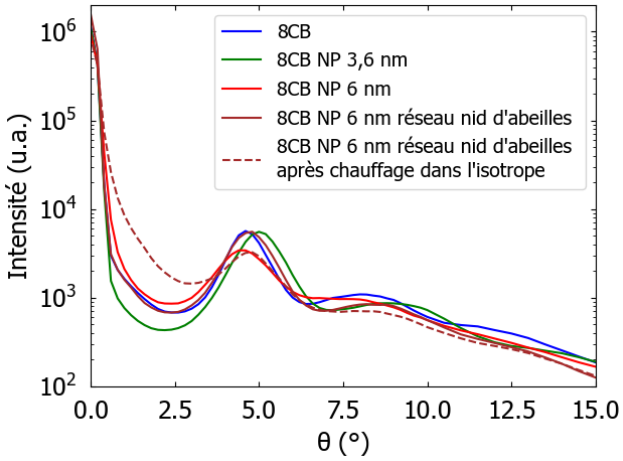


Figure 5.37 – *Regroupements radiaux des figures de diffraction d'un laser (λ=520 nm, diamètre du diaphragme : 0,2 mm, polarisation circulaire) par des dépôts de 8CB d'environ 3 μm d'épaisseur. Pour les échantillons contenant des nanoparticules d'or (noté NP dans la légende) la concentration est de 0,01 % v/v et le ligand utilisé est le hexadécanethiol.*

5.9 . Conclusion

Pour conclure, nous avons montré qu'il était possible de confiner des agrégats de nanoparticules de diamètre compris entre 3 nm et 10 nm (or et quantum dots) dans un réseau quasi-hexagonal de coniques focales. La méthode utilisée est d'une grande simplicité : c'est un simple dépôt par spin-coating sur un substrat de PVA brossé.

Plusieurs techniques de microscopie ont été utilisées pour mieux comprendre la localisation des nanoparticules dans le cristal liquide : microscopie optique en lumière polarisée, en champ sombre, AFM et microscopie confocale. Nous avons également étudié l'état d'agrégation des nanoparticules d'or par spectrophotométrie et par diffusion des rayons X.

Pour les nanoparticules d'or, nous avons mis en évidence deux populations de nanoparticules. La première est constituée d'agrégats dont la taille est de l'ordre du μm^2. Ces agrégats flottent en surface du cristal liquide et sont localisés en partie sur l'hyperbole de la conique focale et principalement au centre du défaut. La deuxième population est constituée de nanoparticules adsorbées à la surface du substrat. Sur les temps longs (plusieurs mois), la répartition des nanoparticules sur le substrat change : les nanoparticules migrent vers les lignes singulières des coniques focales (ellipses). Un réseau nid d'abeilles de nanoparticules d'or apparaît donc spontanément. Il y a également probablement une partie des nanoparticules qui sont isolées et dispersées dans la matrice smectique. La figure 5.38 reprend ces informations de façon schématique.

Pour les quantum dots, le bilan est très similaire. Deux populations de nanoparticules existent aussi : une partie des quantum dots forme des agrégats de quelques μm^2 localisés en surface du dépôt de cristal liquide et l'autre partie est adsorbée sur le substrat. Nous n'avons pas mis en évidence de réseau nid d'abeille sur ces échantillons mais cela pourrait être dû au temps trop court entre la fabrication de l'échantillon et son observation. Il y a probablement aussi une population de quantum dots bien dispersées dans la phase smectique, comme le suggère l'observation d'un faible fond diffus homogène de fluorescence.

Quelques tentatives de polymérisation, infructueuses à cause de l'agrégation des nanoparticules, ont été faites. La raison de cette agrégation reste une question ouverte.

Nous avons également étudié les propriétés optiques du réseau de coniques focales dopé de nanoparticules d'or. Aucun effet notable n'a été observé. Il pourrait être intéressant de sonder les propriétés du réseau dans la gamme des infrarouges (car la période du réseau de coniques focales est d'environ 5-10 μm).

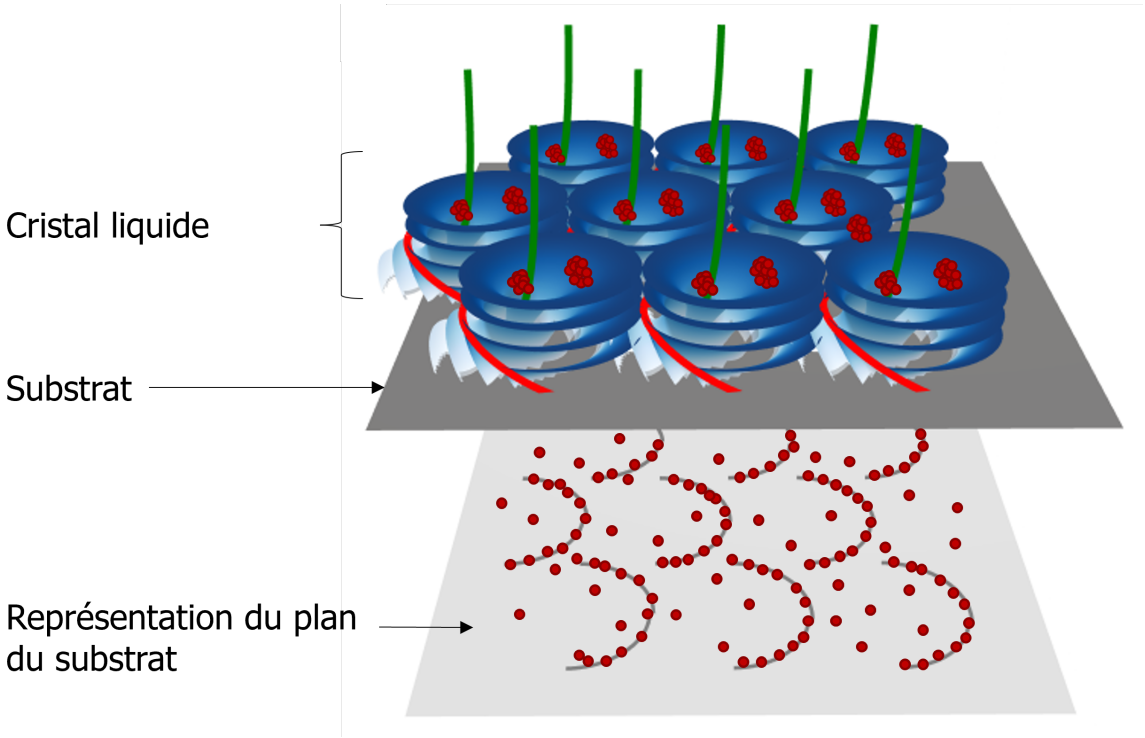


Figure 5.38 – *Représentation schématique de la position des nanoparticules d'or dans les coniques focales. Les billes rouges représentent les nanoparticules. Les surfaces bleues représentent les couches smectiques. Les lignes vertes sont les hyperboles et les lignes rouges sont les ellipses des coniques focales. Le plan du substrat est représenté en gris clair.*

Enfin, il serait intéressant d'essayer de mélanger des nanoparticules d'or et des quantum dots. On pourrait ainsi peut-être créer des agrégats mixtes de dimension limitée et observer des couplages électro-magnétiques.

Ce chapitre de thèse est l'objet d'un article en cours d'écriture.

6 - Propriétés optiques de diverses textures de défauts de la phase smectique A

6.1 . Introduction

Dans les chapitres 3 et 5, nous avons indirectement étudié les propriétés optiques des coniques focales. Cependant, nous n'avons pas porté une grande attention à la relation structure des défauts - propriétés optiques. Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux propriétés optiques des textures de défauts d'une phase smectique A en ancrage hybride. Comme expliqué en annexe 1, deux types de textures de défauts sont observées selon l'épaisseur de la couche de cristal liquide : pour des couches de moins de 1,2 μm, un réseau rectiligne de défauts linéaires est observé (échantillons *fins*) tandis que pour des couches de plus de 1,2 μm d'épaisseur, un réseau quasi-hexagonal de coniques focales est observé (échantillons *épais*). Les propriétés optiques de ces textures de défauts sont assez différentes : dans le premier cas, l'échantillon est coloré sous certaines conditions d'observation tandis que dans le second cas, l'échantillon est diffusant et peut être envisagé pour des applications de type vitrage-actif.

Ce chapitre est donc divisé en deux grandes sections : la première est consacrée à l'étude des propriétés optiques d'échantillons fins présentant un réseau de défauts linéaires et la seconde est consacrée à l'étude des propriétés optiques d'échantillons épais présentant un réseau quasi-hexagonal de coniques focales.

6.2 . Défauts linéaires : réseau de diffraction et couleurs structurales

Il existe deux façons d'obtenir des couleurs : la voie chimique, qui consiste à utiliser des molécules (pigments inorganiques, molécules organiques complexes...) qui absorbent une partie choisie du spectre du visible, et la voie physique, qui consiste à exploiter les phénomènes d'interférences. La voie chimique est largement utilisée dans l'industrie mais est souvent polluante car nécessite soit l'extraction de minerais soit la synthèse de molécules complexes. De plus, les couleurs d'origines chimiques ont tendance à s'altérer au fil du temps à cause notamment de l'exposition aux UVs, ce qui n'est pas le cas des couleurs d'origines structurales.

La voie physique est très utilisée dans la nature et de nombreuses tentatives de biomimétisme existent dans la littérature scientifique [208]. Il existe plusieurs phénomènes d'interférences exploitables [209] : interférences dans un film mince, interférences dans un matériau multicouches, réseau de diffraction, cristaux ou verres photoniques. Ces phénomènes sont illustrés en figure 6.1.

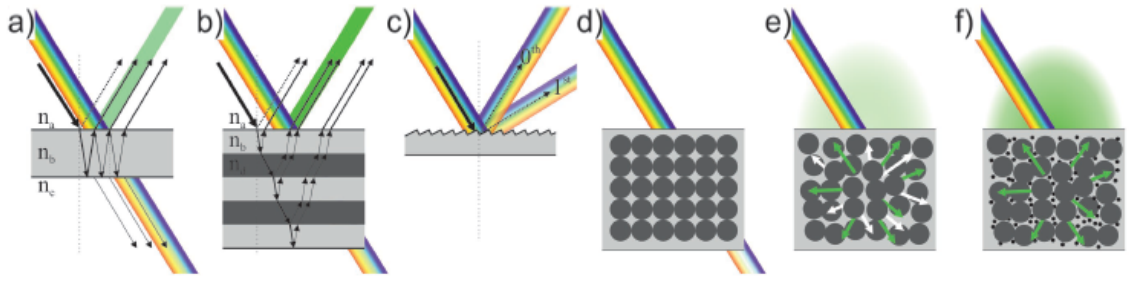


Figure 6.1 – *Phénomènes d'interférences exploitables pour les couleurs structurales. (a) Interférences dans un film mince. (b) interférences dans un matériau multicouches. (c) Réseau de diffraction. (d) Cristal colloïdal 3D. (e) Verre colloïdal (f) Verre colloïdal contenant un matériau absorbant qui diminue les phénomènes de diffusion incohérente, augmentant ainsi l'intensité des couleurs perçues. Reproduit de [209].*

Une vaste littérature existe sur les verres et cristaux colloïdaux [210]. Leur fabrication nécessite cependant généralement des techniques de microlithographie ou la synthèse de colloïdes monodisperses.

Le champ des cristaux liquides a également largement été exploré pour produire des couleurs structurales [211]. Généralement, deux propriétés sont exploitées : l'apparition spontanée d'une périodicité et la réponse au champ électrique [212]. L'exemple le plus commun de couleurs structurales observées dans les cristaux liquides est la réflection sélective dans le cas des cholestériques [213]. Cette situation se rapproche du modèle multicouches présenté dans la figure 6.1.b. Aucune structuration du substrat n'est nécessaire mais le système est chiral. Cela implique soit la synthèse d'un dopant chiral (pour chiraliser un nématique), soit la purification de molécules biologiques, telle que la cellulose [214]. Bien qu'il s'agisse de couleurs dites physiques, des procédés lourds de chimie organique sont donc impliqués.

Récemment, R. Kato et al. [215] ont montré qu'il était possible d'observer des couleurs structurales à partir d'une phase nématique colloïdale.

Une autre alternative pour produire des couleurs structurales en utilisant les cristaux liquides est de fabriquer un réseau de diffraction (figure 6.1.c). Le cristal liquide étant biréfringent, si le champ du directeur varie dans le plan de façon périodique, la lumière voit une variation d'indices (indices ordinaire/indice extraordinaire) et est diffractée. De nombreuses stratégies ont été développées à cet effet : structuration du substrat (électrode patternée [216], ancrage par photoalignement [162, 217], couche d'ancrage patternée par "Focus ion beam" [218]), composites cristaux liquides/polymères [219] ou utilisation de phases chirales [220-222]. Là encore, des techniques assez lourdes de structuration du substrat ou de synthèse organique sont impliquées.

Dans cette première partie de chapitre, nous montrons qu'il est possible de générer un réseau de diffraction, et donc des couleurs structurales, avec un cristal liquide achiral et sans microstructuration du substrat. Pour cela, une couche mince de 8CB (cristal liquide smectique) est déposée sur du verre sur lequel a été préalablement déposée une couche de polymère brossée (PVA) afin d'induire des conditions d'ancrage hybride.

6.2.1 . Présentation des défauts linéaires

Les défauts linéaires sont observés dans des dépôts de 8CB d'une épaisseur inférieure à 1,2 μm en conditions d'ancrage hybride. Deux périodes sont observées : une période selon l'axe x (parallèle à l'axe de brossage) mal définie de plusieurs microns et une période selon l'axe y (perpendiculaire à l'axe de brossage) mieux définie de l'ordre d'ordre du micron voire inférieure au micron. La texture est présentée en figure 6.2 et le profil AFM est observé en figure 6.3. La structure de ces défauts est discutée dans l'annexe 1.

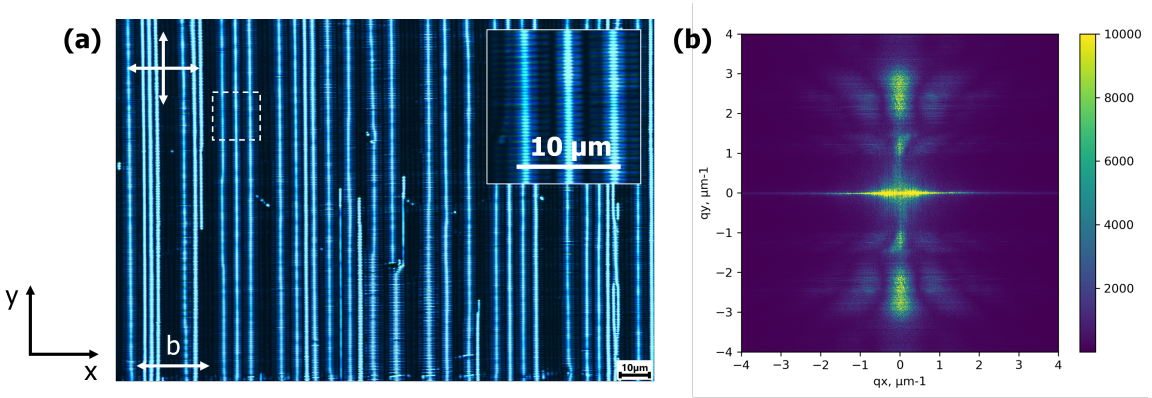


Figure 6.2 – *(a) Image de microscopie optique d'un réseau de défauts linéaires observés dans un dépôt de 8CB (épaisseur de 1,0 μm). La période selon y mesure 0,88 μm et la période selon x mesure 7,3 μm. (b) Transformée de Fourier de l'image de microscopie optique (q=1/d).*

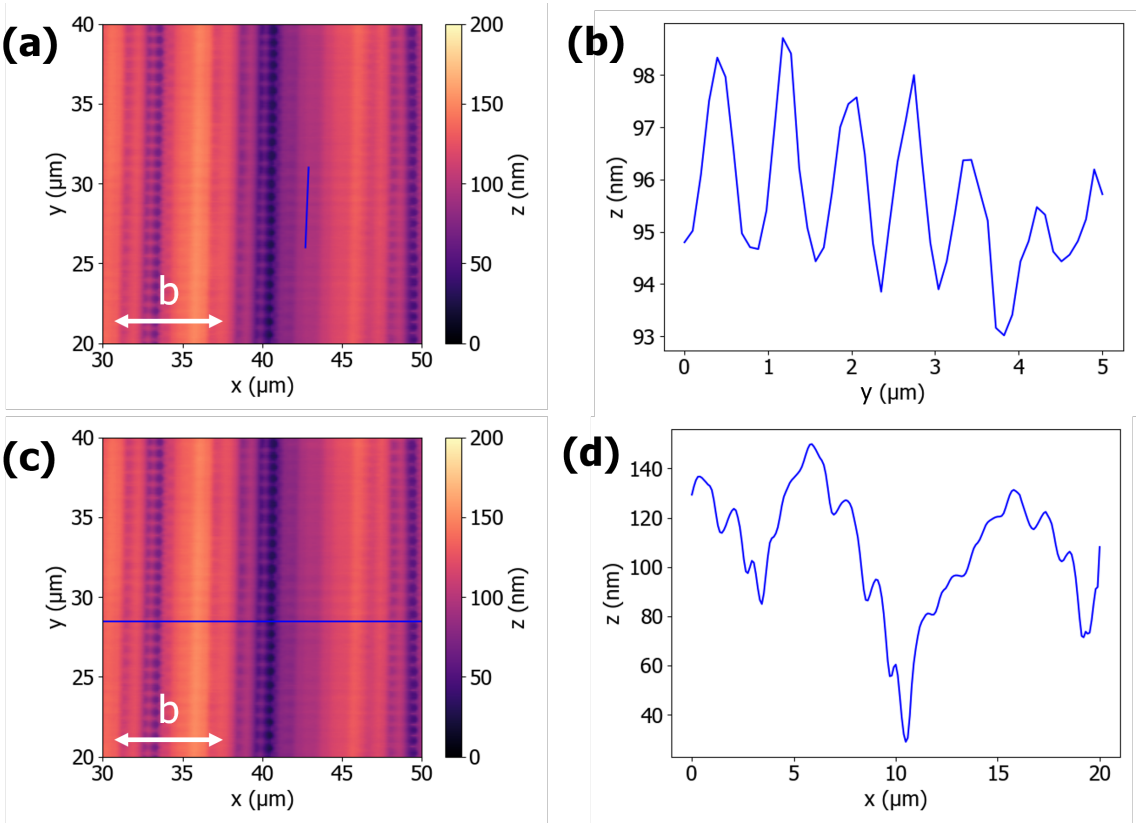


Figure 6.3 – *Profils AFM d'un réseau de défauts linéaires observés dans un dépôt de 8CB (épaisseur de 1,0 μm). (b) Coupe le long de la ligne bleue de l'image (a). La période verticale mesure 0,77 μm. (d) Coupe le long de la ligne bleue de l'image (c). La période horizontale mesure 8,0 μm.*

Le groupe d'E. Lacaze a étudié des défauts semblables dans des dépôts fins de 8CB en conditions d'ancrage hybride et a évoqué de potentielles applications de réseaux de diffraction [65]. Cependant, ils n'ont à notre connaissance jamais publié d'étude des propriétés optiques de tels réseaux.

6.2.2 . Propriétés optiques : aspect qualitatif

Les dépôts de 8CB présentés ci-dessus montrent des propriétés optiques intéressantes sous réserve d'être éclairés avec une source de lumière assez intense.

Lorsque l'échantillon est éclairé en réflexion et sous un angle d'incidence bien choisi, il est coloré. Le 8CB, le PVA et le verre n'absorbent pas dans le visible. Les couleurs observées sont donc des couleurs structurales probablement liées à un phénomène d'interférences dans la couche de 8CB. Ce genre de phénomène n'est pas observé dans le cas d'une simple couche de PVA déposée sur du verre.

La couleur de l'échantillon dépend de l'angle d'incidence : lorsque celui-ci augmente, un décalage vers le rouge est observé (figure 6.4). Cette observation laisse penser que le réseau de défauts se comporte comme un réseau de diffraction.

Cependant, ce phénomène n'est observé que si l'axe de rotation de l'échantillon est parallèle à l'axe de brossage (figure 6.5). Si les couleurs structurales observées sont bien dues au fait que le réseau de défauts se comporte comme un réseau diffraction, cela signifie que seule la période verticale (le long des défauts) diffracte dans le visible pour les angles d'incidence et de diffraction sondés.

Deux explications pourraient expliquer ce phénomène. Tout d'abord la période verticale est plus petite que la période horizontale (0,9 μm contre 7 μm). La plus petite période est plus adaptée à diffracter les longueurs d'onde du visible pour les angles sondés. Ensuite, la période horizontale est moins bien définie que la période verticale.

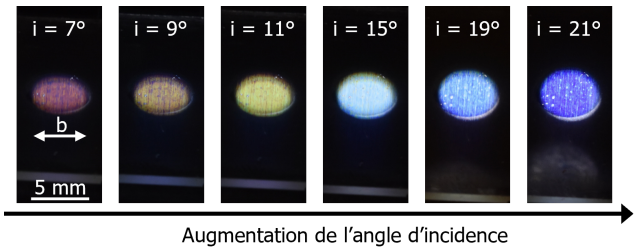


Figure 6.4 – *Couleurs structurales d'un dépôt fin de 8CB (1,0 μm d'épaisseur) en fonction de l'angle d'incidence (indiqué au-dessus de chaque image). L'échantillon est placé sur la platine de rotation montée sur le microscope et éclairé en réflexion (montage présenté en figure 2.48).*

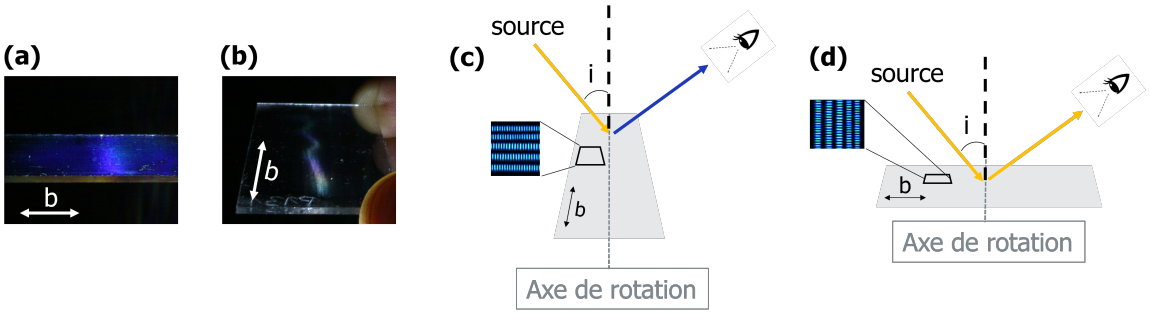


Figure 6.5 – *Effet de l'orientation du réseau sur les couleurs structurales. (a) et (c) : si la source et l'observateur sont placés dans un plan perpendiculaire à l'axe de brossage, l'échantillon paraît coloré et les couleurs changent si l'échantillon pivote sur l'axe de rotation. (b) et (d) : si la source et l'observateur sont placés dans un plan parallèle à l'axe de brossage, l'échantillon ne paraît pas coloré, quel que soit l'angle d'incidence i.*

6.2.3 . Un système qui se comporte comme un réseau de diffraction

Les observations qualitatives du paragraphe précédent laissent supposer que la période selon l'axe y (perpendiculaire à l'axe de brossage) se comporte comme un réseau de diffraction en réflexion et est à l'origine des couleurs observées. Pour vérifier cette hypothèse, le réseau de défauts linéaires a été caractérisé par spectrophotométrie. L'objectif est de voir si l'échantillon vérifie la loi des réseaux en réflexion :

$$sin(d) - sin(i) = \frac{m\lambda}{a} \tag{6.1}$$

où d est l'angle diffracté, i est l'angle incident, m est l'ordre de diffraction, λ est la longueur d'onde de la lumière et a est la période du réseau. Ces grandeurs sont définies sur la figure 6.6.

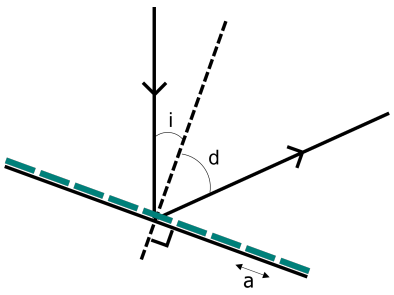


Figure 6.6 – *Définition des grandeurs utiles dans le cas d'un réseau de diffraction : i est l'angle d'incidence, d est l'angle diffracté et a est la période du réseau.*

Une première approche consiste à fixer l'angle d'incidence et la longueur d'onde incidente et faire varier l'angle du détecteur pour mesurer l'angle de diffraction, c'est-à-dire l'angle pour lequel l'intensité diffractée est maximale. Cette expérience a été faite avec un goniomètre équipé d'un spectro-

photomètre et monté sur un microscope optique (montage présenté dans le chapitre 2, figure 2.48). L'échantillon est éclairé en réflexion par un objectif X5 et un filtre interférentiel est utilisé pour fixer la longueur d'onde incidente. L'intérêt de ce montage est de pourvoir visualiser la texture du cristal liquide dans la zone observée.

L'angle incident est fixé à 20° (géométrie présentée dans la figure 6.5.c) et quatre longueurs d'ondes sont testées. L'évolution de l'intensité en fonction de l'angle diffracté est présentée en figure 6.7.

Les angles diffractés mesurés expérimentalement sont comparés à ce que prévoit la théorie. Les résultats sont en bon accord.

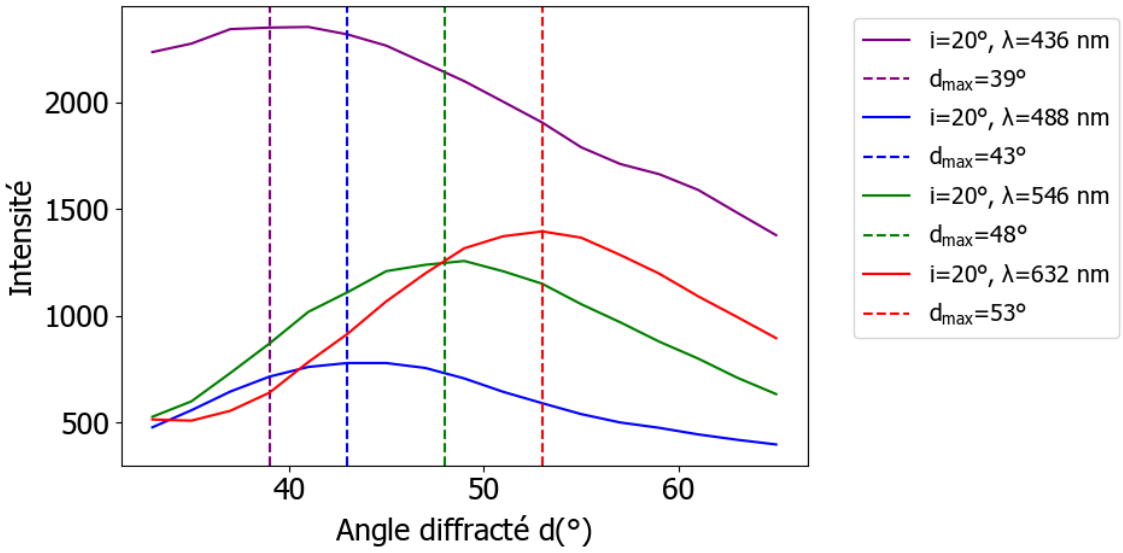


Figure 6.7 – *Évolution de l'intensité diffractée en fonction de l'angle diffracté pour différentes longueurs d'onde (436 nm, 488 nm, 546 nm, 632 nm). Les mesures sont faites avec le spectro-photomètre monté sur le microscope optique, en réflexion.*

Si le cristal liquide se comporte effectivement comme un réseau de diffraction, $sin(d)$ doit évoluer de façon linéaire avec λ. C'est effectivement le cas, comme le montre la figure 6.8. En faisant une régression linéaire, on peut retrouver la période du réseau. La régression linéaire donne une période de 1,2 μm. Les images de microscopie donnent une période de 0,6 μm. Il faut cependant regarder attentivement les images de microscopie : la période pourrait sembler au premier abord être de 0,6 μm mais la texture est en réalité une texture en chevrons : la période est donc double (1,2 μm). C'est parfaitement visible lorsque l'échantillon est observé avec une lame onde (voir annexe 1, figure 7.19. Les expériences de spectrophotométrie sont donc en accord avec la théorie.

D'après les résultats de cette première expérience, l'échantillon semble se comporter comme un réseau de diffraction. Cependant la précision de l'expérience n'est pas optimale car le montage n'est pas un montage d'optique (faisceau non collimaté, mesure des angles précise seulement au degré près, longueur d'onde précise à 20 nm près). De plus, même si on devine assez bien pourquoi l'échantillon peut paraître coloré sous certains angles, ces mesures ne constituent pas une preuve directe de l'origine des couleurs observées.

Pour aller plus loin, l'expérience opposée est faite : un faisceau de lumière blanche est envoyé sur l'échantillon et le spectre est mesuré en réflexion pour différents angles de diffraction. L'angle d'incidence est fixé à 20°. Chaque mesure est doublée : le faisceau de lumière incidente est polarisé linéairement selon 2 directions (parallèlement et perpendiculairement à l'axe de brossage). Pour ne pas prendre en compte les éventuels effets de la polarisation et se placer dans des conditions similaires à celles des photographies présentées en figure 6.4, les spectres présentés sont le résultat de la moyenne de ces polarisations orthogonales. L'effet de la polarisation sera présenté plus tard dans le texte. Ces mesures sont faites avec le spectrophotomètre résolu en angles (TAMS, 2.47). Les

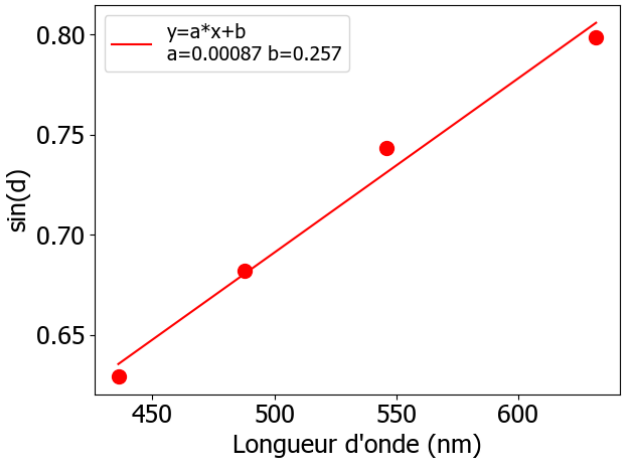


Figure 6.8 – $sin(d)$ *en fonction de la longueur d'onde, d'après les angles diffractés mesurés dans la figure 6.7. La loi des réseaux semble bien vérifiée.*

spectres obtenus sont présentés en figure 6.9. Les spectres présentent une forme en cloche et une longueur d'onde pour laquelle l'intensité est maximale (λ_{max}). λ_{max} se décale vers le rouge à mesure que l'angle de diffraction d augmente. La couleur de l'échantillon devrait donc passer du bleu au rouge à mesure que l'angle du détecteur (angle diffracté) augmente. Ces observations sont en accord avec les observations qualitatives décrites en figure 6.4. La largeur à mi-hauteur des spectres est de l'ordre de 200 nm. Cette valeur est très grande comparée à la réflexion cholestérique (environ 20 nm [213]) mais comparable aux verres colloïdaux [209] ou à celle de réseaux de cristaux liquides générés par des méthodes de micropatterning [218].

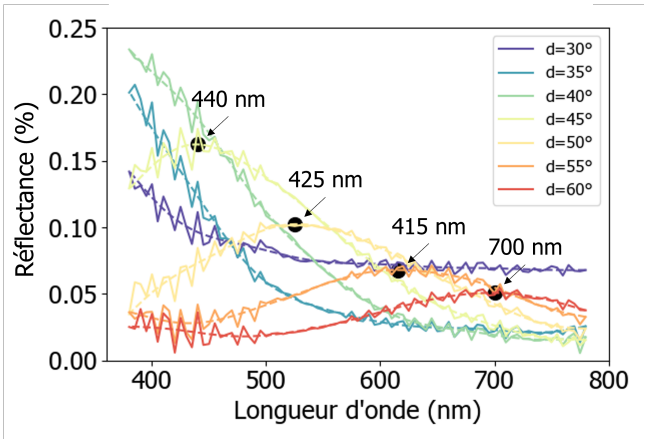


Figure 6.9 – *Spectres pour différents angles de diffraction (d), en réflexion, pour un angle d'incidence de 20°. Échantillon : dépôt de 8CB de 0,6 μm d'épaisseur, période selon l'axe y mesurée par microscopie optique : 1,2 μm.*

Pour aller plus loin et analyser le phénomène de façon quantitative, la position des λ_{max} est relevée. Le signal est assez faible donc très bruité. Pour repérer la position de λ_{max}, le signal est filtré avec un filtre basse-bas. Nous avons ensuite cherché à savoir si la loi des réseaux était vérifiée. Pour cela, $sin(d)$ est tracé en fonction de λ_{max} (figure 6.10). Un ajustement permet de trouver la valeur de la pente, qui permet de calculer la période du réseau (premier ordre supposé) : $a = 1/x_0$. La période est estimée par cette méthode à 1,6 μm, ce qui est assez proche de la période mesurée sur les images de microscopie optique (1,2 μm). Les différences peuvent être liées à l'inhomogénéité de l'échantillon sur des grandes surfaces (la trace du faisceau incident mesure 1 cm^2). La loi des réseaux est donc de nouveau vérifiée.

La période perpendiculaire à l'axe de brossage (axe y) des défauts linéaires générés dans des couches minces de cristal liquide (épaisseur de l'ordre de 1 μm, voire inférieure) explique bien le comportement des échantillons similaire à des réseaux de diffraction en réflexion. La période est adaptée à la diffraction du spectre visible, ce qui explique les couleurs structurales observées dans la figure 6.4.

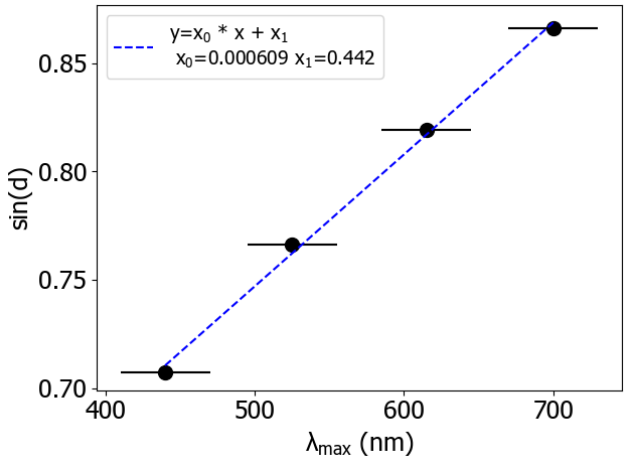


Figure 6.10 – *Évolution du sinus de l'angle diffracté en fonction de λ_{max}. Données extraites de la figure 6.9. Les données sont ajustées avec l'équation $y = x.x_0 + x_1$.*

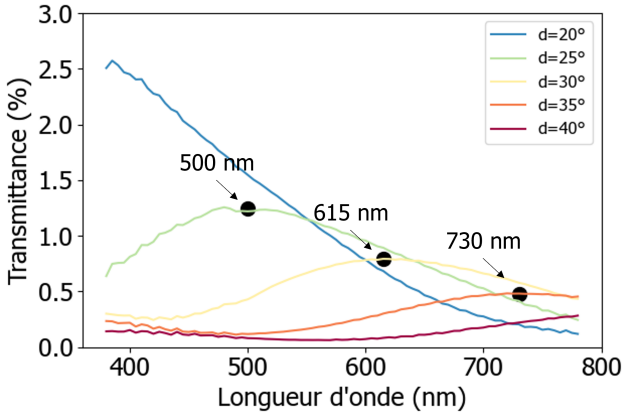


Figure 6.11 – *Spectres pour différents angles de diffraction (d), en transmission, pour un angle d'incidence de 0°. Échantillon : dépôt de 8CB de 0,6 μm d'épaisseur période verticale mesurée par microscopie optique : 1,2 μm.*

Le réseau de défauts linéaires se comporte comme un réseau de diffraction également en transmission (figure 6.11). Une fois encore, la position de λ_{max} peut être interprétée par la théorie des réseaux, en transmission cette fois. Comme dans le cas présent l'échantillon est éclairé en incidence normale, il vient : $sin(d) = m\lambda/a$. La comparaison des valeurs expérimentales aux valeurs théoriques est présentée dans le tableau 6.1. La théorie des réseaux semble bien décrire le système, en tenant compte des incertitudes.

Nous avons montré que le réseau de défauts se comporte comme un réseau de diffraction, en transmission et en réflexion. Jusque là, l'optique géométrique semble suffisante pour décrire les propriétés du système. Cependant, l'effet de la polarisation n'a pas encore été sondé. Le réseau étant fait d'un matériau biréfringent, l'état de polarisation pourrait affecter les propriétés optiques du système.

d (°)	λ_{exp}	$\lambda_{théo}$ a=1,2 μm	$\lambda_{théo}$ a=1,3 μm
25°	500 ± 20 nm	507 nm	549 nm
30°	615 ± 20 nm	600 nm	650 nm
35°	730 ± 20 nm	688 nm	745 nm

Table 6.1 – *Comparaison des valeurs λ_{max} mesurées expérimentalement pour différents angles de diffraction en transmission et en incidence normale avec les valeurs théoriques. Deux valeurs théoriques sont calculées selon la période du réseau : a = 1,2 μm (mesurée à partir des images de microscopie optique) et a = 1,3 μm (calculée à partir de la diffraction en réflexion, ajustement présenté en figure 6.10).*

6.2.4 . Effet de la polarisation

Pour rapidement sonder l'effet de la polarisation de la lumière, un dépôt de 8CB (épaisseur d'environ 0,8 μm) est éclairé en réflexion (lumière incidente non polarisée) et observé au travers d'un filtre polariseur (figure 6.12). La lumière qui arrive à l'observateur est donc polarisée linéairement. Deux cas extrêmes sont observés lorsque l'axe du polariseur est tourné. Lorsque le polariseur est perpendiculaire à l'axe de brossage la couleur est la plus intense et lorsque le polariseur est parallèle à l'axe de brossage, la couleur est très peu intense. La forte dépendance de la couleur d'un réseau de cristaux liquides à la polarisation a déjà été mentionnée dans le littérature [218], cependant l'observation inverse a été faite : la couleur est la plus intense si le polariseur est parallèle à l'axe de brossage. Cela dépend probablement de la géométrie du réseau.

Un phénomène semblable a été observé lorsque l'échantillon est illuminé avec une lumière polarisée linéairement. Il a pu être quantifié par spectrophotométrie (figure 6.13). Que ce soit en transmission ou en réflexion, l'intensité de la diffraction est plus importante lorsque la lumière entrante est polarisée perpendiculairement à l'axe de brossage. En revanche, la position du maximum d'intensité du spectre λ_{max} ne dépend pas de la polarisation.

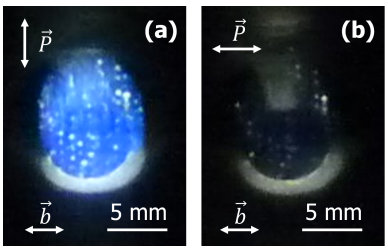


Figure 6.12 – *Effet de la polarisation de la lumière sur la couleur perçue. Dépôt de 8CB éclairé en réflexion et photographié avec un filtre polariseur sur l'appareil photo positionné (a) perpendiculairement à l'axe de brossage et (b) parallèlement à l'axe de brossage.*

Par exemple, Sai-Bo Wu et al. [223], étudient la diffraction par des défauts linéaires interprétés comme des stries huileuses, telles que décrites par E. Lacaze et al. [67]. Ils montrent que la diffraction disparaît complètement lorsque la polarisation est perpendiculaire à l'axe de brossage. Ils expliquent cela par le fait que dans cette configuration, la lumière ne sonde que n_O, qui est invariant par translation dans la direction perpendiculaire au brossage. Cette situation est inverse de la nôtre et s'explique par le fait que les défauts étudiés dans cet article ne présentent qu'une période (parallèle à l'axe de brossage, selon x), bien que les épaisseurs étudiées soient très similaires aux nôtres (de l'ordre de 1 μm). Cette différence pourrait s'expliquer par la méthode d'ancrage utilisée (photoalignement).

Cependant, la dépendance de l'intensité diffractée en fonction de la polarisation de la lumière n'est pas systématique et dépend de la géométrie utilisée [161, 162].

Pour décrire l'effet de la polarisation dans le cas de notre système, il faut combiner la diffraction de Fraunhofer et le formalisme de Jones [158]. La diffraction de Fraunhofer donne la matrice de transfert associée au réseau considéré et permet de calculer l'intensité diffractée en chaque point de l'espace.

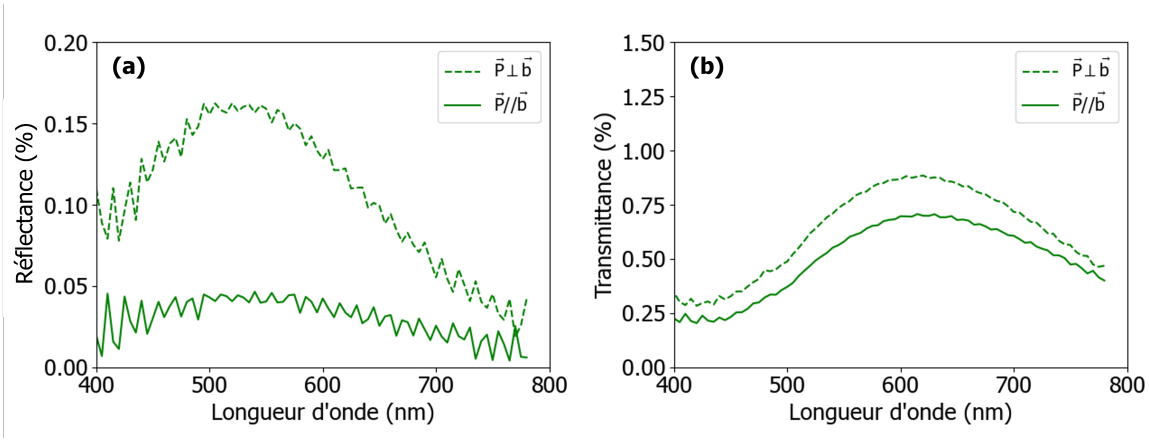


Figure 6.13 – *Effet de la polarisation du faisceau incident sur le spectre diffracté par le réseau de cristal liquide (a) en réflexion (i=20°, d=50°) et (b) en transmission (i=0°, d=30°). La période verticale du réseau est évaluée à 1,2 μm.*

Le formalisme de Jones permet de calculer l'état de polarisation de l'onde en sortie d'un objet en multipliant le champ électrique de l'onde entrante par une matrice, appelée matrice de Jones, et qui caractérise la façon dont l'objet affecte la polarisation de la lumière.

La combinaison de ces deux formalismes montre que l'état de polarisation n'affecte pas l'angle de diffraction d. En revanche, il peut faire varier l'intensité de la diffraction. Pour caractériser ce phénomène, on définit l'efficacité de la diffraction comme suit (équation 6.2) :

$$\eta^N = \frac{\text{intensité diffractée à l'ordre N}}{\text{intensité entrante}} \tag{6.2}$$

Dans le cas simple du réseau décrit en figure 6.14, l'expression de η^N est donnée en équation 6.3.

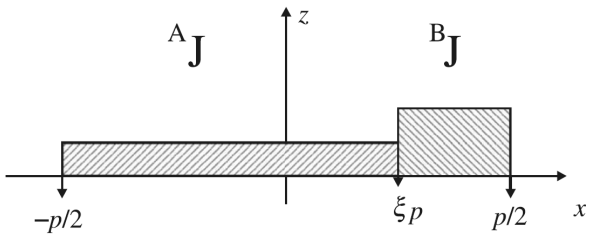


Figure 6.14 – *Réseau modèle constitué d'un matériau biréfringent de période p. Il peut être décrit par 2 matrices de Jones ${}^AJ$ et ${}^BJ$. La lumière se propage selon l'axe z. Reproduit de [158]*

$$\eta^N = -e^{-i\pi N(\xi-1/2)} \frac{sin(\pi N(\xi+1/2))}{\pi N} . I_{V'} \tag{6.3}$$

$I_{V'} = |V'_x|^2 + |V'_y|^2$ est l'intensité de l'onde sortante $V' = (V'_x, V'_y)$. V' est calculé à partir des matrices de Jones ${}^AJ$ et ${}^BJ$ des 2 parties A et B du réseau et de l'onde entrante V : $V' = {}^{B-A}JV$.

Ce formalisme permet de comprendre pourquoi la polarisation joue un rôle sur l'intensité de la diffraction et donc sur l'intensité des couleurs observées. Cependant, pour décrire l'optique du système en utilisant ce formalisme, il faudrait connaître le champ du directeur pour en déduire les matrices de Jones. Ce problème reste donc une question ouverte.

Notons cependant que même dans le cas de réseaux faits de matériaux non biréfringents, la polarisation peut avoir un effet sur l'efficacité de la diffraction. Cet aspect est traité dans l'article de Baldry et al. [224]. Les auteurs s'appuient sur la théorie de Kogelnik et montrent également que l'efficacité de la diffraction est proportionnelle à l'épaisseur du réseau et à $\Delta n/n$ (Δn est la moitié de l'amplitude de

la variation de l'indice de réfraction et n est l'indice de réfraction moyen). L'efficacité de la diffraction est également inversement proportionnelle à la longueur d'onde. Même si notre réseau de cristal liquide n'est probablement pas exactement décrit par cette théorie, nous observons effectivement des couleurs plus intenses dans le bleu que dans le rouge. Cette théorie donne deux pistes d'amélioration de l'efficacité de la diffraction : augmenter l'épaisseur du réseau et augmenter l'amplitude de la variation d'indice de réfraction dans la période verticale.

6.2.5 . Comparaison du réseau cristal liquide à un réseau modèle.

Les performances du réseau de diffraction fait de défauts linéaires en phase 8CB sont comparées avec un système modèle (réseau de PDMS) et un autre réseau de cristal liquide : rope-like texture polymérisée en phase N_{TB} et conservée en phase nématique (figure 6.15). Le réseau de défauts linéaires est nettement moins performant que les deux autres : les pics de diffraction sont larges et moins intenses. La largeur des pics est probablement à attribuer à la polydispersité du réseau de défauts. Cependant, cela est suffisant pour visualiser les couleurs structurales.

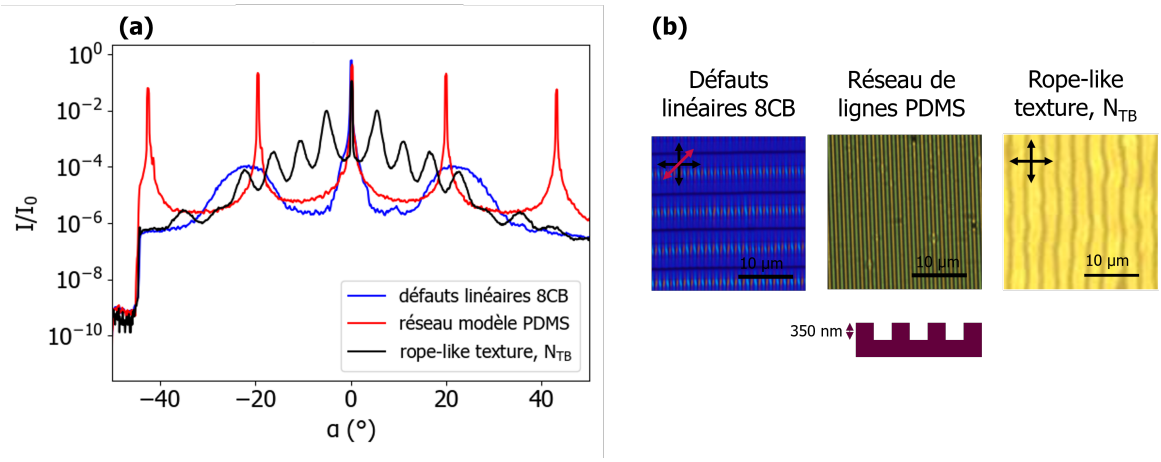


Figure 6.15 – *(a) Comparaison des performances du réseau de défauts linéaires avec celles d'un réseau modèle de PDMS et d'un autre réseau en cristal liquide exploitant la rope-like texture de la phase N_{TB}. Mesure en de l'intensité transmise normalisée par l'intensité du faisceau incident. Laser vert (520 nm) polarisé circulairement. (b) Images de microscopie optique des trois échantillons : réseau de défauts linéaires, réseau de PDMS et rope-like texture.*

6.2.6 . Couleurs structurales avec un smectique A : conclusions

Nous avons montré qu'il est possible de générer de façon simple des réseaux de défauts linéaires dans une phase smectique A et que ce réseau se comporte comme un réseau de diffraction en réflexion et en transmission. L'efficacité de la diffraction dépend de la polarisation du faisceau incident. La lumière diffractée est également polarisée. La loi des réseaux suffit en première approximation à décrire le comportement du système mais ne tient pas compte des effets de polarisation. Pour cela, il faudrait connaître le champ du directeur et la description de la propagation de la lumière dans le cristal liquide nécessiterait des calculs lourds.

La comparaison du réseau de défauts linéaires avec un réseau de PDMS fabriqué par photolithographie montre que la largeur à mi-hauteur est beaucoup plus grande dans le cas du réseau de défauts linéaires. De même, l'efficacité de diffraction du réseau de défauts linéaire est faible comparée à celle du réseau de PDMS. Une façon d'améliorer cet aspect serait de doper le système avec des colorants dichroïques [225]. Le système pourrait aussi être amélioré en polymérisant les défauts. Cela permettrait de stabiliser le système sur une gamme plus large que celle de la phase smectique A et de rendre le système adressable sous champ électrique en phase nématique. Enfin, en utilisant d'autres couches d'ancrage, d'autres cristaux liquides ou tout simplement des traitement thermiques

adaptés [226], on pourrait peut-être augmenter encore la gamme d'épaisseur dans laquelle les défauts linéaires sont observables. Cela permettrait d'augmenter la période du réseau et de fabriquer des systèmes qui diffractent le proche infrarouge. Cela pourrait être utile pour le contrôle solaire [89].

6.3 . Réseau quasi-hexagonal pour diffuser la lumière

Nous nous sommes également intéressés aux relations structure-propriétés dans le cas de la diffusion de la lumière par un réseau de coniques focales. Cette étude constitue la suite de l'article de Boniello et al. [10] qui visait à exploiter le pouvoir diffusant de coniques focales pour réaliser un vitrage passant d'un état diffusant à un état transparent.

La littérature au sujet de la diffusion de la lumière par une phase smectique A, et plus particulièrement par une texture de coniques focales, n'est pas très riche. L'article décrivant la situation la plus proche de la nôtre est celui de Bidaux et al. [57]. Il propose une expression de l'intensité diffusée $I(q)$ dans le cas d'un pavage d'Apollonius. Cependant les auteurs supposent que chaque conique focale est un centre diffuseur et qu'il y a pas de comportement collectif. Clark et al. [227] ont étudié la diffusion par des coniques focales paraboliques. Ils supposent que la diffusion provient des lignes singulières des coniques focales et utilisent la diffusion de lumière pour déduire des informations sur la texture. Mondain-Monval et Coles se sont intéressés à la diffusion de Rayleigh par un smectique A [228]. Nawa et Nuo ont étudié la diffusion de la lumière par diverses textures à coniques focales [229]. Ils observent des pics de diffraction liés au réseau de défauts mais n'en font pas une analyse quantitative. Ma et al. [9] ont également étudié la diffraction par un réseau de coniques focales quasi-parfait. Enfin, Kim et al. [6] ont montré que les coniques focales toroïdales se comportent comme des lentilles et peuvent focaliser un faisceau lumineux.

L'analyse de la littérature montre donc que la propagation de la lumière dans un système de coniques focales est compliquée et est probablement la combinaison de plusieurs phénomènes optiques. L'ambition de cette section n'est pas de modéliser la propagation de la lumière dans une texture de coniques focales mais plutôt de dégager les paramètres structuraux qui pourraient jouer un rôle important sur le pouvoir cachant de l'échantillon, c'est-à-dire sa capacité à flouter un objet à l'arrière-plan. Pour cela, trois paramètres ont été sondés :

- taille des défauts et ordre du réseau de coniques focales
- épaisseur du dépôt de cristal liquide
- biréfringence du cristal liquide

6.3.1 . Taille des défauts et ordre du réseau de coniques focales

La taille des défauts est liée à l'épaisseur du dépôt, comme discuté dans l'annexe 1. Pour faire varier la taille des défauts indépendamment de l'épaisseur du dépôt, le cristal liquide (8CB) est inséré dans une cellule en ancrage hybride de 8 μm d'épaisseur. L'échantillon est ensuite refroidi de la phase nématique à la phase smectique A à des vitesses allant de 10°C/min à 0,01°C/min. Comme illustré en annexe 1 (figures 7.2 et 7.3), plus l'échantillon est refroidi lentement, plus le réseau quasi-hexagonal est bien défini et plus la période du réseau est grande.

Des mesures de flou ont été faites pour ces différentes vitesses de refroidissement (et donc différentes périodes à épaisseur constante). Le flou semble diminuer lorsque la période du réseau augmente si la lumière est polarisée linéairement et parallèlement à l'axe de brossage (figure 6.16). Cependant, les variations observées restent faibles. Cette observation semble aller dans le sens d'un réseau de défauts qui se comporterait comme un réseau qui diffracte. Plus la période est petite, plus il diffracte à grands angles. On pourrait imaginer que plus la lumière transmise est déviée à grands angles, plus l'échantillon a un aspect flou.

Une autre hypothèse pour expliquer la diminution du flou avec la diminution de la vitesse de passage de la transition N/SmA serait l'ordre du réseau. Plus la rampe est faible, plus le réseau est ordonné et plus on s'écarte du cas de la diffusion diffuse pour aller vers de la diffraction.

Toutes les mesures ont été faites avec une lumière polarisée linéairement. Une dépendance du flou importante est constatée en fonction de l'angle entre le polariseur et l'axe de brossage et sera discutée plus tard. Notons cependant que l'échantillon floute plus lorsque le polariseur est parallèle à l'axe de brossage. Ce point avait déjà été discuté par Boniello et al. [10].

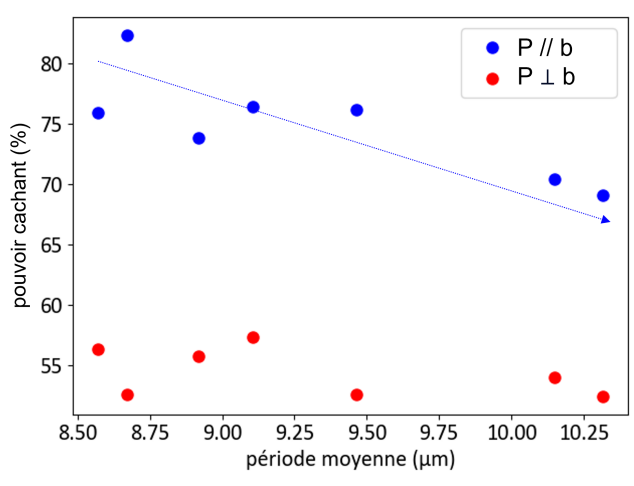


Figure 6.16 – *Mesures de pouvoir cachant d'une cellule de 8CB (ancrage hybride, épaisseur de 8 μm) en fonction de la période moyenne des coniques focales, après le passage de la transition N-SmA à différentes vitesses.*

6.3.2 . Épaisseur du dépôt de cristal liquide

Nous avons également sondé l'influence de l'épaisseur de la couche de cristal liquide. Ce paramètre est néanmoins couplé à la taille des défauts (annexe 1).

Une série de dépôts de cristal liquide d'épaisseur différente est préparée. Pour cela, du 8CB est déposé par spin-coating sur une couche de polymère brossé (PVA), elle-même déposée sur du verre. Un ancrage hybride est ainsi obtenu : ancrage planaire à l'interface avec le polymère et homéotrope à l'interface avec l'air. Tous les échantillons ont subi le même traitement thermique (descente à 1°C/min depuis l'isotrope) mais le réseau se forme plus difficilement dans les échantillons les plus épais (figure 6.17). Ceux-ci nécessiteraient une rampe plus faible.

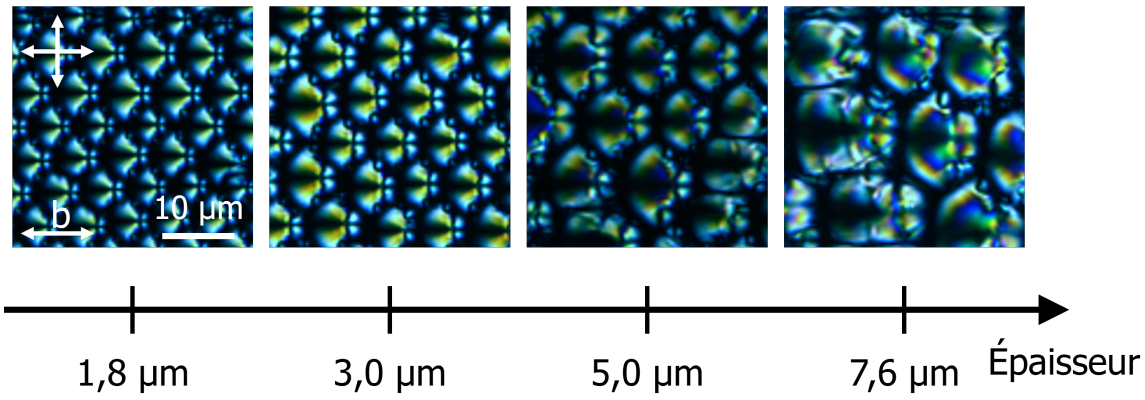


Figure 6.17 – *Évolution de la texture de dépôts de 8CB lorsque l'épaisseur du dépôt augmente. Tous les échantillons ont subi le même traitement thermique (descente depuis l'isotrope à 1°C/min).*

Même si la période et la régularité du réseau de défauts varient avec l'épaisseur, nous avons montré dans la première partie que ça n'avait pas une grande influence sur le flou (variation maximale du pouvoir cachant de 10 points, figure 6.16).

En revanche, le pouvoir cachant augmente nettement avec l'épaisseur de la couche de cristal liquide (figure 6.18). Si l'aspect flou de l'échantillon était uniquement lié à la taille des défauts, on devrait observer la tendance inverse : quand l'épaisseur augmente, la taille des défauts augmente donc le flou diminue. Cette hypothèse est donc à rejeter. La taille des défauts a probablement un rôle sur le flou mais ce n'est pas le facteur prépondérant.

Une deuxième hypothèse serait l'ordre du réseau : quand l'épaisseur du dépôt augmente, il est de plus en plus difficile de former un réseau régulier. On passe de la diffraction à la diffusion diffuse, ce qui pourrait augmenter le flou. Cette hypothèse est plausible et va dans le sens des résultats de la première partie. (Note : nous appelons « diffraction » le cas particulier de la diffusion par un réseau très bien ordonné donnant lieu à des pics très fins. Le cas contraire est appelé « diffusion diffuse ».)

Une troisième hypothèse ferait intervenir l'épaisseur optique. Pour tester cette hypothèse, le flou de plusieurs dépôts fins positionnés en série a été mesuré (figure 6.18.b). Cela permet de faire varier l'épaisseur de la couche de cristal liquide tout en conservant un réseau de défauts ordonné de petite période. Nous avons ainsi montré que l'empilement de plusieurs dépôts fins (petits défauts et réseaux réguliers) produit le même flou qu'un dépôt épais (grands défauts, réseau peu régulier). L'hypothèse que notre réseau de défauts se comporte comme un réseau de diffraction régulier n'est peut-être donc pas très pertinente. D'autres phénomènes doivent entrer en jeu.

Enfin, nous avons observé que le flou dépend de la polarisation de la lumière. Cela s'explique sans doute par l'anisotropie des défauts (due au brossage) et la biréfringence : selon l'orientation de la polarisation de la lumière, celle-ci voit le même réseau (même période) mais des variations d'indice optique plus ou moins importantes. L'angle de déviation de la lumière ne varie peut-être pas mais l'efficacité de la diffusion si.

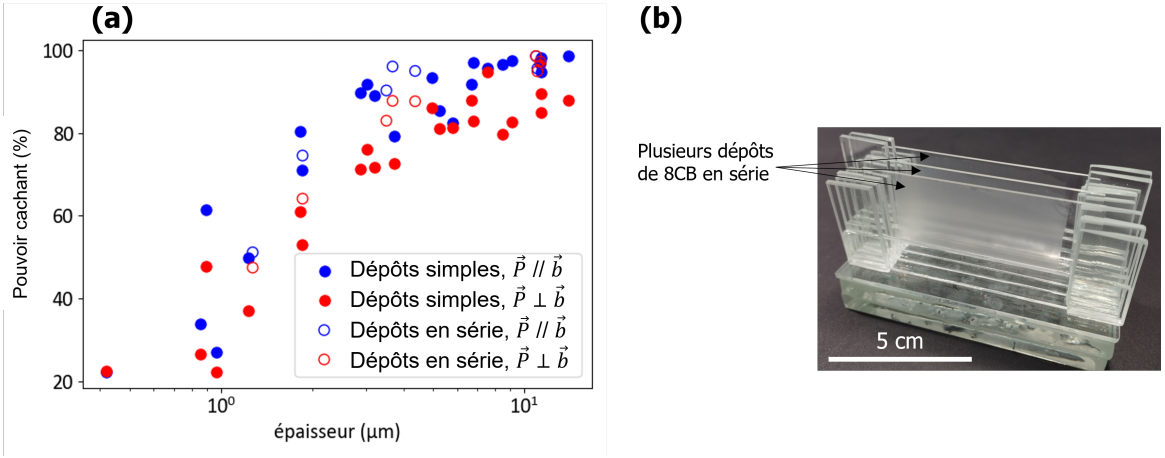


Figure 6.18 – *(a) Évolution du pouvoir cachant en fonction de l'épaisseur du dépôt de 8CB. (b) Photographie du montage utilisé pour les dépôts "en série".*

6.3.3 . Biréfringence

Pour faire varier la biréfringence indépendamment d'autres paramètres, nous avons construit un dispositif permettant de chauffer l'échantillon tout en faisant des mesures d'optiques (chapitre 2, figure 2.41). En effet, la biréfringence diminue quand la température augmente [26] selon la loi de Haller [24]. Nous avons étudié un mélange 8CB/5CB (80 :20 wt%) qui est en phase nématique à température ambiante. Les coniques focales avaient été figées préalablement par polymérisation en phase SmA (1 wt% de polymère). Cela nous permet d'étudier l'impact de la variation de température sur le flou (figure 6.19) créé par des coniques focales en phase nématique. Le flou est ici mesuré avec un spectrophotomètre à sphère intégrante, on parlera donc de mesures de haze.

Dans cette configuration, la taille des défauts ne varie pas lorsque la température varie car le réseau de défauts est figé par le polymère.

Lorsque la température augmente, le haze diminue et chute brutalement à 37°C, ce qui correspond à la transition nématique-isotrope (figure 6.19.a). Cette diminution du haze avec la température est probablement liée à la diminution de la biréfringence. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons cherché dans la littérature la relation $\Delta n = f(T)$ pour les deux composés du mélange utilisé (8CB et 5CB) [230]. Cela permet de tracer la relation Δn en fonction du flou pour les deux cas limites du mélange (8CB pur et 5CB pur). Le haze semble dépendre linéairement de la biréfringence. Ce résultat est probablement général et ne s'applique pas seulement au cas de coniques focales polymérisées.

Il existe dans la littérature énormément de systèmes de vitrages passant d'un état diffusant à un état transparent lorsqu'une tension est appliquée. Cependant, il y a peu d'articles qui étudient l'impact de la biréfringence sur les propriétés diffusantes du cristal liquide. Hikmet et al. [14] montrent que dans le cas de systèmes PSLC, la fraction de la lumière diffusée par le système augmente avec la biréfringence. Ces conclusions vont dans le même sens que les nôtres.

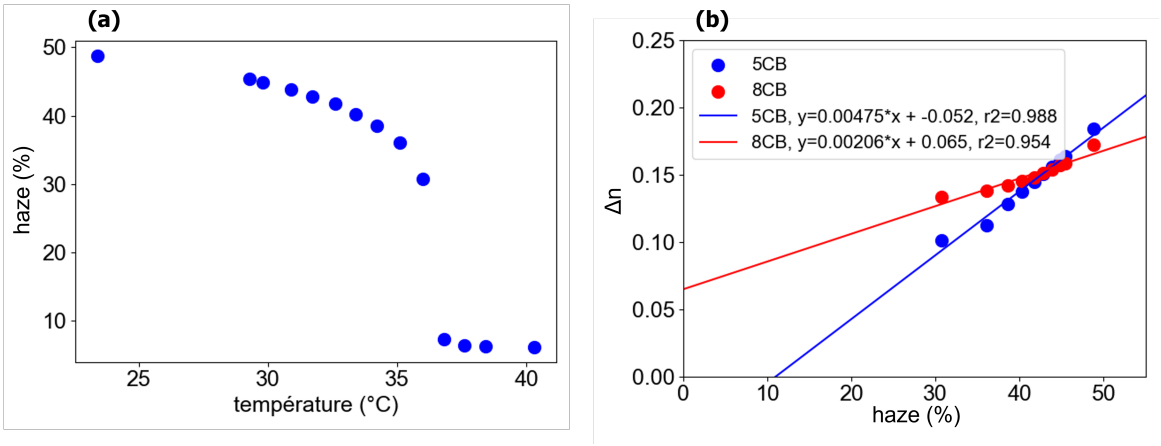


Figure 6.19 – *Cellule hybride de 8CB/5CB (80 :20 en masse) polymérisé en phase smectique A, donc avec des coniques focales. (a) Évolution du haze en fonction de la température. (b) Évolution de la biréfringence en fonction du haze pour les deux cas limites : 5CB pur (bleu) et 8CB pur (rouge).*

6.3.4 . Diffraction

Les résultats précédents montrent que l'épaisseur du dépôt est un paramètre critique pour maximiser le flou. Pour mieux comprendre pourquoi, des expériences de diffusion de la lumière ont été réalisées avec l'OMS4 (chapitre 2, figure 2.45). Cela permet de mieux comprendre comment la lumière est déviée par un réseau de coniques focales.

Deux échantillons d'épaisseurs extrêmes sont étudiés : un dépôt de 8CB de 3,4 μm d'épaisseur (échantillon fin) et un dépôt de 8CB de 13,5 μm d'épaisseur (échantillon épais). Pour que le réseau de coniques soit bien défini malgré son épaisseur élevée, l'échantillon épais est refroidi à 0,1°C/min depuis la phase isotrope vers la phase smectique A. Des photographies des images de microscopie optique sont présentées en figure 6.20.a.

Les échantillons sont placés sur le montage de diffusion de lumière présenté dans le chapitre 2 et éclairés en incidence normale par un faisceau laser bleu (450 nm) polarisé circulairement; un diaphragme d'une ouverture de 0,2° est positionné sur le détecteur.

Les figures de diffraction obtenues sont présentées en figure 6.20.c et .d. Elles ressemblent énormément à la transformée de Fourier des images de microscopie, ce qui confirme que le réseau de défauts se comporte comme un réseau de diffraction. Ce genre de figures a déjà été observé dans la littérature [9].

L'échantillon le plus épais présente des défauts plus grands et donc diffracte à plus petits angles. C'est cependant l'échantillon qui présente le flou le plus élevé. Cela confirme que la taille des défauts joue un rôle dans la déviation de la lumière mais que ce n'est pas le paramètre le plus important à contrôler pour maximiser le flou.

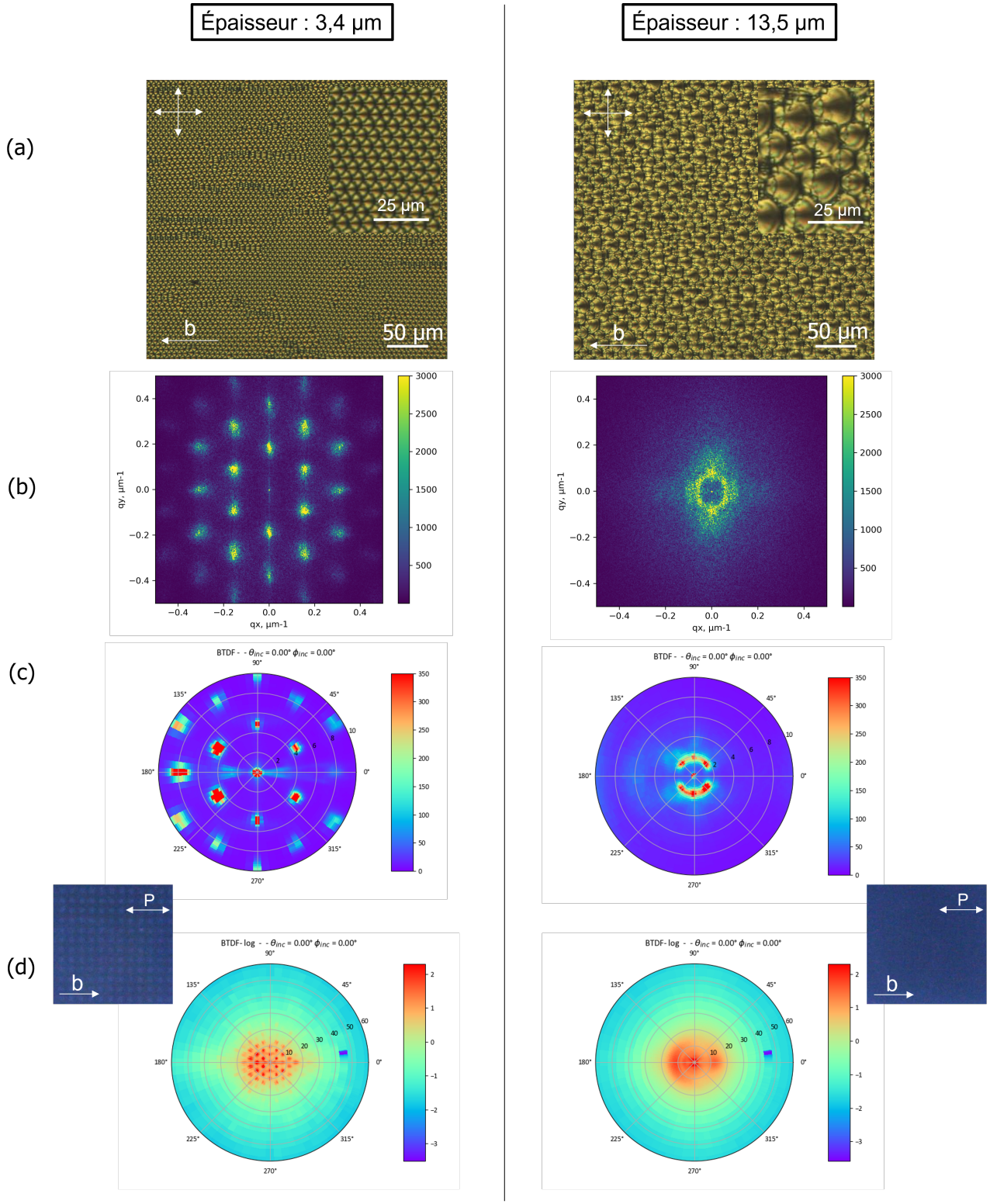


Figure 6.20 – *Colonne de gauche : dépôt de 8CB de 3,4 μm d'épaisseur. Colonne de droite : dépôt de 8CB de 13,5 μm d'épaisseur. (a) Images de microscopie optique des échantillons. (b) Transformée de Fourier des images de microscopie optique. (c) Figure de diffusion de la lumière par l'échantillon. (d) Photographie d'une mire placée en arrière plan de l'échantillon et figure de diffusion de la lumière à plus grands angles.*

Le réseau de l'échantillon épais est moins bien défini que celui de l'échantillon fin, comme le montrent les transformées de Fourier des images de microscopie optique (figure 6.20.b). Cela se retrouve dans les clichés de diffusion : l'échantillon fin diffracte tandis que l'échantillon épais diffuse. Il est probable qu'un réseau peu défini soit préférable pour maximiser le flou.

Les regroupements radiaux permettent de mieux comprendre pourquoi les échantillons fins, malgré une diffraction à plus grands angles, produisent un flou moins important (figure 6.21). En effet, l'efficacité de la diffraction (faisceau diffracté/faisceau direct) est beaucoup plus importante pour l'échantillon épais. L'importance de l'épaisseur du réseau sur l'efficacité de la diffraction a déjà été mise en évidence par la théorie de Kogelnik [231]. Il est donc possible que l'analogie entre notre réseau de défauts de cristal liquide et un réseau classique de phase se prolonge jusque dans ces détails.

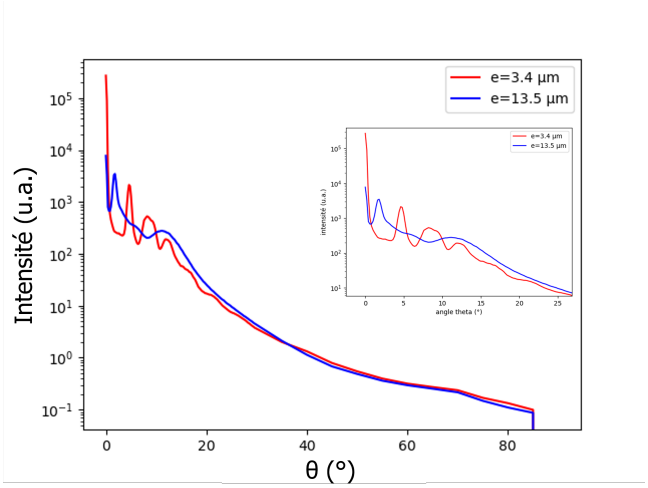


Figure 6.21 – *Regroupements radiaux des figures de diffraction de la lumière de deux dépôts de 8CB d'épaisseurs différentes (3,4 μm et 13,5 μm).*

Deux conclusions sont à tirer de cette partie. Premièrement, le réseau de défauts se comporte comme un réseau de diffraction. Deuxièmement, pour maximiser le flou, il faut minimiser l'intensité de l'ordre 0. Cela passe par l'augmentation de l'épaisseur de la couche de cristal liquide. La période du réseau de défauts joue donc un rôle mineur sur les effets recherchés.

6.3.5 . Effet de la polarisation

Comme illustré en figure 6.18, le flou est moins important lorsque la lumière est polarisée perpendiculairement à l'axe de brossage que lorsque la lumière est polarisée parallèlement à l'axe de brossage. Cet effet avait déjà été décrit dans la littérature [10]. Pour comprendre l'origine de ce phénomène, les propriétés optiques d'un dépôt fin de 8CB (épaisseur de 3,4 μm) sont analysées grâce à une expérience de diffusion de la lumière pour deux polarisations de la lumière incidente : parallèlement et perpendiculairement à l'axe de brossage (figure 6.22). La figure de diffraction ne semble pas dépendre de la polarisation de la lumière, contrairement à ce que Ma et al. observent [9]. Cependant les regroupement radiaux donnent plus d'informations (figure 6.23). L'intensité du faisceau direct augmente lorsque le polariseur est perpendiculaire à l'axe de brossage. C'est sans doute ce qui explique la dépendance du flou à la polarisation observée précédemment. En revanche, la diffraction ne semble pas beaucoup affectée par la polarisation : le pic du premier ordre est exactement au même endroit et de même intensité lorsque l'angle entre le polariseur et l'axe de brossage varie.

Pour mieux comprendre les phénomènes optiques qui pourraient avoir lieu dans le réseau de coniques focales présenté ci-dessus, nous avons étudié un cas plus simple : un réseau de coniques focales toroïdales (figure 6.24). Dans cette configuration, le réseau hexagonal disparaît mais les objets acquièrent une symétrie axiale ce qui rend les effets de polarisation plus faciles à interpréter.

La figure de diffraction a été enregistrée pour deux orientations de polarisation linéaire (figure 6.25). Quelle que soit la polarisation de la lumière, un anneau est observé aux petits angles. En utilisant une représentation en I(q) (regroupement radial), il est possible de relever la position du q_{max} et d'en tirer une distance caractéristique : 7,2 μm. Cette distance correspond au diamètre moyen des défauts

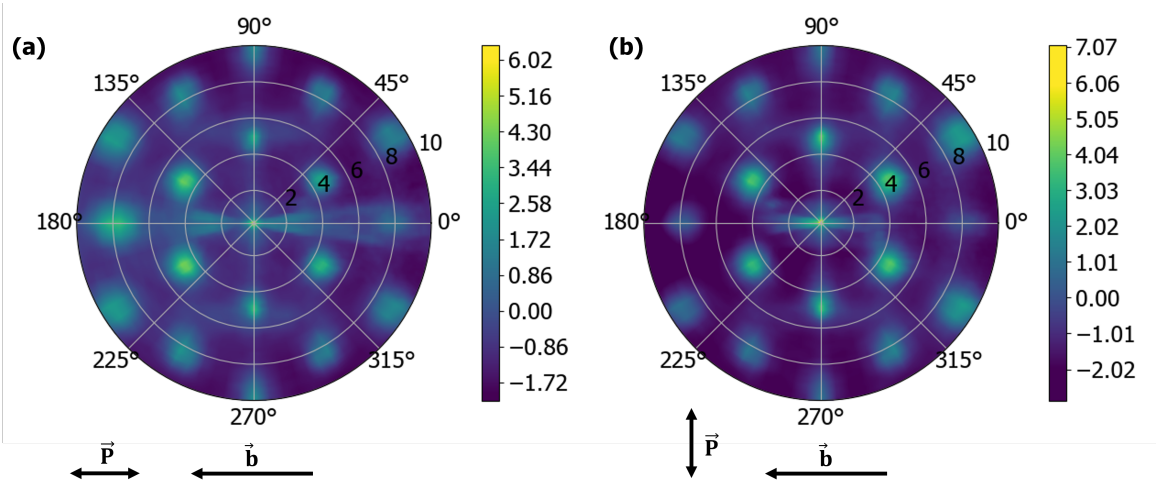


Figure 6.22 – *Figure de diffraction d'un faisceau laser bleu (450 nm) polarisé linéairement par un dépôt de 8CB de 3,4 μm d'épaisseur. (a) Laser polarisé linéairement et parallèlement à l'axe de brossage. (b) Laser polarisé linéairement et perpendiculairement à l'axe de brossage. L'échelle de couleurs représente le logarithme de l'intensité lumineuse.*

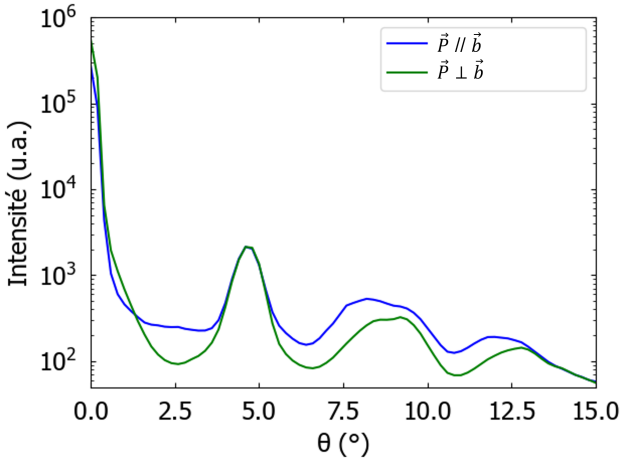


Figure 6.23 – *Regroupements radiaux de la figure de diffraction par un dépôt de 8CB (épaisseur 3,4 μm) dans le cas où le faisceau laser est polarisé linéairement et parallèlement à l'axe de brossage ou perpendiculairement à l'axe de brossage.*

de la figure 6.24. Cette distance ne change pas avec la polarisation. Le réseau de défauts diffracte donc et la diffraction ne dépend pas de la polarisation du faisceau. Cette observation est en accord avec celle faite dans le cas du réseau quasi-hexagonal de coniques focales.

Aux grands angles, un anneau plus diffus est observé. La polarisation de la lumière semble jouer un rôle sur la diffusion aux grands angles : la lumière polarisée parallèlement au directeur est plus diffusée que celle polarisée perpendiculairement au directeur. Une représentation en I(q) et en log-log permet de mettre en évidence une loi d'échelle aux grands angles : $I \sim q^{-4}$ (figure 6.26). Ces phénomènes ont été peu étudiés dans la littérature. Seuls Bidaux et al. [57] donnent une expression de I(q) dans le cas d'un réseau de coniques focales. Dans le cas de la diffusion par une unique conique focale, ils montrent que $I \sim q^{-5}$ tandis que dans le cas de la diffusion par le pavage d'Apollonius de coniques focales, $I \sim q^{-(5-n)}$, $1/2 < n < 2$ étant le "scaling index". Le scaling index est l'exposant d'une loi d'échelle décrivant le pavage d'Apollonius ($g = Cte.(L/\rho)^n$, g étant le nombre de cercles dans une unité du réseau, L la distance entre le sommet et la base du cône dans lequel est compris la conique focale et ρ le diamètre du plus petit cercle). Dans le cas d'un pavage hexagonal n=1. Si la

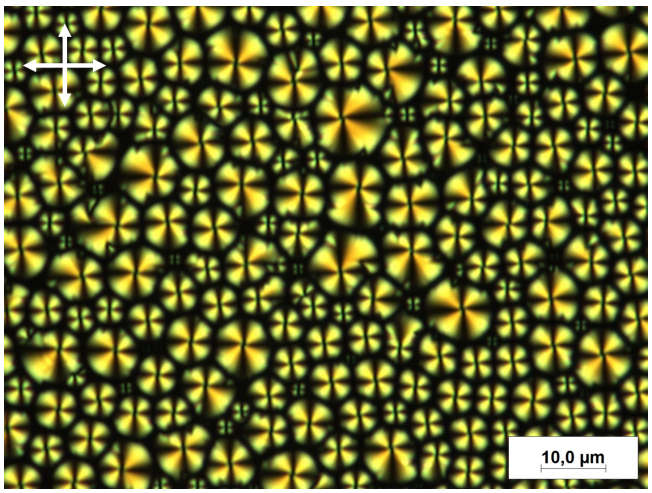


Figure 6.24 – *Image de microscopie d'un réseau de coniques focales toroïdales. Dépôt de 8CB d'environ 3 μm d'épaisseur. Couche d'ancrage : PVA non brossé.*

formule de Bidaux s'étend à cette configuration, alors $I \sim q^{-4}$, ce qui est cohérent avec nos mesures. Il est probablement possible d'étendre le formalisme développé dans cet article pour décrire l'influence de la polarisation. Cependant ce travail n'a pas été conduit pendant la thèse.

Dans le cas de défauts toriques les observations ci-dessus n'ont pas de conséquence sur le flou [10] car le défaut possède une symétrie axiale. En revanche, dans le cas d'un réseau quasi-hexagonal de coniques focales, cette symétrie est perdue : le directeur est majoritairement orienté selon l'axe de brossage. La lumière est donc plus diffusée si sa polarisation est orientée selon cet axe, ce qui explique probablement un flou plus important.

L'étude d'un réseau de TFCD permet de mettre en évidence deux phénomènes optiques : la diffraction par un réseau de défauts et la diffusion aux grands angles.

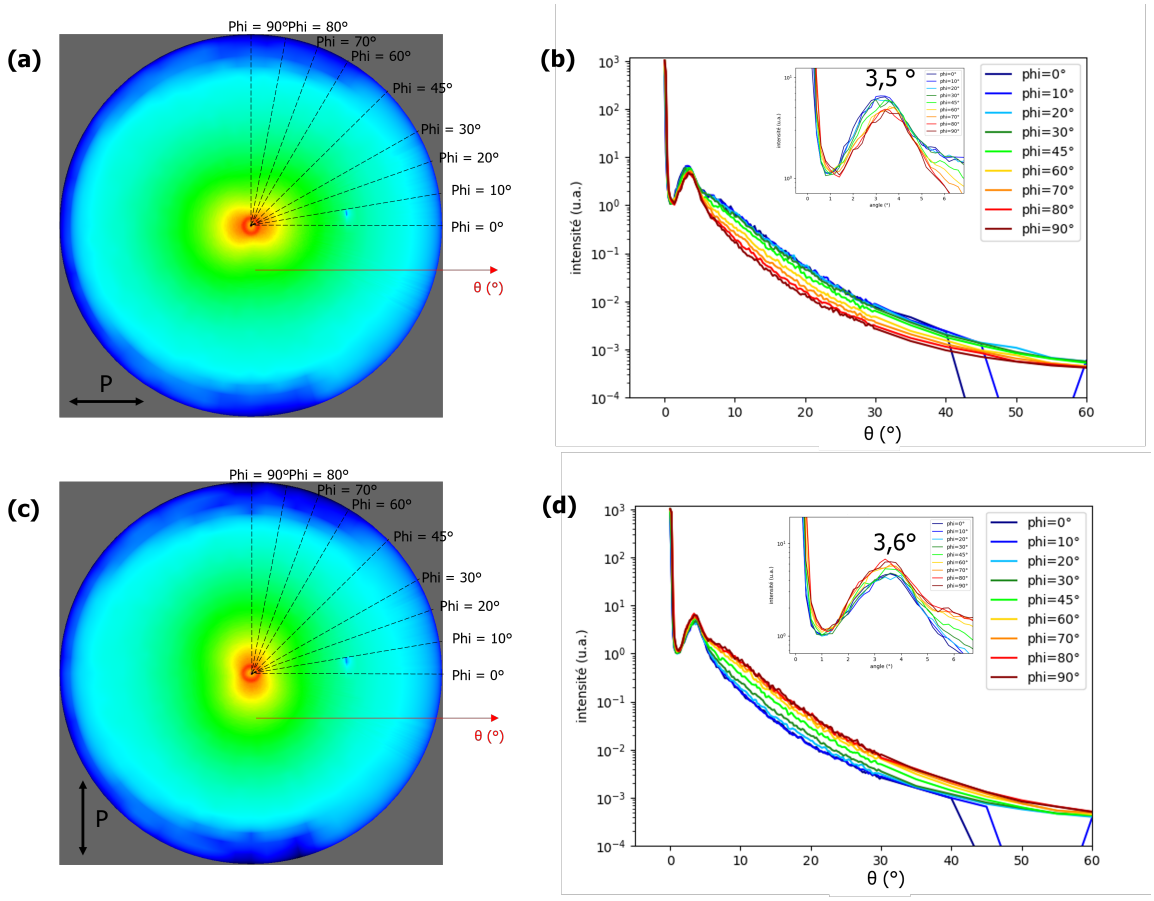


Figure 6.25 – *Figures de diffraction d'un faisceau laser bleu (450 nm) par un réseau de coniques focales toroïdales (dépôt de 8CB de 3 μm d'épaisseur) pour deux orientations de polariseur. (a) Polariseur orienté horizontalement, (b) regroupement radial de la figure (a). (c) Polariseur orienté verticalement, (d) regroupement radial de la figure (c).*

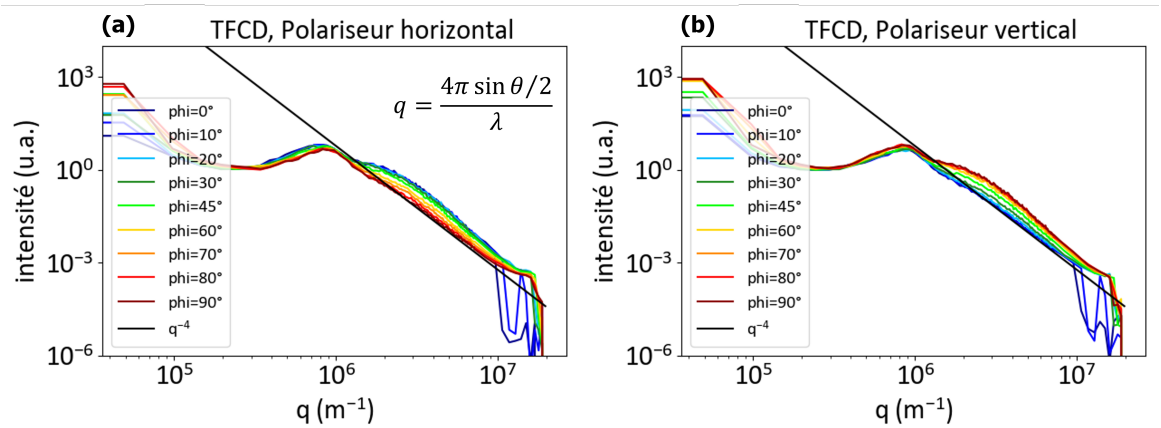


Figure 6.26 – *Représentation en I(q) des regroupements radiaux de la diffusion par un réseau de coniques focales toroïdales pour deux orientations de la polarisation de la lumière incidente. (a) Polariseur orienté horizontalement. (b) Polariseur orienté verticalement. Cette représentation met en évidence la diffusion aux grands angles qui suit une loi d'échelle en q^{-4} (droite noire).*

6.4 . Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés optiques des défauts générés en phase smectique A en condition d'ancrage hybride. Deux cas se présentent : les couches minces (h < 1,2 μm) qui présentent un réseau de défauts linéaires qui permettent d'observer des couleurs structurales et les couches épaisses (h > 1,2 μm) qui présentent un réseau quasi-hexagonal de coniques focales et diffusent fortement la lumière.

Ces systèmes présentent des points communs : nous avons montré que dans les deux cas, le réseau de défauts diffracte la lumière et est sensible à la polarisation de la lumière.

Les propriétés optiques des deux systèmes ont été étudiées en détail.

Dans le cas des réseaux linéaires, nous avons montré que la loi des réseaux était vérifiée et que ce genre de système pouvait être utilisé pour fabriquer des couleurs structurales. Ces résultats sont l'objet d'un article en cours d'écriture. Du travail reste à mener pour mieux comprendre les effets de la polarisation et augmenter l'efficacité de la diffraction du réseau.

Dans le cas des réseaux quasi-hexagonaux de coniques focales, nous avons étudié l'impact de trois paramètres : la taille des coniques focales, la biréfringence et l'épaisseur du dépôt. Nous avons montré que la taille des coniques focales ne jouait pas un rôle important sur le flou mais que pour maximiser le pouvoir cachant, il fallait augmenter l'épaisseur du dépôt et la biréfringence. Une relation linéaire entre le Haze et la biréfringence a d'ailleurs été mise en évidence. L'étude des clichés de diffusion de la lumière ont permis de montrer la présence d'un régime de diffusion, en plus de la diffraction par le réseau de défauts. Enfin, nous avons mieux défini les profils de diffusion de la lumière souhaitables pour maximiser le flou : ce qui compte n'est pas de diffuser/diffracter à grands angles mais plutôt de diminuer au maximum l'intensité du faisceau direct. Cela revient à augmenter l'efficacité de la diffraction.

Conclusion

Ce travail a porté sur l'exploitation des textures de la phase smectique A et d'un de ses proches analogues, la phase nématique twist-bend, pour diverses applications : vitrage actif, réseau de diffraction, confinement de nanoparticules, couleurs structurales.

La première étude de cette thèse s'est appuyée sur un travail préexistant ayant consisté à polymériser les coniques focales observées en phase smectique A pour élaborer un prototype de vitrage actif. Dans cette thèse, l'impact des paramètres de polymérisation sur les propriétés électro-optiques d'un tel système a été étudié de façon systématique. Nous avons tenté de relier certaines propriétés macroscopiques à la microstructure de l'échantillon. Pour cela, un protocole permettant de visualiser le réseau polymère sans le détruire à été développé.

Trois paramètres de la photopolymérisation ont été explorés : la puissance UV, la concentration en monomères et la concentration en photoinitiateurs. Seule la concentration en monomères impacte significativement le pouvoir diffusant de l'échantillon et le temps de relaxation du système lorsqu'il est soumis à une tension électrique. Ces résultats ont été expliqués par une densification du réseau de fibres de polymère dans la matrice cristal liquide. Un modèle simple a d'ailleurs été développé par Ivan Dozov pour décrire cet effet et ajuster l'évolution du temps de relaxation en fonction de la concentration en monomères. Un faible changement de morphologie du réseau polymère a été observé avec l'augmentation de la puissance UV et aucun effet notoire n'a été observé lorsque la concentration en photoinitiateur a été augmentée. Nous nous sommes d'ailleurs rendu compte que la présence de photoinitiateur n'était pas nécessaire, ce qui est très surprenant dans le cas d'une photopolymérisation. Nous avons montré que cela pourrait être dû à la présence d'impuretés dans le 8CB et le 5CB qui jouent ce rôle. Cet aspect reste à approfondir.

La deuxième étude de cette thèse a consisté à transposer le système de défauts topologiques polymérisés développé dans le cas de la phase smectique A à une autre phase : la phase nématique twist-bend. Les résultats sont probants bien que des différences persistent dans les détails expérimentaux au niveau de la formulation. Il serait intéressant d'étudier plus en détail les différences dans les mécanismes de polymérisation entre ces deux différentes phases cristal liquides. Nous avons montré qu'il était possible de conserver en phase nématique plusieurs types de textures de défauts observées en phase nématique twist-bend grâce à la polymérisation : coniques focales, rope-like texture, doubles hélices. Ce dernier type de défauts a été assez peu étudié en phase nématique twist-bend. Nous avons documenté la formation des doubles hélices en phase N_{TB} mais nous n'en avons pas proposé de description théorique. Ce point pourrait être intéressant à approfondir. Si nous n'envisageons pas encore d'application pour les doubles hélices, ce n'est pas le cas de la rope-like texture : nous l'avons utilisée pour développer un prototype de réseau de diffraction commutable avec un champ électrique.

Nous sommes ensuite revenus à notre premier objet d'étude : les coniques focales en phase smectique A. Nous avons chercher à exploiter ces textures pour confiner des nanoparticules (or, quantum dots) et contrôler leur agrégation. Plusieurs techniques de microscopie ont été combinées pour mieux comprendre la répartition des nanoparticules dans les défauts : microscopie optique en lumière polarisée, en champ sombre, à fluorescence et confocale. La diffusion des rayons X et les spectres d'absorbance ont également permis de sonder l'état d'agrégation des nanoparticules d'or. Nos conclusions diffèrent un peu de celles de la littérature : nos résultats tendent à montrer que les particules forment des agrégats de taille limitée qui flottent en surface des défauts. Les nanoparticules ne seraient donc pas uniquement situées dans les coeurs des défauts.

Nous avons également mis en évidence une deuxième population de particules adsorbées sur le substrat. Cette population évolue au cours du temps : un réseau d'or reproduisant le réseau de coniques focales (réseau nid d'abeilles) se forme sur les temps longs (plusieurs mois). Nous avons pu quantifier sa vitesse de formation mais n'avons pour l'instant aucun mécanisme à proposer. Ce point n'a à notre connaissance jamais été décrit dans la littérature.

Les propriétés optiques du réseau de nanoparticules d'or ont été rapidement sondées mais aucun effet notable n'a été observé. Cela pourrait être dû à la trop faible concentration en nanoparticules ou aux longueurs d'ondes inadaptées. Ce point reste donc à approfondir.

Afin de mieux comprendre la répartition des nanoparticules dans les coniques focales, la structure de ces défauts a été étudiée plus en détails. Des expériences de microscopie optique, de microscopie confocale et d'AFM ont permis de montrer que la description couramment utilisée à base de cyclides de Dupin doit être précisée : une description plus juste du système impliquerait toujours des cyclides de Dupin mais également des couches smectiques tronquées. Un travail plus poussé est nécessaire. Pour résoudre la structure, on pourrait utiliser une méthode essai-erreur en imaginant plusieurs modèles possibles et en simulant les images de microscopie optique correspondantes.

Toujours dans le but de mieux décrire la structure des coniques focales, nous avons fait varier l'épaisseur de la couche de cristal liquide. Un changement de type de défauts a été observé lorsque l'épaisseur devient inférieure à environ 1 µm. En dessous de cette épaisseur critique, nous observons ce que nous avons appelé des défauts linéaires. Ce phénomène a déjà été décrit dans la littérature plusieurs fois mais plusieurs descriptions existent pour ce genre de défauts. Une étude attentive des images de microscopie optique et des clichés de diffusion des rayons X en transmission permettent de formuler de nouvelles hypothèses mais nous n'avons pas encore les éléments suffisants pour proposer un autre modèle. Des expériences de diffusion des rayons X plus sophistiquées, par exemple en faisant varier l'angle d'incidence, permettraient peut-être d'aller plus loin dans l'interprétation.

Nous avons remarqué que ces défauts linéaires observés en phase smectique A diffractaient la lumière, permettant d'observer des couleurs structurales. Des expériences de diffusion de la lumière et de spectrophotométrie ont montré que l'échantillon se comportait effectivement comme un réseau de diffraction. Un point crucial reste à améliorer : l'efficacité de ce réseau. On pourrait envisager de doper le cristal liquide avec un matériau à fort indice de réfraction pour augmenter le contraste d'indice du réseau. L'effet de la polarisation de la lumière a également été caractérisé qualitativement. Pour mieux décrire le comportement de ce réseau et la propagation de la lumière dans une telle structure, il faudrait connaître le champ du directeur. Ce n'est actuellement pas le cas et reste donc une question ouverte.

Les propriétés optiques des coniques focales ont également été étudiées. Nous cherchions les conditions permettant de diffuser au maximum la lumière pour masquer le mieux possible un objet placé derrière l'échantillon (en champ lointain). Cette problématique s'inscrit dans l'optimisation du prototype de vitrage actif à base de coniques focales. Nous avons fait varier expérimentalement divers paramètres : épaisseur de la couche de cristal liquide, traitement thermique pour jouer sur l'ordre et la période du réseau de défauts, température pour jouer sur la biréfringence. Ces expériences montrent que le réseau de défauts diffracte la lumière mais que, pour maximiser le flou, il est plus intéressant d'augmenter l'épaisseur de la couche de cristal liquide que d'essayer de diminuer la taille des défauts. Cela peut probablement être interprété par une théorie de couplage d'ondes électromagnétiques dans les réseaux épais. Nous avons montré expérimentalement que la biréfringence du cristal liquide affecte le flou de façon significative : plus elle est élevée, plus le flou est important. L'effet de la polarisation de la lumière a également été sondé.

Ces expériences ont permis de dégager les principaux comportements du système. Pour parachever la description du système, il faudrait décrire la propagation de la lumière dans le réseau de coniques focales. Cela devrait être accessible à l'aide de la description des coniques focales en cyclides

de Dupin et une modélisation optique de Fourier. Une collaboration avec le Laboratoire Charles Coulomb (Montpellier) est actuellement en cours à ce sujet.

Pour conclure, ce travail de thèse visait initialement à mieux décrire le système de coniques focales polymérisées pour le vitrage actif développé par Boniello et al. (Macromolecular Rapid Communications 2021). De nombreuses réponses ont été apportées à ce sujet. Ce s'est également ramifié, donnant lieu à l'étude de systèmes proches : agrégation contrôlée de nanoparticules dans les coniques focales et réseau défauts topologiques utilisés pour la diffraction.

7 - Annexe 1 : formation et structure du réseau de coniques focales

7.1 . Formation du réseau de coniques focales

Lorsqu'une phase smectique A est soumise à des conditions d'ancrage hybride, des défauts apparaissent (coniques focales). Dans la figure 7.1, la formation de ces défauts peut être observée lors du passage de la transition nématique-smectique A [202, 232, 233].

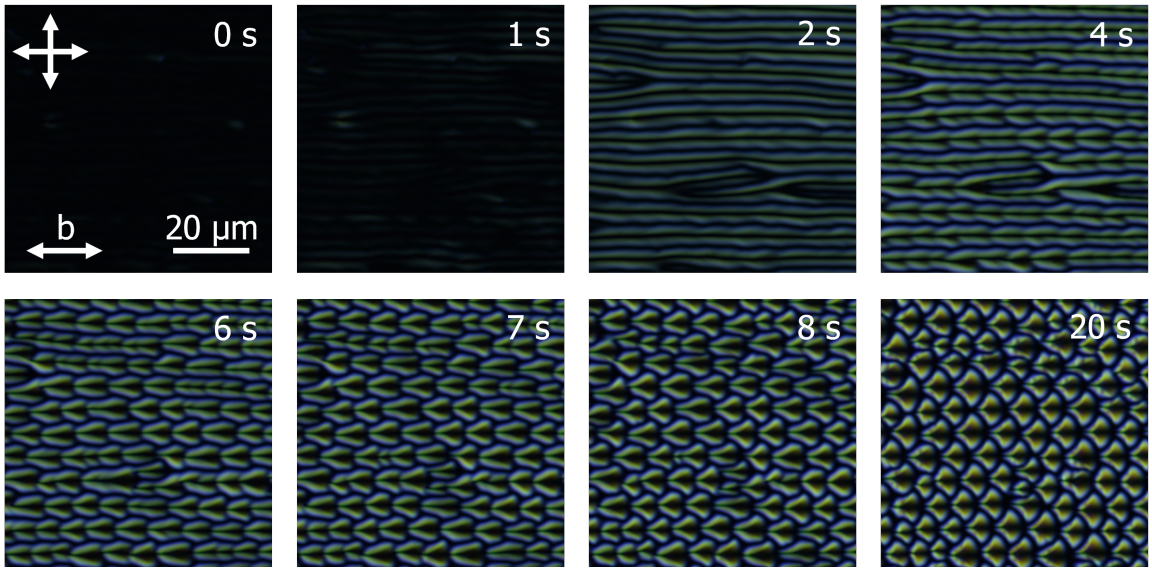


Figure 7.1 – *Formation d'un réseau quasi-hexagonal de coniques focales lors de la transition nématique-smectique A dans un dépôt de 8CB (4 μm d'épaisseur) en conditions d'ancrage hybride (PVA brossé/air). L'échantillon est refroidi à 1°C/min et il est observé entre polariseurs et analyseurs croisés. A t=0 s, l'échantillon est en phase nématique alignée. Entre 1 s et 2 s, une instabilité apparaît puis se divise en coniques focales (4 s). Enfin, le réseau de coniques focales se stabilise (7-20s).*

Le mécanisme de formation des coniques focales a longuement été discuté dans la littérature. On retiendra que deux étapes sont à distinguer :

- Apparition d'une instabilité dans la phase nématique au voisinage de la phase smectique A. Cette instabilité est liée à la divergence du rapport des constantes élastiques de bend et de splay.
- Fragmentation des bandes ("stripes") de l'instabilité en coniques focales.

Passer lentement la transition nématique-smectique A permet d'obtenir un réseau de meilleure qualité, comme en témoigne la transformée de Fourier des images de microscopie (figure 7.2). Cela s'accompagne d'une augmentation de la période du réseau avec la diminution de la vitesse de refroidissement (figure 7.2). C'est d'autant plus vrai que l'échantillon est épais (plusieurs microns d'épaisseur).

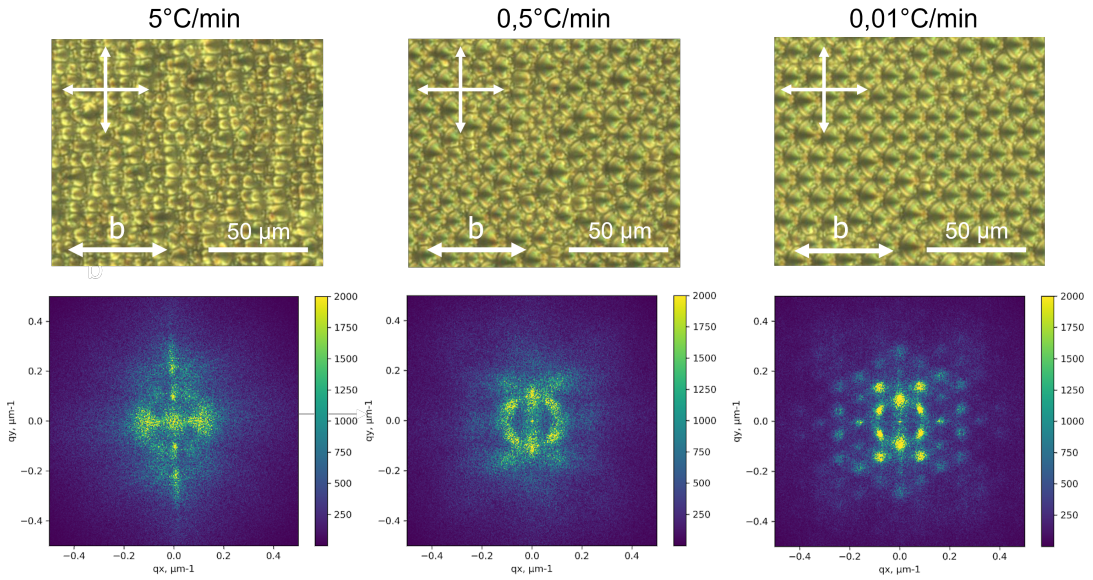


Figure 7.2 – *Effet de la vitesse à laquelle la transition nématique-smectique A est passée sur le réseau de défauts. Cellule de 8 μm d'épaisseur de 8CB. Ancrage hybride (homéotrope-planaire unidirectionnel). Première ligne : images de microscopie optique entre polariseur et analyseur croisés d'un même échantillon à 25°C après refroidissement depuis la phase nématique à différentes vitesses. Deuxième ligne : transformée de Fourier de l'image correspondante dans la première ligne .*

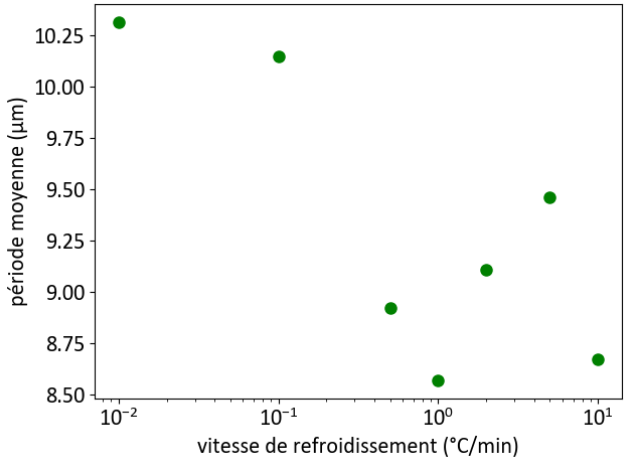


Figure 7.3 – *Évolution de la période du réseau de défauts (mesurée par transformée de Fourier) en fonction de la vitesse à laquelle la transition nématique-smectique A est passée.*

7.2 . Structure d'une conique focale dans le cas d'un coating

7.2.1 . Considérations théoriques

La structure des couches dans un domaine à coniques focales est décrite par les cyclides de Dupin [2]. Il s'agit d'une famille de surfaces générées par deux lignes : une ellipse et une hyperbole. Cette ellipse et cette hyperbole sont confocales, ce qui signifie que le foyer de l'ellipse coïncide avec le sommet de l'hyperbole et que le foyer de l'hyperbole coïncide avec le sommet de l'ellipse [51, 234]. La description de défauts en utilisant ce formalisme mathématique a pour la première fois été faite en 1910 par G. Friedel et F. Grandjean [1].

L'équation générale d'une ellipse est la suivante :

$$\begin{cases} x = a_e.\cos u \; pour \; u \; \in [0, 2\pi] \\ y = b_e.\sin u \end{cases} \tag{7.1}$$

a_e est le demi-grand axe de l'ellipse et b_e est le demi-petit axe.
L'équation générale d'une hyperbole est la suivante :

$$\begin{cases} x = a_h.\cosh v \; pour \; v \; \in [-\infty, +\infty] \\ y = b_h.\sinh v \end{cases} \tag{7.2}$$

Cependant, si l'ellipse et l'hyperbole sont confocales, il n'y a plus besoin que de 2 grandeurs pour écrire leurs équations. En effet $a_e = c_h$, $a_h = c_e$ et $b_e = b_h$. Nous appellerons pas la suite a le demi-grand axe de l'ellipse (a_e) et c la distance entre le centre et le foyer de l'ellipse (c_e). Une fois ces notations posées, l'ellipse et l'hyperbole peuvent être écrites comme suit :

$$\begin{cases} x = a.\cos u \; pour \; u \; \in [0, 2\pi] \\ y = b.\sin u \end{cases} \tag{7.3}$$

$$\begin{cases} x = c.\cosh v \; pour \; v \; \in [-\infty, +\infty] \\ z = b.\sinh v \end{cases} \tag{7.4}$$

L'équation de l'asymptote de l'hyperbole est la suivante :

$$z = \frac{b}{c}x \tag{7.5}$$

Connaissant l'équation de l'ellipse et de l'hyperbole, il est possible de représenter les cyclides de Dupin. L'équation de ces surfaces est écrite ci-dessous [61, 235].

$$\begin{cases} x - c.\cosh v = -\frac{a.\cosh v - r}{a.\cosh v - c.\cos u}(c.\cosh v - a.\cos u) \\ y = -\frac{a.\cosh v - r}{a.\cosh v - c.\cos u}(-b.\sin u) \\ z - b.\sin v = -\frac{a.\cosh v - r}{a.\cosh v - c.\cos u}(b.\sinh v) \end{cases} \tag{7.6}$$

Seules la partie des surfaces ayant une courbure Gaussienne négative est observée expérimentalement [2] et est représentée ici. Cela ce traduit par la condition suivante sur les paramètres [61] :

$$\begin{aligned} u &< arccos\left(\frac{r}{c}\right) \\ v &< arccosh\left(\frac{r}{a}\right) \end{aligned} \tag{7.7}$$

Un exemple de trois cyclides de Dupin est représenté en figure 7.4. Cette image illustre les trois types de coniques focales existant [2, 51, 58, 236]. On parle de coniques focales de type I si $0 \leq r \leq c$. Dans ce cas la surface a la forme d'un ballon et n'enveloppe pas toute l'ellipse (surface bleue). On parle de coniques focales de type II si $c \leq r \leq a$. Dans ce cas la surface prend la forme d'un tube (surface verte). Enfin, on parle de coniques focales de type III si $r \geq a$. Dans ce cas la surface est divisée en deux parties ou nappes (surface orange).

Lorsqu'une phase smectique est soumise à des conditions d'ancrage hybride (planaire unidirectionnel, homéotrope), les couches se déforment pour conserver leur parallélisme. La solution géométrique à ce problème est décrite par les cyclides de Dupin. Chaque couche smectique est décrite par une cyclide de Dupin. Les molécules sont donc perpendiculaires à ces surfaces. On peut les empiler pour décrire les couches et paver l'espace avec les ellipses pour matérialiser le dépôt de cristal liquide. Trois coniques focales sont représentées en figure 7.5. Un problème majeur apparaît dans cette représentation : la continuité des couches ne peut pas être satisfaite. Si le nombre de couches est constant d'un défaut à l'autre, une partie des couches sera nécessairement coupée.

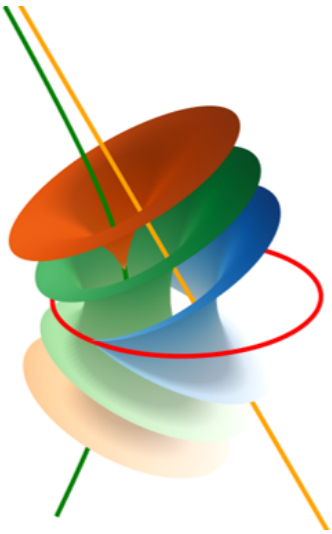


Figure 7.4 – *3 cyclides de Dupin de type I (bleu), II (vert) et III (orange). L'ellipse est représentée en rouge, l'hyperbole en vert et l'asymptote de l'hyperbole en jaune.*

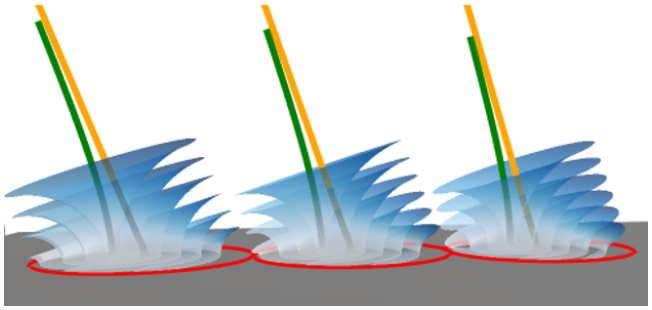


Figure 7.5 – *Représentation de trois domaines à coniques focales. L'ellipse est posée dans le plan du substrat. La condition de continuité des couches d'un domaine à l'autre n'est pas compatible avec un nombre de couches constant.*

Une façon de satisfaire la continuité des couches est d'incliner l'ellipse d'un angle θ. On peut montrer que si l'asymptote de l'hyperbole est perpendiculaire au substrat, alors la tangente aux points de couches où la courbure Gaussienne est nulle est parallèle au substrat [58]. Dans ce cas, la condition de continuité des couches est satisfaite (figure 7.6). Dans cette représentation le cristal liquide est orienté de façon homéotrope entre les domaines à coniques focales. Cette remarque s'accorde bien avec les observations expérimentales (figure 7.7). En effet, entre polariseur et analyseur croisés, les zones entre les défauts apparaissent noires, quel que soit l'angle entre l'axe de brossage et le polariseur. Cela témoigne d'une orientation homéotrope du directeur entre les défauts. Par ailleurs, l'utilisation d'une lame onde permet de montrer que le directeur est orienté radialement par rapport au centre du défaut (intersection des quatre lobes). Enfin, le réseau de défauts est également visible par AFM : le centre des quatre lobes semble correspondre à la zone la plus fine du défaut.

L'angle θ duquel il faut incliner l'ellipse pour que l'asymptote soit perpendiculaire au substrat s'écrit : $\theta = arctan(b/\sqrt{a^2 - b^2}) - \pi/2$

Comme on peut le voir dans cette équation, l'angle θ dépend du demi-grand axe et du demi-petit axe de l'ellipse. L'effet de l'excentricité de l'ellipse sur θ est illustré en figure 7.8. La figure 7.8 fait apparaître un autre problème : si l'ellipse est inclinée, le plan du substrat coupe nécessairement l'ellipse et une partie des couches. La question qui se pose est donc où couper les couches ?

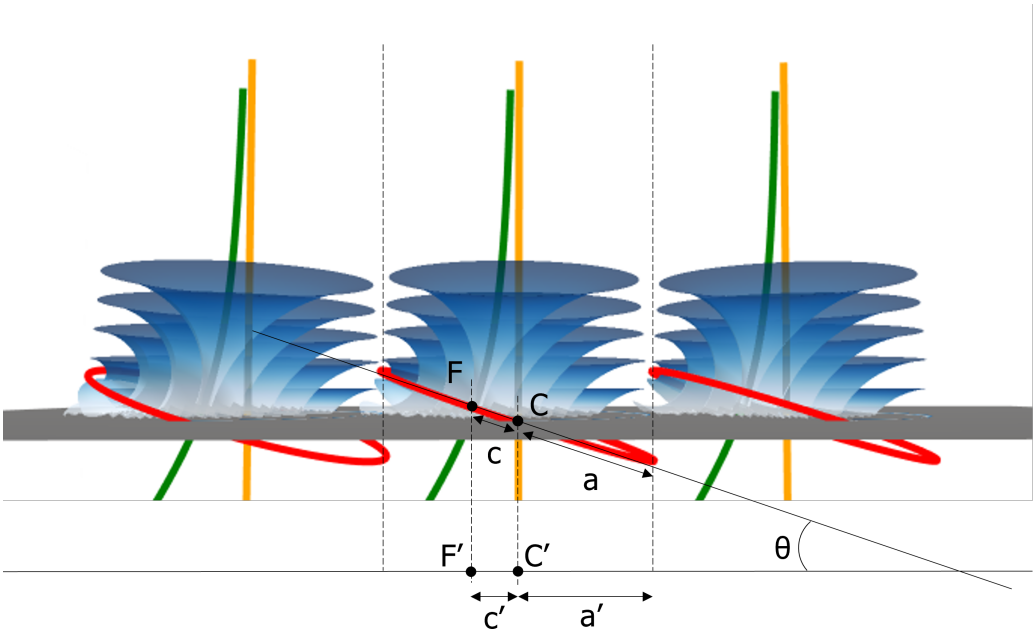


Figure 7.6 – *Représentation de trois défauts topologiques et définition des grandeurs projetées.*

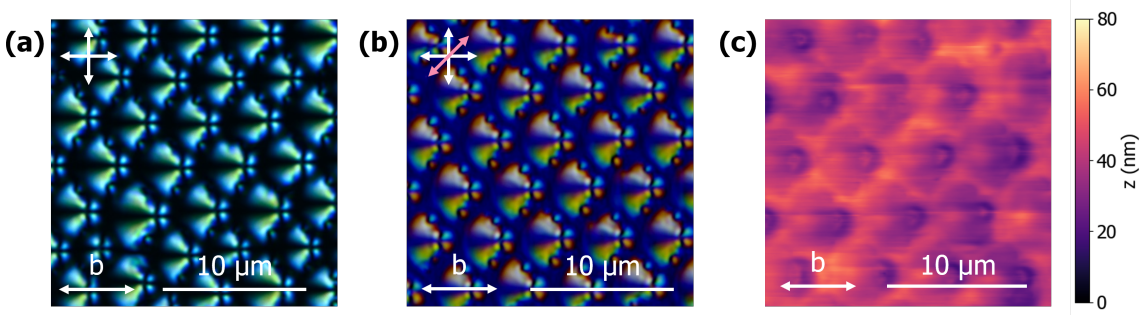


Figure 7.7 – *(a) Dépôt de 8CB (ancrage hybride) observé entre polariseur et analyseur croisés. Les zones entre les défauts sont noires, ce qui témoigne d'un ancrage homéotrope. (b) Dépôt de 8CB (ancrage hybride) observé avec une lame onde. La lame onde permet de visualiser le champ du directeur. (c) Image AFM (topographie) du dépôt de 8CB. Le réseau de défauts est également visible.*

Pour conclure cette partie :

- L'ellipse est probablement inclinée d'un angle θ de sorte que l'asymptote à l'hyperbole soit perpendiculaire au substrat.
- Cet angle dépend des paramètres a et b de l'ellipse.
- Les cyclides sont coupées par le substrat à une hauteur z_0. Il n'est pas évident de savoir où exactement.

Pour bien décrire les couches smectiques, il faudrait donc réussir à accéder expérimentalement à 4 paramètres : θ, a, b et z_0.

7.2.2 . Confrontation à l'expérience

Plusieurs techniques expérimentales permettent d'étudier les défauts : la microscopie optique en lumière naturelle et polarisée, la microscopie à force atomique et la microscopie confocale. Cependant aucune de ces techniques ne permettent d'accéder directement à a car l'ellipse est inclinée d'un angle θ inconnu. En faisant l'hypothèse que la projection des ellipses dans le plan du substrat sont tangentes deux à deux (figure 7.6), il est cependant possible retrouver a et θ.

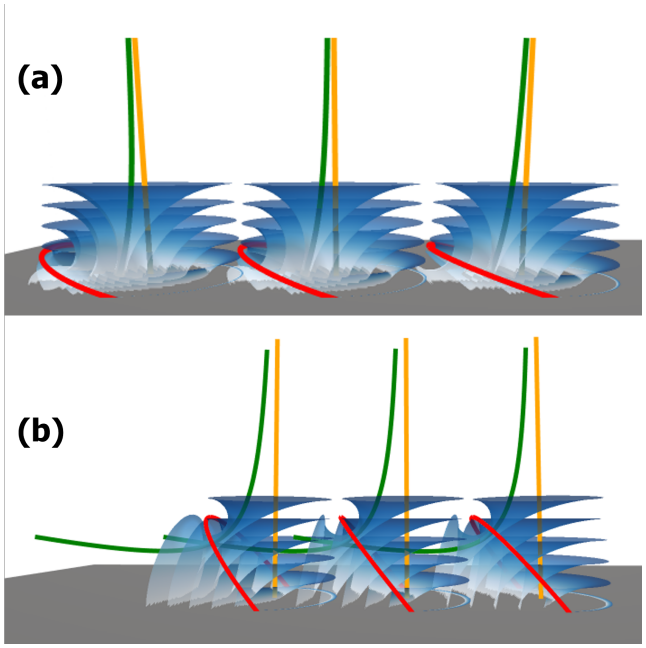


Figure 7.8 – *Effet de l'excentricité de l'ellipse sur l'angle d'inclinaison θ de l'ellipse pour que l'asymptote de l'hyperbole soit verticale. (a) a=158, b=150, $\theta = 18.3°$. (b) a=158, $b = 100$, $\theta = 50.7°$. Le plan gris symbolise le substrat et est positionné en z=0, qui est le plan contenant le centre de l'ellipse.*

Les grandeurs sont définies dans le schéma 7.6. a est le demi-grand axe de l'ellipse et a' est sa projection dans le plan du substrat. De même, c est la distance entre le centre C de l'ellipse et le foyer F de l'ellipse et c' est la distance entre la projection du centre de l'ellipse C' et la projection du foyer de l'ellipse F'.

Les images AFM ou de microscopie optique permettent de mesurer $a' = a.\cos\theta$, $c' = c.\cos\theta$ et b. Cependant l'angle θ n'est pas connu. Pour contourner ce problème, il est préférable de mesurer expérimentalement un rapport de longueurs. En effet, le théorème de Thalès s'applique et on peut montrer que :

$$q = \frac{c' + a'}{2a'} = \frac{c + a}{2a} \tag{7.8}$$

Le rapport q est donc mesurable expérimentalement. Dans le cas d'une ellipse, $c = \sqrt{a^2 - b^2}$. En combinant cette expression avec l'équation 7.8, il est possible d'exprimer a en fonction de b et q, qui sont tous les deux mesurables :

$$a = \frac{b}{\sqrt{1 - (2q - 1)^2}} \tag{7.9}$$

Une fois que a et b sont connus, il est possible de calculer θ grâce à l'équation de l'asymptote de l'hyperbole dans le cas où elle est perpendiculaire au substrat :

$$\theta = arctan\left(\frac{b}{\sqrt{a^2 - b^2}}\right) - \pi/2 \tag{7.10}$$

Grâce aux images AFM (figure 7.9), nous avons mesuré $a = 2,9\ \mu m$, $b = 2,6\ \mu m$ et $\theta = 26°$.

Les paramètres mesurés expérimentalement permettent de représenter les couches smectiques. Le dépôt faisant environ 2 μm d'épaisseur, le paramètre r des cyclides de Dupin est varié entre 0 et 2 pour reproduire l'épaisseur du dépôt. L'hypothèse est donc faite que le substrat coupe l'ellipse en z=0 (plan du centre de l'ellipse). Le résultat est présenté en figure 7.10. Deux problèmes apparaissent dans cette représentation. Premièrement, comme illustré en figure 7.10.b, les couches ne pavent pas l'intérieur de l'ellipse. Cela s'explique par le choix des paramètres qui ne sont pas adaptés à l'observation

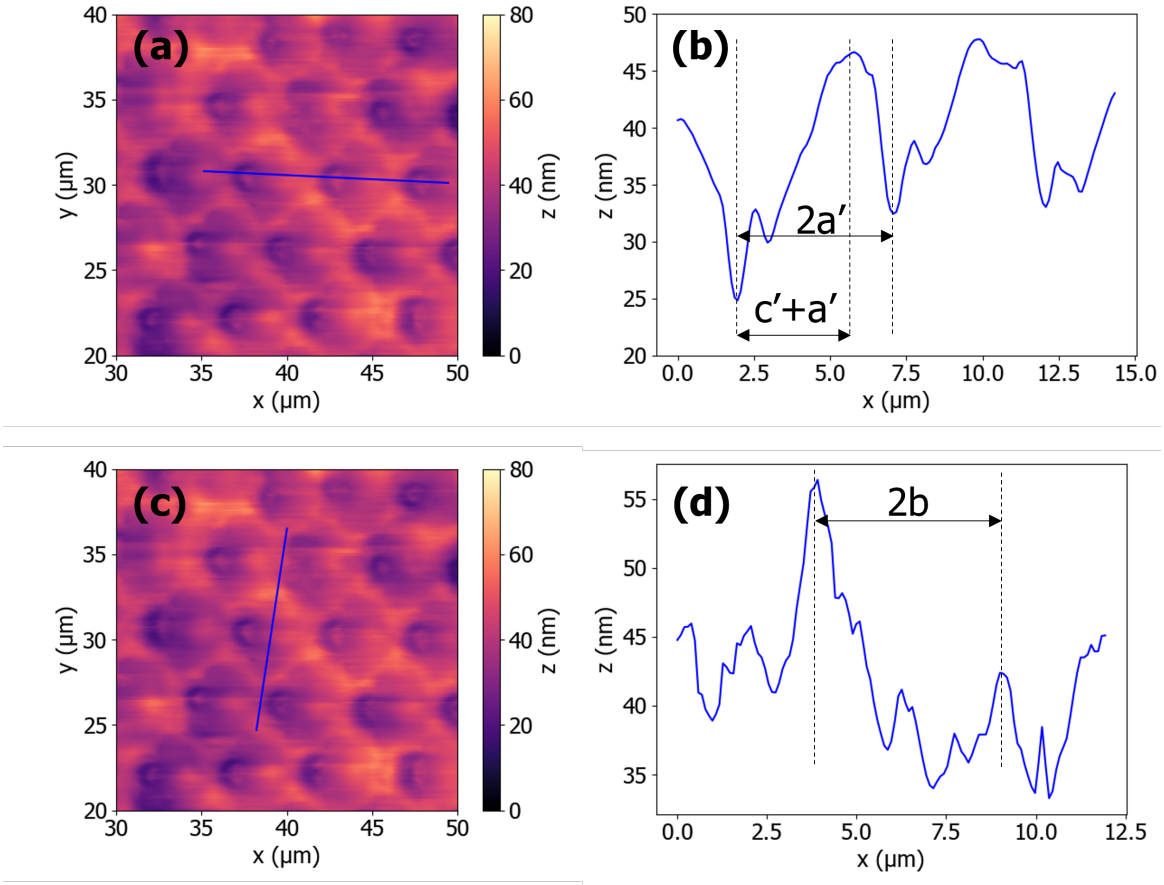


Figure 7.9 – *(a) Image AFM (topographie) d'un dépôt de 8CB. (b) Coupe le long de la ligne bleue de l'image (a). (c) Image AFM (topographie) d'un dépôt de 8CB. (d) Coupe le long de la ligne bleue de l'image (c). Les paramètres suivants ont été mesurés :* $2b = 2,61\ \mu m$, $2a' = 5,16\ \mu m$, $c' + a' = 3,73\ \mu m$.

de cyclides de type III. En effet, seul ce type de cyclides s'appuie sur l'hyperbole et évite l'apparition d'un 'trou' au coeur du défaut. Deuxièmement, les couches sont coupées dans le plan du substrat qui est arbitrairement placé en z=0.

Plusieurs solutions sont envisageables pour améliorer la représentation des couches. La plus simple consiste à empiler plus de couches de façon à générer des cyclides de type III et à positionner le substrat plus haut. Pour choisir où placer le substrat, il peut être intéressant de regarder la projection du directeur dans le plan du substrat. Les figures 7.11 et 7.12 représentent une conique focale dont la base est coupée par le plan du substrat à différentes hauteurs. Plus le substrat est positionné haut, moins la part de molécules respectant l'ancrage planaire est importante. Il y a donc un compromis à trouver. D'une part le plan du substrat doit être assez haut pour qu'en empilant le nombre de couches correspondant à l'épaisseur du dépôt, l'ellipse soit remplie (cyclides de type III). D'autre part, plus le plan du substrat est positionné haut, plus les conditions d'ancrage planaire sont violées.

Suite à cette discussion, pour la suite du raisonnement on positionnera le plan du substrat à une hauteur z_0 telle qu'en empilant le nombre de couches correspondant à l'épaisseur de dépôt de cristal liquide la dernière couche soit la première cyclide de Dupin de type III.

Dans le cas du dépôt étudié ici, les cyclides de Dupin de type III sont observées pour $r \geq a = 2,9\ \mu m$. On choisit donc r=2,9 pour la couche à l'interface air-cristal liquide. Le dépôt fait environ 2 μm d'épaisseur donc le plan du substrat serait positionné en $z_0 = 0,9\ \mu m$. Cependant, l'épaisseur du dépôt n'est pas parfaitement contrôlée. Il est donc possible que dans la zone où la mesure AFM a été faite la couche de cristal liquide mesure effectivement 2,9 μm d'épaisseur. Cela signifierait que le diamètre des défauts et l'épaisseur de la couche de cristal liquide sont liées, ce qui a effectivement été observé expérimentalement (voir paragraphe suivant).

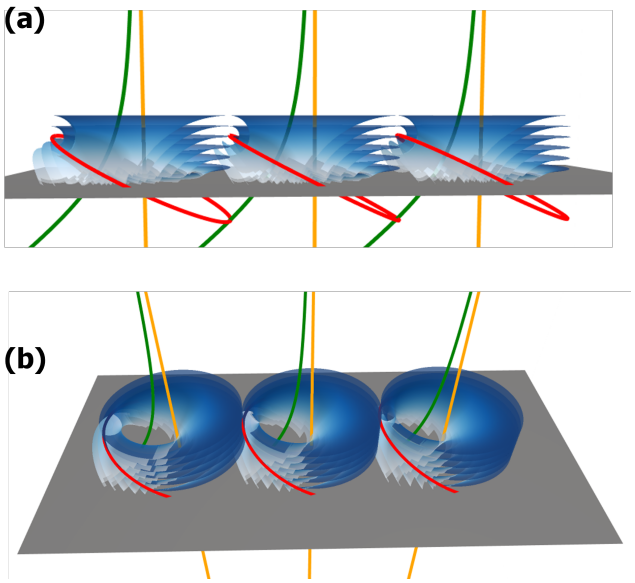


Figure 7.10 – *Représentation de trois domaines à coniques focales avec les paramètres mesurés expérimentalement : $a = 2,9\ \mu m$, $b = 2,6\ \mu m$ et $\theta = 26°$. Le substrat est positionné arbitrairement dans le plan z=0 (plan du centre de l'ellipse). Une couche sur 100 est représentée (espace entre les couches sur le dessin : 0,32 μm. Le dépôt faisant environ 2 μm d'épaisseur, le paramètre r des cyclides est varié entre 0 et 2. Deux angles de vue différents sont représentés pour montrer que l'asymptote de l'hyperbole est bien verticale (a) et que les couches ne pavent pas l'espace à l'intérieur de l'ellipse (b). En effet, dans ces conditions, il n'y a pas de cyclides de type III.*

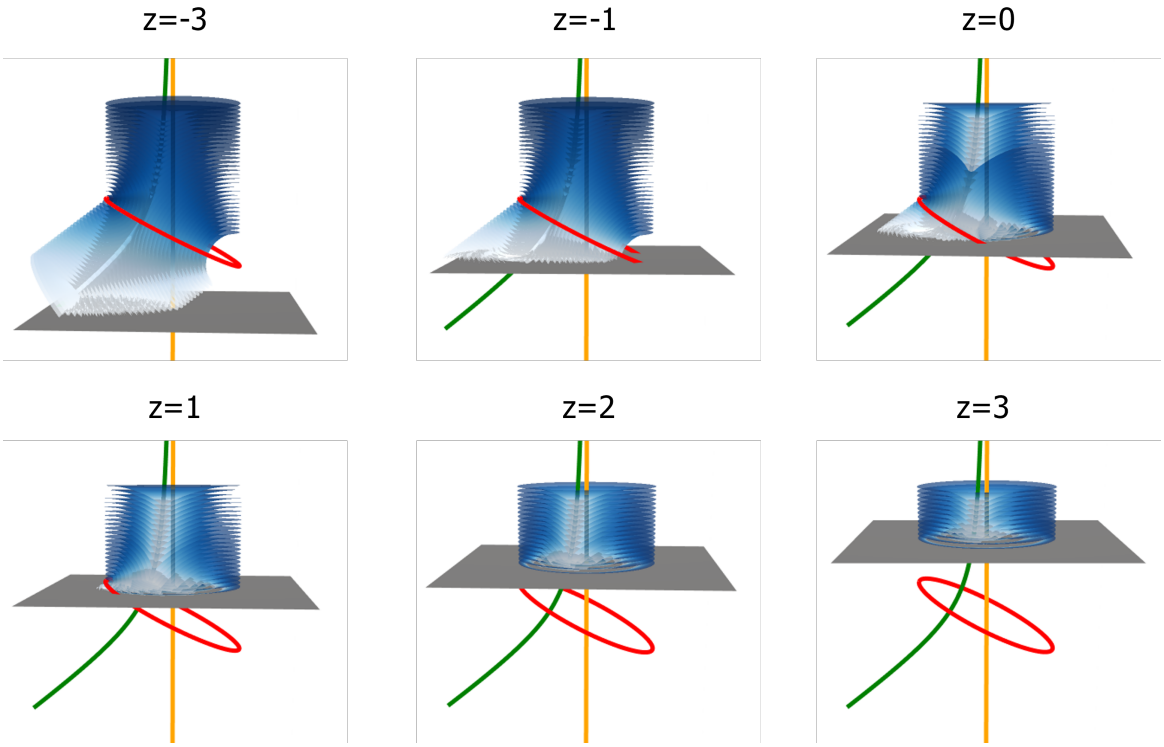


Figure 7.11 – *Représentation d'une conique focale avec les paramètres mesurés expérimentalement : $a = 2,9\ \mu m$, $b = 2,6\ \mu m$ et $\theta = 26°$. Un excès de couches est représenté : 0 < r < 5, avec un pas de 0,16 nm soit une couche sur 50 est dessinée. Plusieurs positions du plan du substrat sont représentées. z=0 correspond au plan du centre de l'ellipse.*

Grâce à la discussion ci-dessus, il est maintenant possible de représenter le profil théorique de la couche de cristal liquide et de le confronter à l'expérience. Les résultats sont présentés en figure 7.13. L'hyperbole et l'ellipse tombent bien aux endroits attendus et la forme générale du profil semble

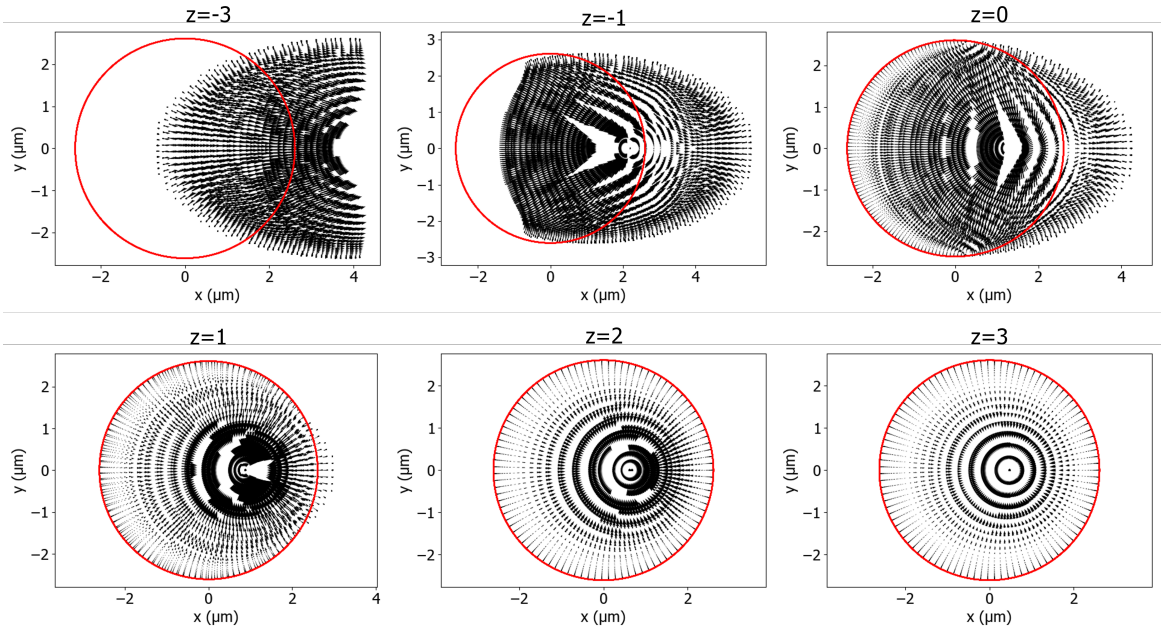


Figure 7.12 – *Représentation des composantes n_x et n_y du champ directeur d'une conique focale dans le plan du substrat. Les paramètres utilisés sont ceux mesurés expérimentalement : $a = 2,9\ \mu m$, $b = 2,6\ \mu m$ et $\theta = 26°$. Les plans du substrat utilisés sont ceux représentés dans la figure 7.11. Le cercle rouge est la projection de l'ellipse.*

au premier abord cohérente avec l'observation. Cependant un gros problème d'ordre de grandeur apparaît avec cette représentation : la dépression mesure 2,9 μm dans le cas du profil théorique alors qu'elle mesure seulement environ 20 nm dans le cas du profil expérimental. Ce problème avait déjà été soulevé par Zappone et al. [58]. Les auteurs suggèrent donc que les cyclides sont tronquées. Cela expliquerait aussi pourquoi le profil AFM n'est pas lisse. La présence de kinks dans les coniques focales a déjà été reportée dans la littérature [3]. D'autres articles mentionnent la possible dilatation des couches smectiques au voisinage de l'hyperbole [50, 237], ce qui réduirait la profondeur de la dépression. Cependant, pour un dépôt de 100 μm d'épaisseur, la dilatation des couches réduirait la profondeur du creux de 10 nm (cas de TFCD) [237].

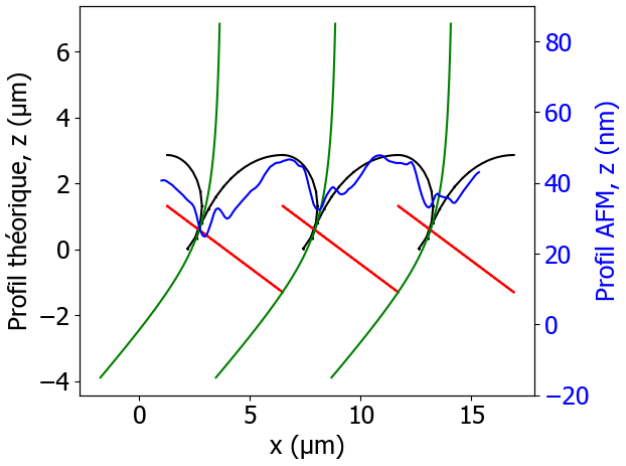


Figure 7.13 – *Superposition du profil calculé (trait noir, axe de gauche) et du profil mesuré expérimentalement par AFM (trait bleu, axe de droite). Paramètres utilisés pour le profil calculé : $a = 2,9\ \mu m$, $b = 2,6\ \mu m$ et $\theta = 26°$, $r = 2,9$, $z_0 = 0$. Les ellipses sont représentées en rouge et les hyperboles en vert.*

Cette discussion concerne uniquement les dépôts de 8CB. Cependant des défauts similaires sont observés en cellule. Du fait du confinement, leur structure est nécessairement différente car il ne peut y avoir de vide entre les lames de verre et le cristal liquide [232].

7.3 . Effet de l'épaisseur

7.3.1 . Relation diamètre des défauts - épaisseur du dépôt

Dans le modèle présenté précédemment, le diamètre des défauts (b) et l'épaisseur (h) de la couche de cristal liquide sont liés par la relation $b/\cos\theta = a = h$. En effet, dans le cas particulier où l'ellipse est inclinée d'un angle θ tel que l'asymptote de l'hyperbole est perpendiculaire au substrat, on peut montrer que la projection de l'ellipse dans le plan du substrat est un cercle de rayon $a.\cos\theta = b$ grâce à l'équation 7.10. De plus, si on admet que le substrat est dans le plan $z = 0$, la couche de cristal liquide atteint une épaisseur h pour la première cyclide de Dupin de type III, donc pour t=r=a.

Ce modèle ne permet pas complètement de décrire les couches dans une conique focale mais certaines de ses conclusions pourraient être vraies.

La relation entre le diamètre des défauts et l'épaisseur du dépôt a été étudiée. Le diamètre des défauts est mesuré par transformée de Fourier des images de microscopie optique en lumière polarisée. Les résultats sont présentés dans la figure 7.14. Le diamètre des défauts et l'épaisseur du dépôt semblent être liés par une relation linéaire. La pente de la droite est de 0,93. Si l'épaisseur du dépôt (h) et le diamètre des défauts (b) sont liés par la relation $b = h.\cos\theta$ conformément à la description des couches du paragraphe précédent, et que l'angle $\theta = 26°$ ne dépend pas de l'épaisseur du dépôt, alors la pente théorique est de 0,90. La théorie et l'expérience s'accordent donc de façon remarquable, voire étonnante.

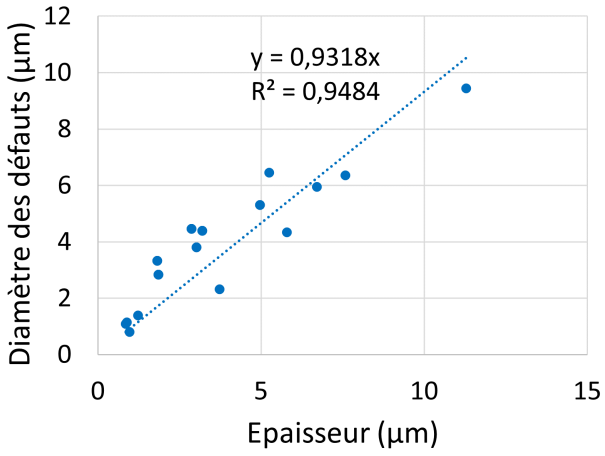


Figure 7.14 – *Relation entre le diamètre des défauts et l'épaisseur de la couche de cristal liquide. Série de dépôts de 8CB. Couche d'ancrage : PVA brossé.*

La relation linéaire entre le diamètre des défauts et l'épaisseur du dépôt de cristal liquide a été étudiée plusieurs fois dans le cas de défauts toriques [63, 238]. Pour interpréter cette relation linéaire, les auteurs minimisent l'énergie libre du smectique en sommant deux termes traduisant le coût énergétique des interfaces substrat-cristal liquide et air-cristal liquide. Ils arrivent à la relation suivante :

$$R = \sqrt{\frac{6\Delta\sigma_{sub}}{\sigma_{air}}e} \tag{7.11}$$

R est le diamètre du défaut, $\Delta\sigma_{sub}$ est la différence de tension de surface (interface cristal liquide - substrat) entre l'ancrage planaire parallèle et homéotrope et σ_{air} est la tension de surface de l'interface cristal liquide - air. En reprenant les ordres de grandeur donnés dans l'article [63], la pente

de la droite devrait être comprise entre 0,6 et 2. Bien que la géométrie de ce problème soit un peu différente de la nôtre, la description donnée dans ces articles permet de retrouver les bons ordres de grandeurs. Elle met en avant le rôle déterminant de la force d'ancrage sur la pente de la droite. L'angle θ de notre modèle résulte probablement de la minimisation de cette énergie libre.

Gryn et al. observent également une relation linéaire entre le diamètre des défauts et l'épaisseur, mais dans le cas d'un pavage quasi-hexagonal d'EHFCDs [70]. Dans cette étude, le 8CB est confiné en cellule (ancrage planaire unidirectionnel imposé par du polyimide et homéotrope imposé par de l'OTS). La pente de la droite est de 0,63. Les conditions expérimentales se rapprochent donc beaucoup des nôtres. Cependant, la valeur de ce coefficient n'est pas discutée.

7.3.2 . Réseau de défauts : deux régimes observés

Lorsque l'épaisseur du dépôt diminue, un changement de texture est observé pour une 'épaisseur seuil qui vaut $h_s = 1,5\ \mu m$. Au-dessus de ce seuil, un pavage hexagonal de coniques focales est observé (sous réserve de passer suffisamment lentement la transition nématique-smectique A). En-dessous de ce seuil, l'échantillon présente des lignes de défauts dont l'excentricité est très prononcée. Nous les appellerons par la suite défauts linéaires (LD). Ce changement de régime est illustré en figure 7.15. Il a déjà été décrit dans la littérature [70, 223].

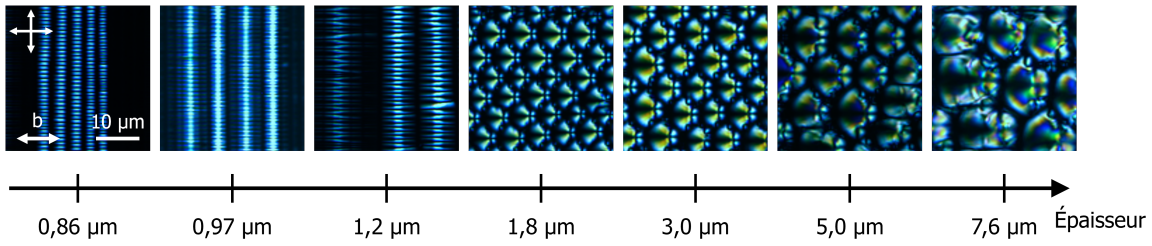


Figure 7.15 – *Évolution de la texture de dépôts de 8CB (ancrage hybride PVA brossé-air) en fonction de l'épaisseur du dépôt.*

La notion d'épaisseur critique existe également pour les défauts toriques [237]. En-dessous d'une certaine épaisseur, le cristal liquide ne sent plus que l'ancrage homéotrope, car ce dernier est plus fort que l'ancrage planaire. Il devient moins coûteux énergétiquement de violer l'ancrage planaire pour que les couches smectiques ne soient pas distordues (couches parallèles à la surface) que de respecter partiellement l'ancrage planaire mais en distordant les couches en coniques focales. Ce problème a été mis en équation dans [238].

Cependant, dans le cas d'un ancrage hybride avec un ancrage planaire unidirectionnel (EHFCDs), les couches ne sont pas parallèles au substrat sous cette épaisseur critique h_s : des défauts sont observés. Ils ont longuement été étudiés par le groupe de E. Lacaze, qui propose une structure des couches en hémicyclindres [66]. Ce modèle permet assez bien d'interpréter les chaînes de défauts parallèles à l'axe y (axe parallèle à l'axe de brossage) mais ignore complètement les stries le long de l'axe y (axe perpendiculaire à l'axe de brossage) visibles au microscope optique en lumière polarisée (figure 7.16). Nous appellerons ces stries des défauts linéaires.

L'équipe de Dong Ki Yoon a étudié des défauts similaires et propose une structure en coniques focales imbriquées tête-bêche [69]. Enfin, Dong Ki Yoon et al. ont observé dans des microcanaux des défauts ressemblant à ceux que nous observons et ont proposé une description des couches à partir de coniques focales paraboliques [239]. La structure des couches de ces défauts linéaires, dans ce régime d'épaisseur (0,5 - 1,5 μm) ne fait donc pas consensus dans la littérature.

7.4 . Défauts linéaires

7.4.1 . Structure des défauts linéaires

Nous avons donc combiné plusieurs techniques de microscopie optique pour mieux comprendre la structure des défauts linéaires que nous observons.

Tout d'abord, un dépôt de 8CB de 0,8 μm d'épaisseur est observé au microscope optique entre polariseur et analyseur croisés (figure 7.16). Deux périodes sont visibles : une période le long de l'axe x (parallèle à l'axe de brossage) et une période le long de l'axe y (perpendiculaire à l'axe de brossage). La transformée de Fourier permet de les mesurer : 6,5 μm pour la période selon x et 0,67 μm pour la période selon y. Nous cherchons à mieux comprendre l'orientation du directeur dans les défauts linéaires.

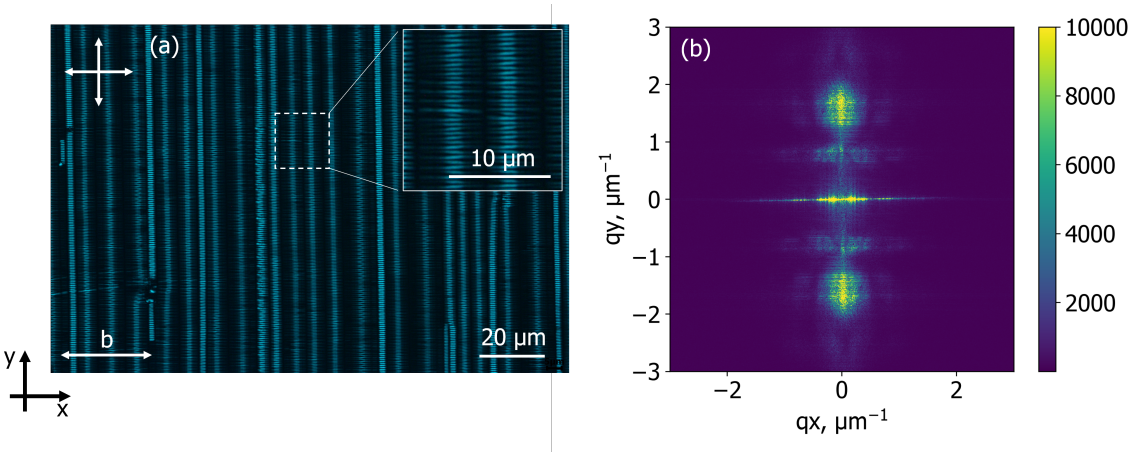


Figure 7.16 – *(a) Image de microscopie optique entre polariseur et analyseur croisés d'un dépôt de 8CB de 0,8 μm d'épaisseur. (b) Transformée de Fourier de l'image (a). Deux périodes sont observées sur l'image (a) : une période selon l'axe x mal définie et de l'ordre de 6,5 μm et une période selon l'axe y mieux définie, de l'ordre de 0,67 μm.*

Pour cela, le couple polariseur/analyseur croisés est tourné par rapport à l'axe de brossage (figure 7.17). Cela permet de visualiser les zones restant noires. Ces-dernières sont soit les lieux où le directeur est orienté de façon homéotrope soit des zones où le champ du directeur n'est pas défini. Les lignes verticales restent noires quel que soit l'angle entre le couple polariseur/analyseur et l'axe de brossage. En revanche, les lignes noires horizontales (qui permettent de visualiser la période verticale) se déplacent lorsque l'angle varie. Cela évoque une ondulation (de la projection) du directeur le long des défauts linéaires

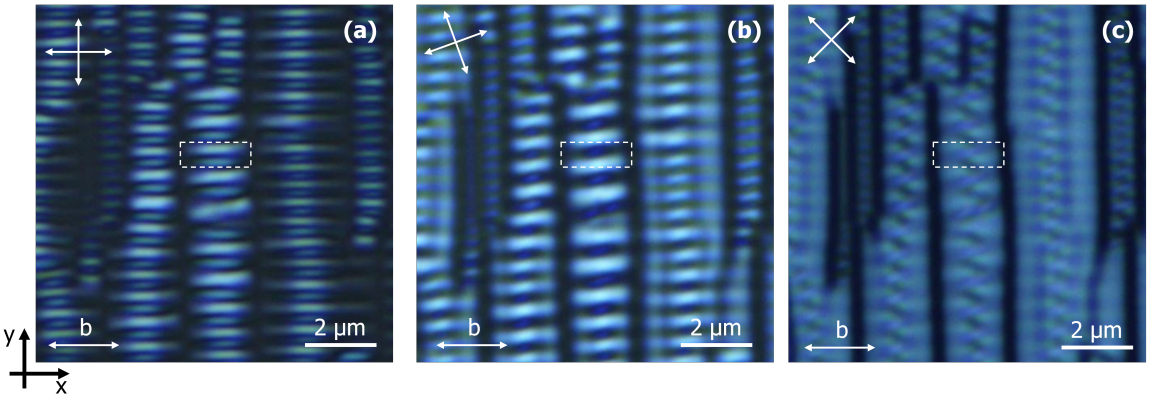


Figure 7.17 – *Dépôt de 8CB (épaisseur 1,0 μm) observé au microscopie optique entre polariseurs et analyseurs croisés. L'angle entre l'axe de brossage et le polariseur mesure 0° en (a), 20° en (b) et 45° en (c).*

Pour mieux comprendre la nature de cette ondulation du directeur dans le plan, les défauts sont observés sans analyseur (figure 7.18.b) et avec une lame onde (figure 7.18.c). Une reconstitution partielle du champ du directeur dans un défaut linéaire est proposée en figure 7.18. Le directeur oscillerait dans le plan (x,y) selon l'axe y. Les chaînes de défauts parallèles à l'axe y seraient séparées par des domaines homéotropes et/ou des lignes singulières. Cette hypothèse implique des déformations de type bend, qui sont normalement interdites en phase smectique A. En réalité, la déformation du directeur est probablement plus complexe car elle est tri-dimensionnelle et implique tout le volume de l'échantillon.

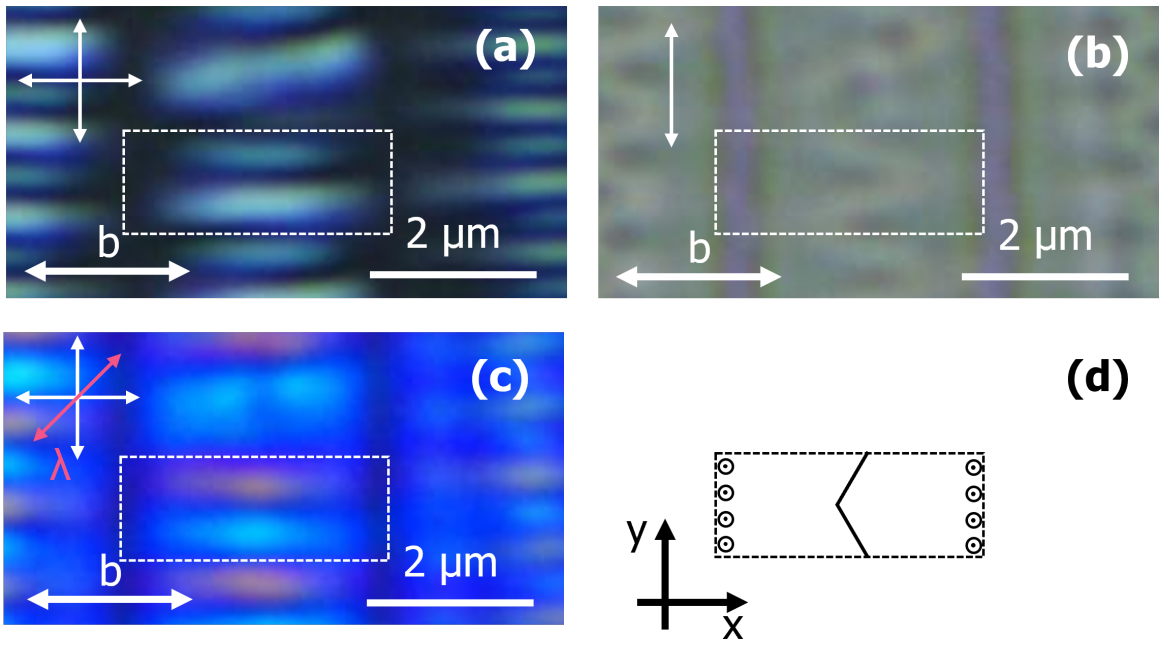


Figure 7.18 – *Observation d'un dépôt de 8CB de 0,8 μm d'épaisseur au microscope optique entre polariseur et analyseur croisés (a), sans analyseur (b) et entre polariseur et analyseur croisés avec une lame onde (c). Le rectangle pointillés délimite un défaut. Quelques lignes directrices de l'orientation du directeur dans un défaut sont proposées en (d).*

Ces images ont été complétées par des images de microscopie optique en lumière polarisée avec et sans lame onde en faisant tourner l'échantillon par rapport au couple polariseur/analyseur (figure 7.19). L'image 7.19.b semble montrer une oscillation du direction le long de l'axe y. Cependant, les images 7.19.a et .c montrent que le directeur est principalement orienté le long de l'axe de brossage (axe x), ce qui signifie que l'hypothétique ondulation du directeur est de faible amplitude : son orientation varie de quelques degrés, non de 45°. De plus, les images où l'échantillon est pivoté (images 7.19.a et .c) permettent de réfuter l'hypothèse d'une simple ondulation du champ du directeur le long de l'axe y : si tel était le cas, le motif de lignes observable entre polariseur et analyseur croisés (image 7.19.b) serait simplement translaté lorsque l'échantillon est tourné par rapport au couple polariseur/analyseur. Or ce n'est pas le cas : une structure de coniques focales imbriquées semble se dégager. Ces éléments montrent que le champ du directeur est un problème compliqué, probablement à trois dimensions.

Pour sonder l'orientation du directeur dans le volume de l'échantillon, des images de microscopie optique entre polariseur et analyseur croisés sont prises en faisant varier le plan de focalisation (figure 7.20). L'expérience permet de deviner une structure complexe des couches dans le volume : les bandes horizontales noires se déplacent lorsque la focalisation est faite à différentes hauteurs dans l'échantillon. Ces observations pourraient être interprétées par un champ du directeur décrivant un hélicoïde.

Le schéma du directeur commencé en figure 7.18 peut être complété (figure 7.21).

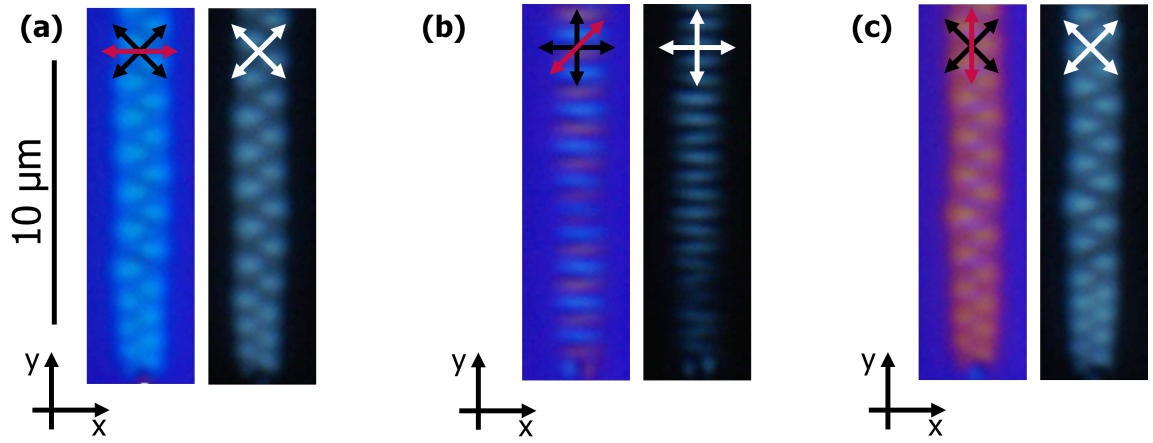


Figure 7.19 – *Dépôt de 8CB (0,8 μm d'épaisseur) observé au microscope optique en lumière polarisée avec et sans lame onde (l'axe lent est symbolisé par le double flèche rouge). Ces images sont prises avec un objectif 100X à immersion (ouverture numérique 1,4). (a) L'échantillon est pivoté à +45° par rapport au couple analyseur/polariseur (sens trigonométrique). (b) Les défauts linéaires sont parallèles au polariseur. (c) L'échantillon est pivoté à -45° par rapport au couple analyseur/polariseur (sens horaire).*

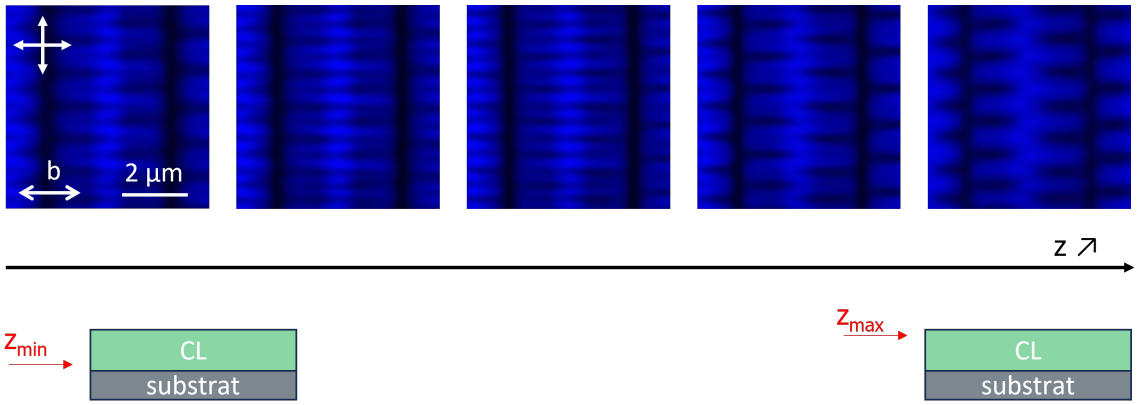


Figure 7.20 – *Dépôt de 8CB de 1,0 μm d'épaisseur observé au microscope optique entre polariseur et analyseur croisés dans différents plans de focalisation avec un filtre interférentiel bleu (488 nm).*

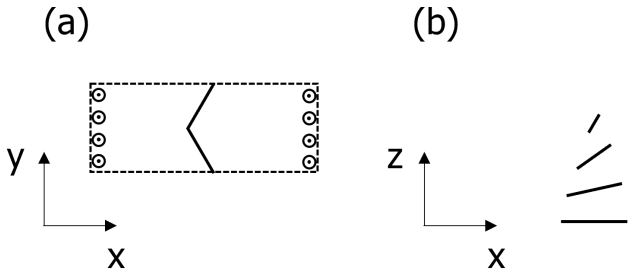


Figure 7.21 – *Schéma de l'orientation du directeur dans un défaut. (a) Vue de haut, déduite des observations avec la lame onde. (b) Vue de profil et déduite des observations en défocalisant.*

Pour compléter cette étude, la topographie d'un échantillon fin présentant des défauts linéaires a été étudiée (figure 7.22). Une coupe dans l'image topographique fournit un profil de hauteur qui permet de visualiser une périodicité le long des défauts linéaires, qui correspond probablement à la période selon l'axe y mentionnée plus tôt. En effet, cette coupe permet d'évaluer la période selon y à 0,77 μm. La période selon y mesurée sur le même échantillon mais à partir des images de microscopie optique est de 0,87 μm. Les images AFM montrent donc que la période selon y visible sur les images

de microscopie optique n'est pas seulement associée à une fluctuation du champ du directeur mais aussi à une variation d'environ 3 nm de l'épaisseur de la couche de cristal liquide. Cette fluctuation est de l'ordre de l'épaisseur d'une couche smectique. Il serait intéressant d'étudier le profil AFM pour des dépôts plus fins. Mais il est possible que cette variation d'épaisseur ne soit pas visible pour des épaisseurs plus petites de 8CB.

Par ailleurs, les images d'AFM permettent de voir que la périodicité selon l'axe x observée sur les images de microscopie optique est en réalité sur-structurée. Une période d'environ 8 μm, correspondant à des variations de hauteur de l'ordre de 100 nm est observée. Elle correspond probablement à la période selon x de 7 μm mesurée sur les images de microscopie optique. Cependant, en regardant attentivement la figure 7.22.d et la coupe correspondante (figure 7.22.f), on distingue une deuxième période selon l'axe x, plus régulière que la première, mesurant 1,3 μm.

Le groupe d' E. Lacaze a étudié par AFM des couches minces de 8CB en ancrage hybride présentant des défauts linéaires [64, 65]. Ils n'observent cependant qu'une seule période, parallèle au brossage (donc correspondant à une des deux périodes horizontales que nous observons). Cependant les films qu'ils observent mesurent entre 100 nm et 500 nm alors que nos échantillons mesurent entre 800 nm et 1,2 µm. La transition entre le régime de défauts linéaires et le régime de réseau quasi-hexagonal de coniques focales lorsque l'épaisseur du film augmente comprend donc peut-être des états intermédiaires.

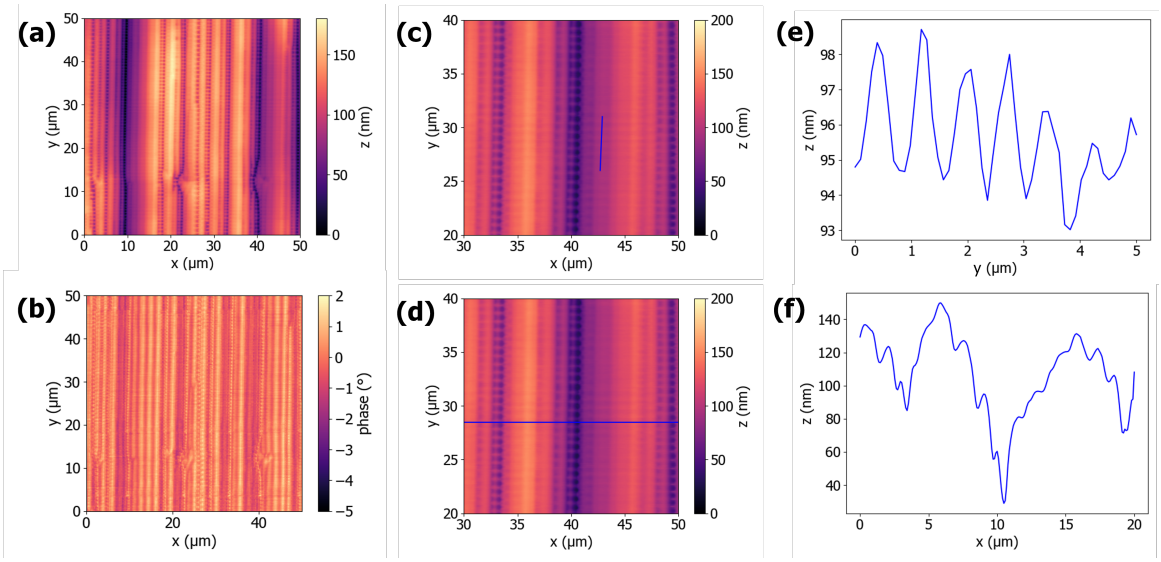


Figure 7.22 – *Profils AFM d'un dépôt de 8CB de 1,0 μm d'épaisseur. (a) Image topographie. (b) Image de phase. (c) et (d) Images topographie, grossissement de l'image (a). (e) Coupe le long de la ligne bleue de l'image (c). (f) Coupe le long de la ligne bleue de l'image (d).*

7.4.2 . Effet du traitement thermique sur les défauts linéaires

Nous avons mentionné plus haut que les défauts linéaires sont observés pour des dépôts dont l'épaisseur est inférieure à une épaisseur critique. Cependant, il semblerait que ce ne soit pas le seul critère à prendre en compte : la vitesse à laquelle la transition nématique-smectique A est passée est également un paramètre important. Le rôle du traitement thermique a donc été examiné.

Tout d'abord, il est important de noter que les défauts linéaires peuvent apparaître dans des échantillons dont l'épaisseur dépasse l'épaisseur critique si la transition nématique-smectique A est passée rapidement (trempe de l'isotrope dans le cas du 8CB). Le réseau n'est cependant pas régulier (figure 7.23.a). Si l'échantillon est ensuite chauffé en phase isotrope (ou nématique) puis refroidit en phase smectique A suffisamment lentement (1°C/min), un réseau quasi-hexagonal de coniques focales est observé (figure 7.23.b) . Cette observation a déjà été décrite dans la littérature [69, 226].

Cela laisse penser que, pour les échantillons plus épais, l'apparition d'un réseau de coniques focales serait la solution thermodynamique du problème de la structure des couches en conditions hybrides et que les domaines linéaires en seraient une solution cinétique.

En revanche, pour les échantillons fins (ceux dont l'épaisseur est inférieure à l'épaisseur critique), le réseau de défauts linéaires persiste même si l'échantillon est réchauffé en phase isotrope (ou nématique) puis lentement refroidit (figure 7.23.c et .d). Cette méthode permet d'ailleurs d'obtenir un réseau plus régulier.

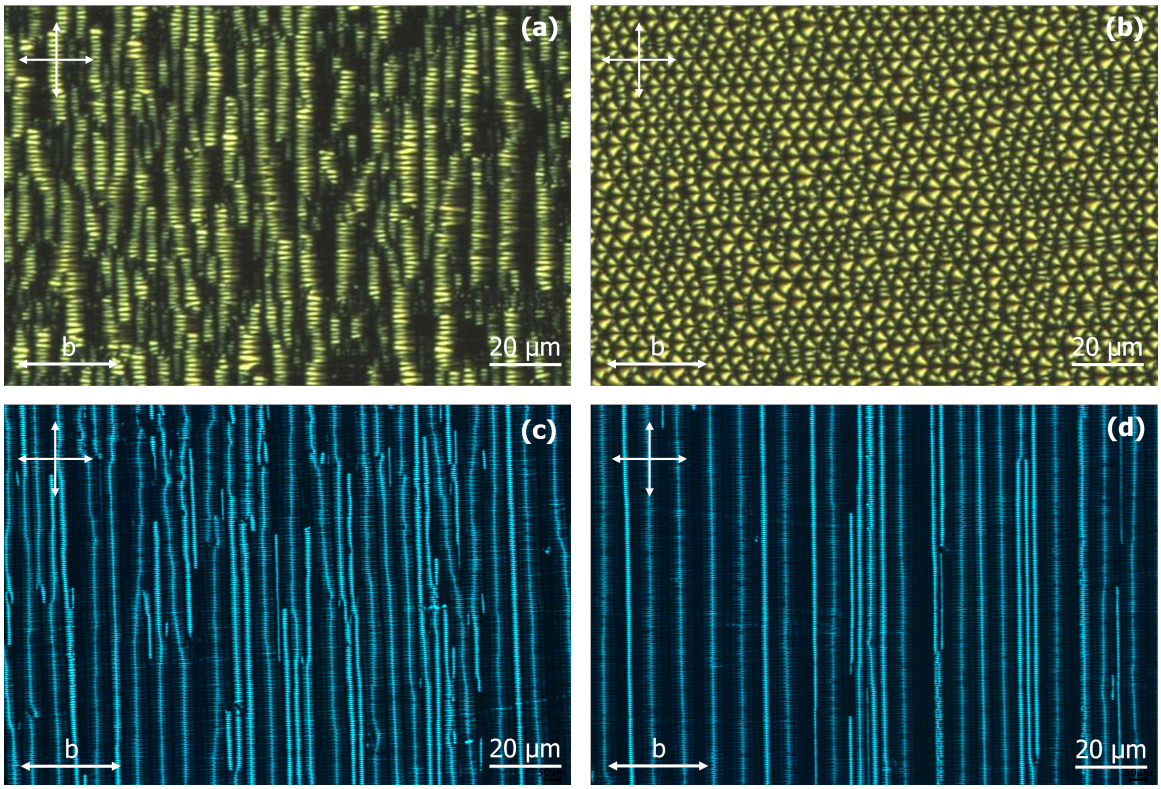


Figure 7.23 – *Effet du traitement thermique sur la texture en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. Les échantillons sont observés à température ambiante (25°C, phase smectique A). (a) Dépôt de 8CB de 2,30 μm d'épaisseur, trempe de l'isotrope. (b) Même échantillon qu'en (a) descente de l'isotrope à 1°C/min. (c) Dépôt de 8CB de 0,8 μm d'épaisseur, trempe de l'isotrope. (d) Même échantillon qu'en (c), descente à 1°C/min de l'isotrope.*

Pour essayer d'améliorer encore la régularité de la texture dans le cas des échantillons fins, des tests de recuit ont été effectués en phase smectique A, au voisinage de la transition SmA-N. Pour cela, un échantillon a été chauffé à 31°C pendant une nuit entière. Les résultats sont présentés en figure 7.24. Avant recuit, les chaînes de défauts linéaires ne sont pas parfaitement droites : des débuts de fourches sont observés et perturbent la rectitude de ces lignes verticales. Le recuit permet de faire disparaître ces imperfections. De plus, la période verticale ne varie pas lorsque l'échantillon est chauffé entre 25°C et 31°C.

La même méthode a été appliquée à un échantillon épais pour essayer de conserver les défauts linéaires malgré le fait que l'épaisseur soit supérieure à l'épaisseur critique (figure 7.25. Les résultats sont assez différents. La texture de départ est beaucoup moins régulière. Cependant, chauffer l'échantillon au voisinage de la transition SmA-N (mais toujours en phase smectique A) améliore considérablement la régularité du réseau, surtout la période selon l'axe y. Lorsque l'échantillon est maintenu à cette température pendant plusieurs heures, la régularité de la période selon l'axe x semble s'améliorer. Cependant ces deux périodes augmentent considérablement. Cela n'avait pas été observé dans le cas d'un échantillon fin. De plus, un changement de texture est observé : chaque ligne verticale semble être composée de coniques focales orientées tête bêche. C'est probablement éga-

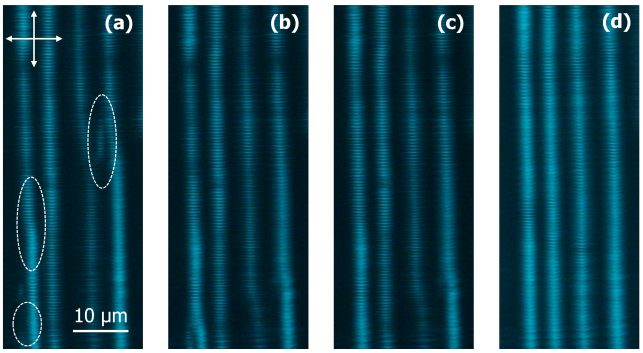


Figure 7.24 – *Dépôt de 8CB (épaisseur : 0,8 μm) chauffé jusqu'au voisinage de la transition SmA-N (31°C) et maintenu à cette température pendant 1 nuit. (a) 29,7°C (b) 30,8°C (c) 30,9°C (d) 31°C après 1 nuit à cette température. Les imperfections sont signalées par des ovales blancs. Expériences faites par Rabab Zehra.*

lement le cas en figure 7.25.b. Cependant, en figure 7.25.c, l'excentricité des coniques focales semble moins grande. De plus, il semblerait qu'une double rangée de coniques focales imbriquée soit observée. La structure est probablement en train de relaxer vers son état d'équilibre. Or à l'équilibre le diamètre des coniques focales est lié à l'épaisseur du dépôt. Pour obtenir des défauts linéaires réguliers dans les échantillons épais, il faudrait peut-être plutôt faire osciller la température entre 25°C et le voisinage de la phase nématique. Cela permettrait d'éviter la relaxation vers un état d'équilibre.

Cette expérience semble confirmer l'hypothèse selon laquelle les défauts linéaires seraient constitués de coniques focales imbriquées tête-bêche.

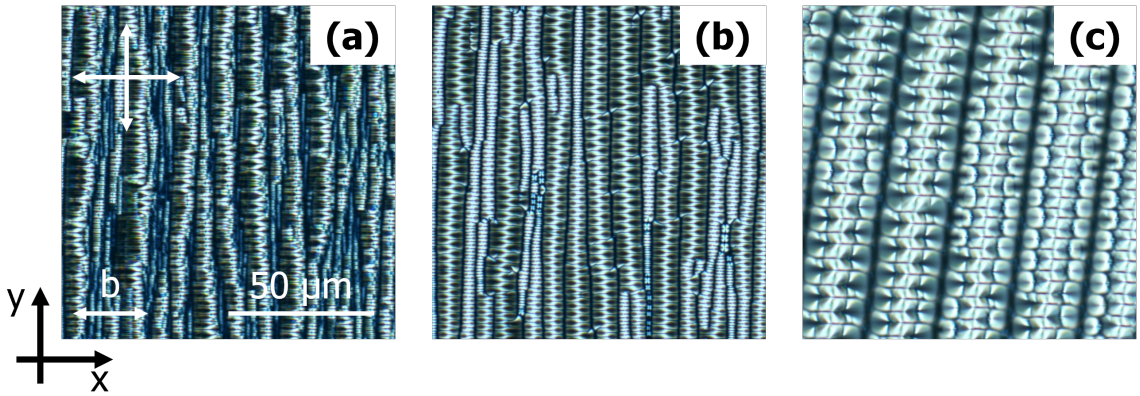


Figure 7.25 – *Effet du recuit en phase smectique A pour un échantillon épais : dépôt de 8CB de 4,7 μm d'épaisseur. L'échantillon est chauffé dans la phase smectique A pour approcher la phase nématique sans transiter (a) Après trempe depuis l'isotrope, 25°C. (b) 32,24°C. (c) 32,25°C, après 8H30 à cette température. Expériences faites par Rabab Zehra.*

Ces traitement thermiques soulèvent une dernière question : la présence d'une phase nématique au-dessus de la phase smectique A est-elle nécessaire pour observer les défauts linéaires ? En effet, ils pourraient être liés à une instabilité qui se développe au moment de la transition N-SmA [239]. Nous avons tenté quelques échantillons avec le 10CB mais un grand retard de transition empêche d'observer la phase smectique A lorsque l'échantillon est refroidi : il cristallise avant. Cependant, l'observation de défauts linéaires a déjà été décrite dans la littérature dans le cas d'un composé fluoré ne comportant qu'une phase isotrope et une phase smectique A [239]. L'apparition de ces défauts en phase smectique A en condition d'ancrage hybride et pour des couches peu épaisses serait donc générale.

7.4.3 . Effet de l'épaisseur

Il a été observé expérimentalement que la période des défauts linéaires diminue avec l'épaisseur du dépôt (figure 7.26). Cet effet a été quantifié et la relation entre la période selon y et l'épaisseur semble linéaire (figure 7.27).

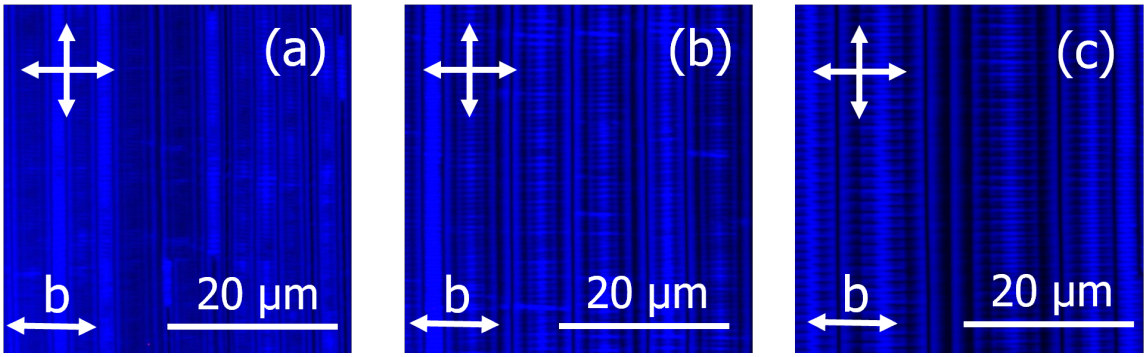


Figure 7.26 – *Effet de l'épaisseur du dépôt de 8CB sur la période verticale des défauts. Les observations sont faites avec un filtre interférentiel violet (436 nm) pour augmenter la résolution du microscope. (a) Dépôt de 0,12 μm d'épaisseur, période verticale évaluée à 0,42 μm. (b) Dépôt de 0,21 μm d'épaisseur, période verticale évaluée à 0,54 μm. (c) Dépôt de 0,97 μm d'épaisseur, période verticale évaluée à 0,84 μm. Expériences faites par Rabab Zehra.*

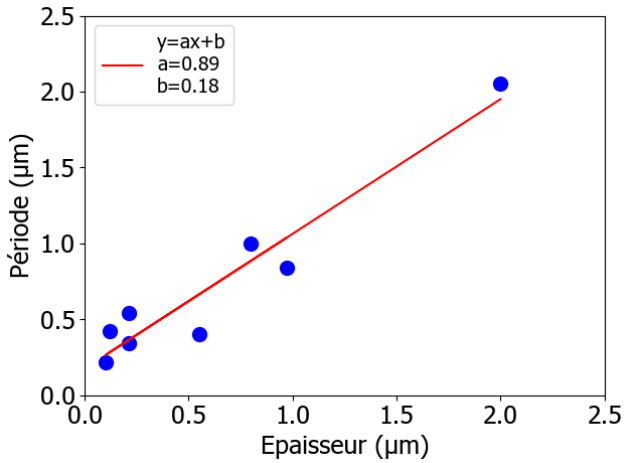


Figure 7.27 – *Évolution de la période des défauts linéaires (perpendiculaire à l'axe de brossage) en fonction de l'épaisseur du dépôt. Série de dépôts de 8CB, ancrage hybride PVA brossé-air. Expériences faites par Rabab Zehra.*

Le système décrit dans la littérature s'approchant le plus du nôtre présente des coniques focales imbriquées observées dans un dépôt de PVA par l'équipe de Dong Ki Yoon [69]. Ils mentionnent bien une diminution de cette période avec l'épaisseur du dépôt mais ne la commentent pas. De plus, les épaisseur considérées dans cet article sont supérieures à l'épaisseur seuil.

Le groupe d' E. Lacaze a étudié des couches minces de 8CB dans des conditions d'ancrage très similaires aux nôtres. Ils n'observent cependant qu'une périodicité, parallèle à l'axe de brossage. Néanmoins, ils ont étudié de façon quantitative l'évolution de cette période en fonction de l'épaisseur du film de cristal liquide et ont trouvé une relation linéaire [65, 240], dont le coefficient de proportionnalité dépend du substrat, donc de la force d'ancrage [67]. Dans le cas de 8CB déposé sur du PVA, la pente de la droite est de 1,5 [30]. C'est bien supérieur à la pente de 0,9 que nous trouvons. Plusieurs explications sont possibles. Premièrement, ce projet n'est encore qu'au stade d'exploration. Il faudrait donc préparer plus d'échantillons pour obtenir un ajustement plus fiable. Deuxièmement,

Coursault et al. mesurent la variation de la période horizontale (entre défauts linéaires) en fonction de l'épaisseur tandis que nous regardons la période verticale (le long des défauts). La relation n'est donc peut-être pas la même. Enfin, le régime d'épaisseur est différent : nous travaillons entre 0,2 et 2 μm tandis que Coursault et al. travaillent entre 100 et 300 nm d'épaisseur. En effet, il se pourrait qu'il existe plusieurs types de défauts linéaires, selon l'épaisseur du dépôt [67].

7.4.4 . Diffusion des rayons X

Pour mieux comprendre la structure des défauts et l'effet de l'épaisseur sur les changements de textures, une série d'expériences de diffusion des rayons X en transmission (incidence normale) a été faite au synchrotron SOLEIL (ligne SWING). Les résultats sont présentés en figure 7.28. Les clichés de diffusion des rayons X montrent la réflexion smectique pour différents types de textures : TFCDs, EHFCDs et défauts linéaires de différentes épaisseurs. Seules les couches smectiques situées dans le plan normal au faisceau incident diffractent. Dans le cas des TFCDs, le cliché de diffusion est isotrope : il n'y a pas d'effet d'orientation car les défauts présentent une symétrie axiale.

Dans le cas de EHFCDs, quatre lobes sont visibles, traduisent la rupture de symétrie induite par le brossage.

Dans le cas des défauts linéaires, les réflexions smectiques sont orientées le long de l'axe de brossage. Ces réflexions deviennent de mieux en mieux orientées à mesure que l'épaisseur du dépôt diminue, comme en témoignent les profils azimuthaux présentés en figure 7.29. Le modèle en hémicylindres d'E. Lacaze permet d'interpréter ces clichés mais ce modèle ne décrit pas bien des images de microscopie optique, pour des épaisseurs intermédiaires (0,3 - 1 μm). Pour interpréter correctement ces données, il faut donc imaginer une modulation du directeur selon l'axe y où le directeur tourne et se redresse en même temps. Cela expliquerait pourquoi en rayons X on ne voit que la modulation selon l'axe x et non celle selon l'axe y.

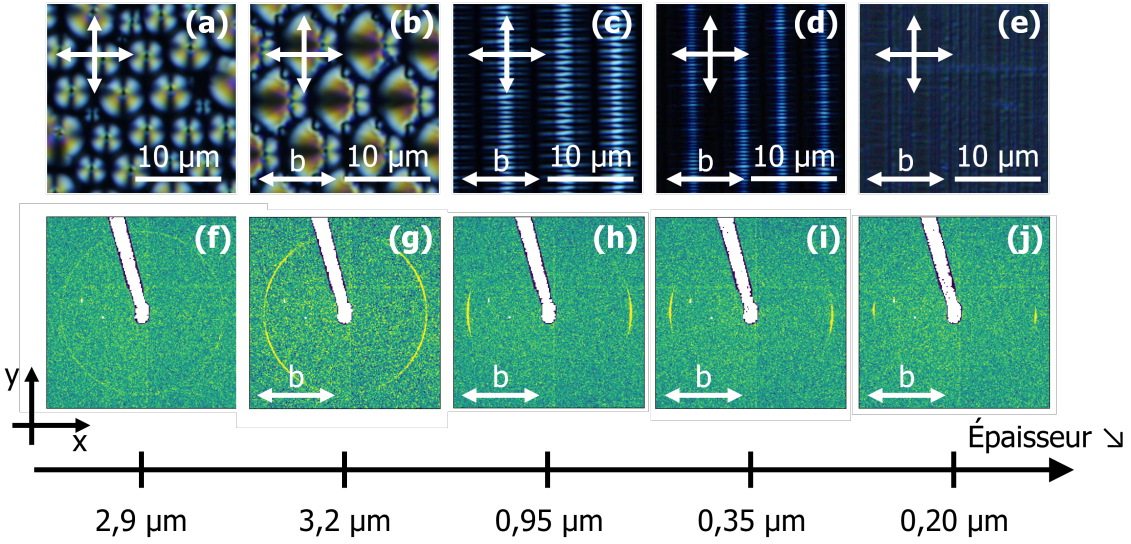


Figure 7.28 – *Différentes textures de smectiques A en ancrage hybride sondés par microscopie optique en lumière polarisée (a-e) et par diffusion des rayons X en transmission (incidence normale) (f-j). (a) et (f) : TFCDs (échantillon non brossé). (b) et (g) : EHFCDs. (c)-(e) et (h)-(j) : défauts linéaires, différentes épaisseurs de cristal liquide. Les épaisseurs des couches de cristal liquide (8CB) sont notées sur l'axe noir.*

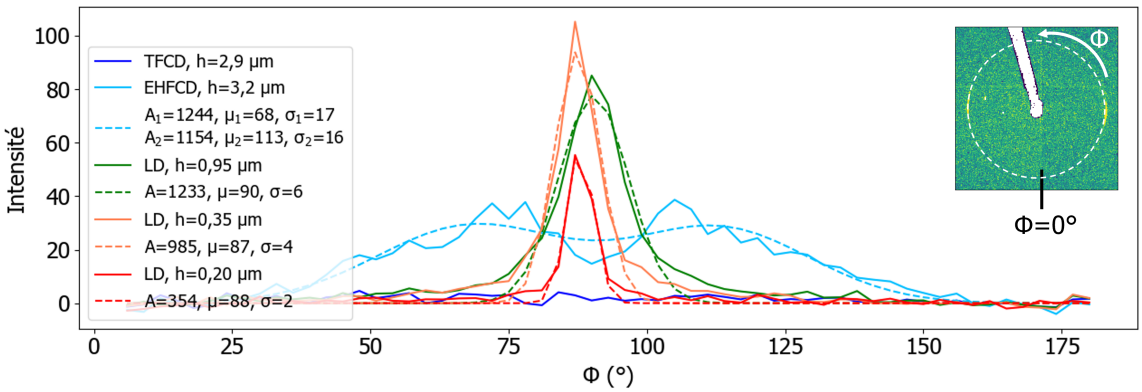


Figure 7.29 – *Profils azimuthaux des clichés de diffusion des rayons X en transimission (incidence normale). L'insert est un cliché de diffusion des rayons X qui définit l'angle Φ et le profil représenté. Les lignes en pointillés représentent les ajustement des profils par une fonction gaussienne :* $y = \frac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}}.\exp^{-(x-\mu)^2/(2\sigma^2)}$.

7.5 . Coins

Dans de nombreux dépôts de 8CB épais, une coexistence de défauts linéaires et de coniques focales est observée. Les défauts linéaires forment très souvent un angle de 164° (figure 7.30). Nous n'avons pour l'instant pas d'explication à proposer pour cette curieuse observation.

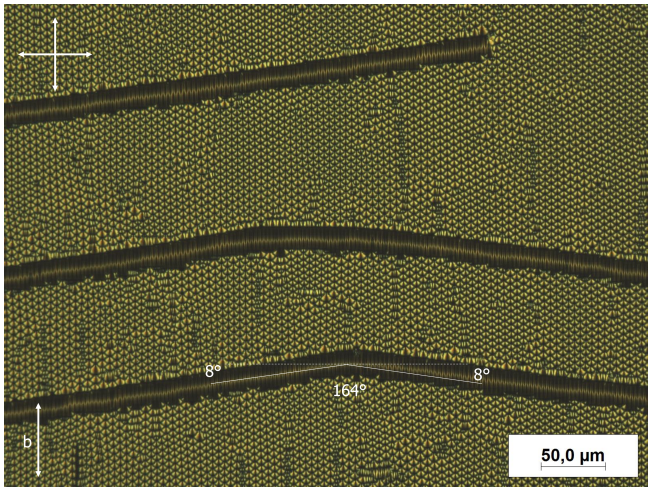


Figure 7.30 – *Dépôt de 8CB : coexistence d'un pavage quasi-hexagonal de coniques focales et de défauts linéaires formant un angle de 164°.*

8 - Annexe 2 : Données de calorimétrie différentielle à balayage

Cette annexe contient les analyses de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) des cristaux liquides et mélanges de cristaux liquides utilisés dans cette thèse. Ces données sont synthétisés dans les tableaux 2.2 et 2.3 du chapitre 2.

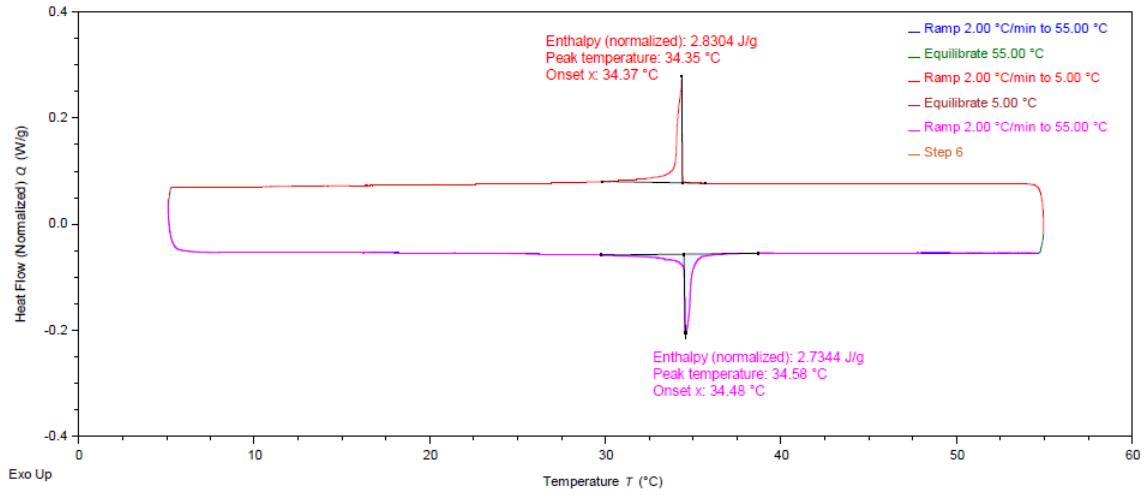


Figure 8.1 – *DSC du 5CB.*

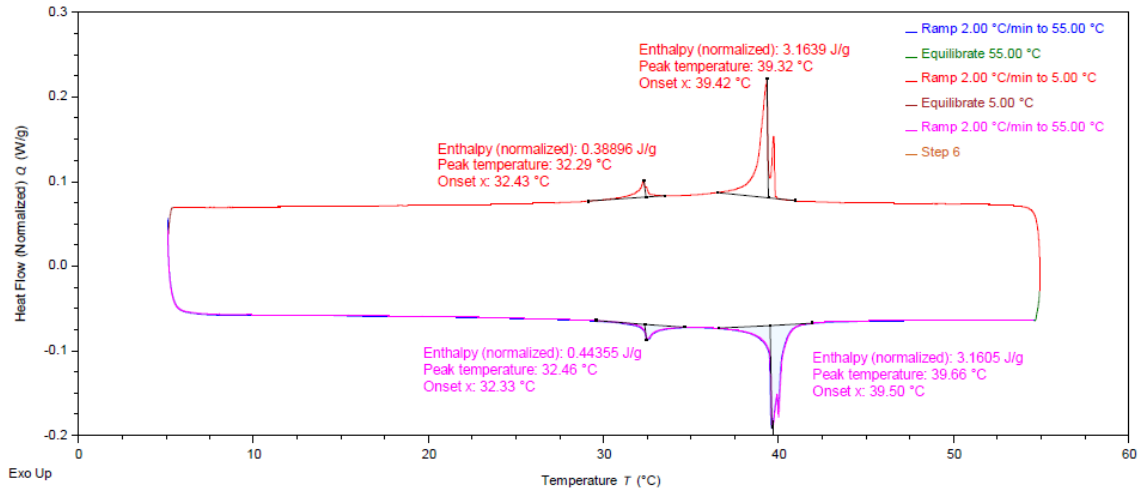


Figure 8.2 – *DSC du 8CB.*

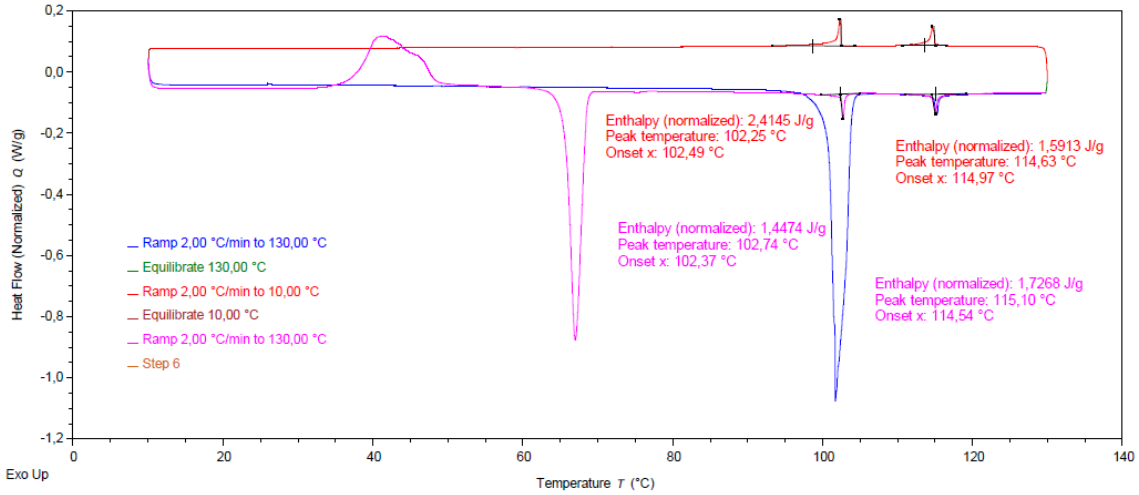


Figure 8.3 – *DSC du CB7CB.*

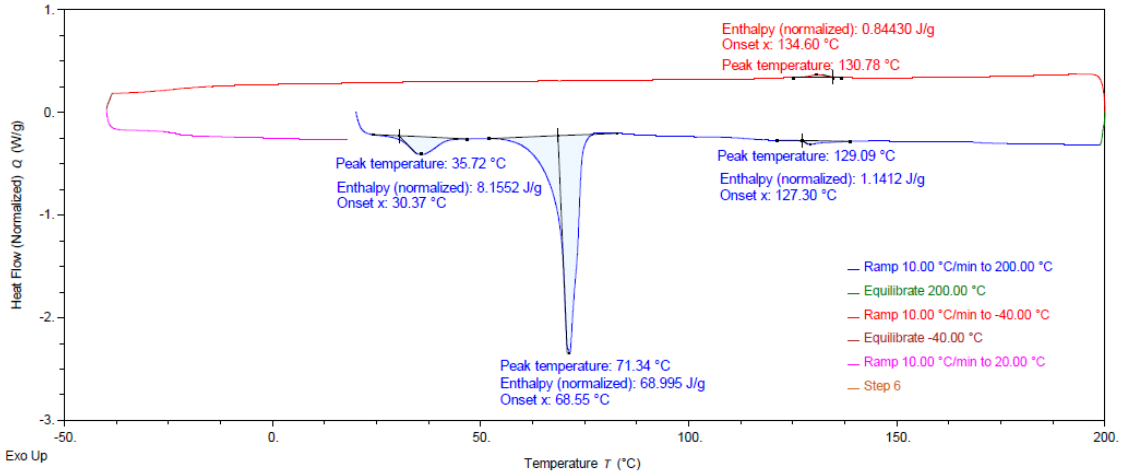


Figure 8.4 – *DSC du ST03021.*

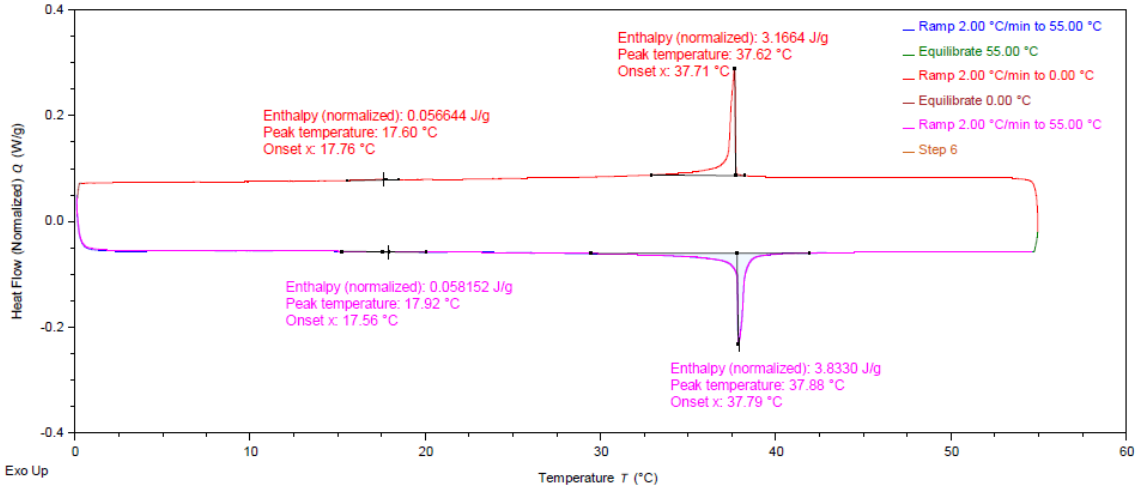


Figure 8.5 – *DSC du mélange 8CB/5CB (80 : 20 en masse)*

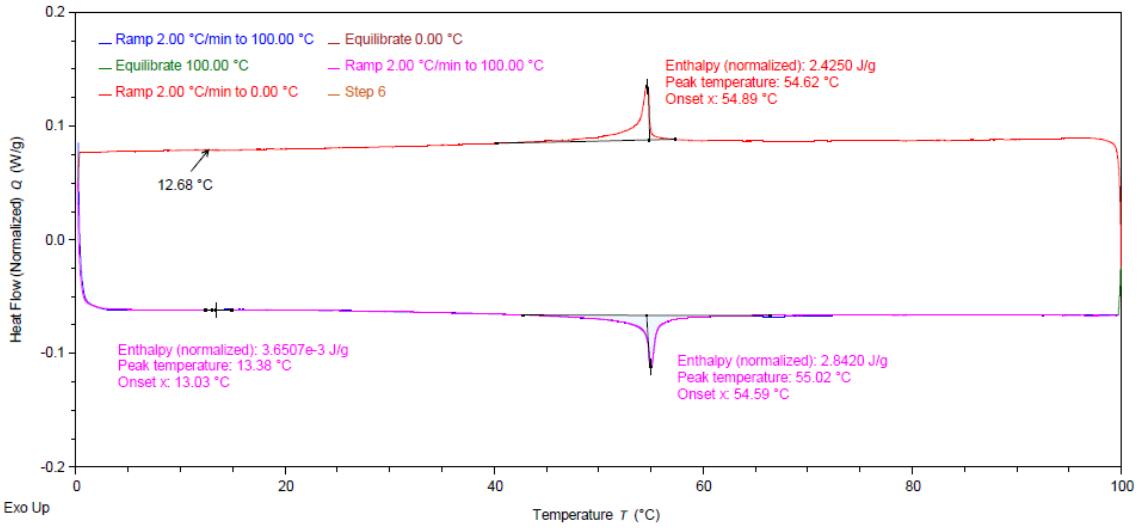


Figure 8.6 – *DSC du mélange CB7CB/8CB (40 : 60 en masse)*

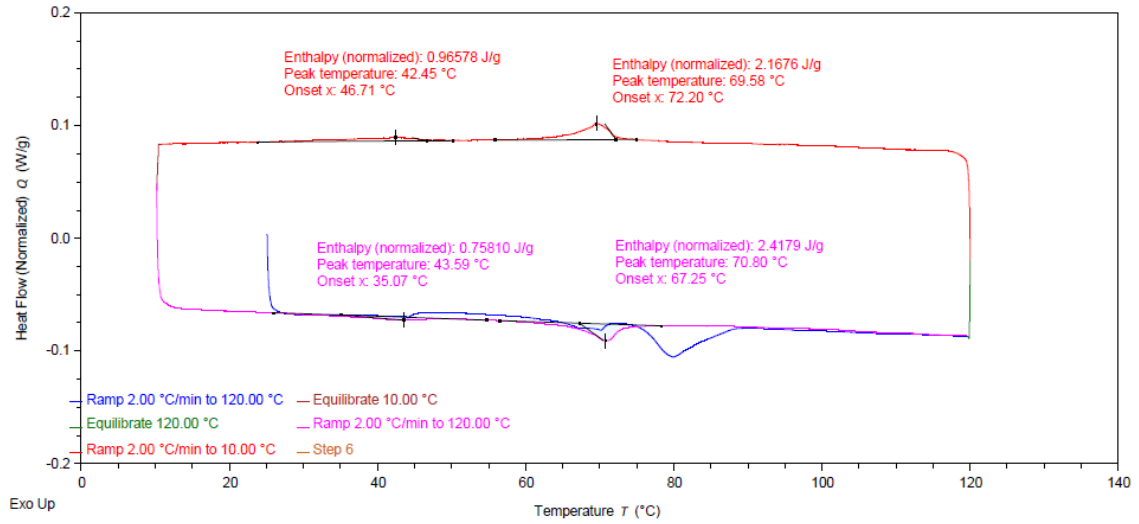


Figure 8.7 – *DSC du mélange CB7CB/8CB (60 : 40 en masse)*

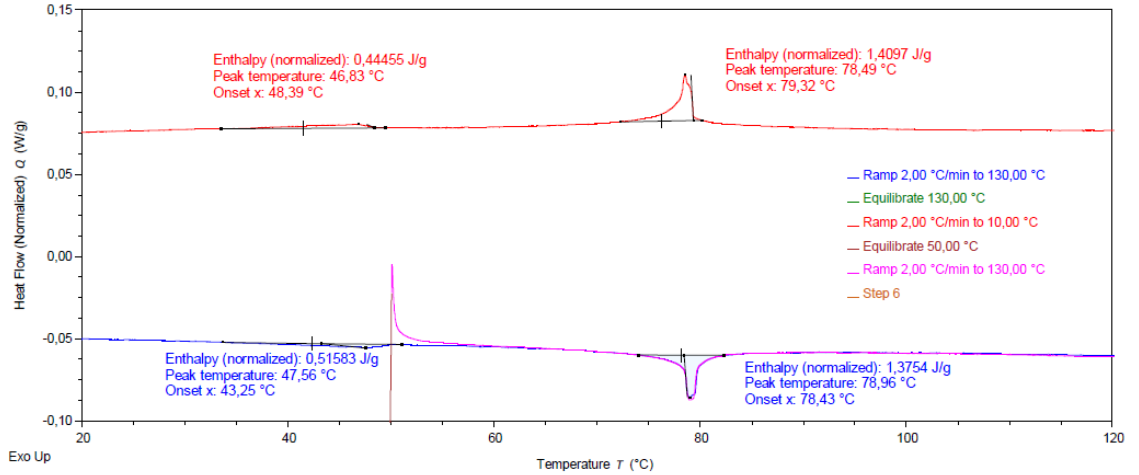


Figure 8.8 – *DSC du mélange CB7CB/8CB/8OCB (60 : 20 : 20 en masse)*

9 - Annexe 3 : exemplaires des articles publiés



Liquid Crystals

ISSN: (Print) (Online) Journal homepage: www.tandfonline.com/journals/tlct20

Influence of polymerisation parameters on the electro-optical properties of polymer-stabilised liquid crystals for smart glass application

C. N. Mahyaoui, F. Mondiot, I. Dozov, P. Davidson & C. Meyer

To cite this article: C. N. Mahyaoui, F. Mondiot, I. Dozov, P. Davidson & C. Meyer (15 Jul 2024): Influence of polymerisation parameters on the electro-optical properties of polymer-stabilised liquid crystals for smart glass application, Liquid Crystals, DOI: 10.1080/02678292.2024.2374952

To link to this article: https://doi.org/10.1080/02678292.2024.2374952

View supplementary material

Published online: 15 Jul 2024.

Submit your article to this journal

View related articles

View Crossmark data

Full Terms & Conditions of access and use can be found at
https://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=tlct20

LIQUID CRYSTALS
https://doi.org/10.1080/02678292.2024.2374952

Taylor & Francis
Taylor & Francis Group

Check for updates

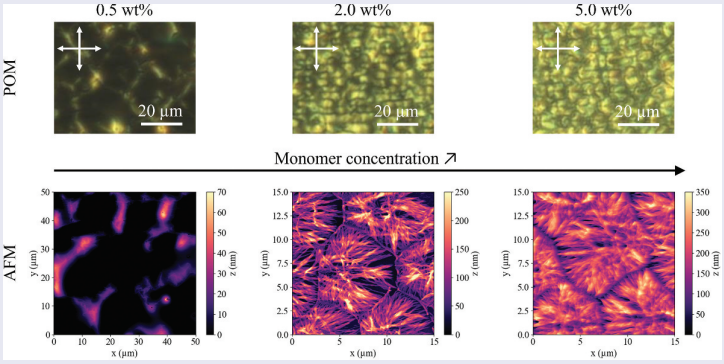
Influence of polymerisation parameters on the electro-optical properties of polymer-stabilised liquid crystals for smart glass application

C. N. Mahyaoui[a], F. Mondiot[a], I. Dozov[b], P. Davidson[b] and C. Meyer[c]

[a]Surface du Verre et Interfaces, Saint Gobain/CNRS, Aubervilliers, France; [b]Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris Saclay, CNRS, Orsay, France; [c]Physique des Systèmes Complexes, Université de Picardie Jules Verne, Amiens, France

ABSTRACT

Smart windows are an important application of liquid crystal/polymer nanocomposites. Recently, an original design has been proposed for a window that switches from a scattering to a transparent state under an electric field. By polymerisation, the topological defects of the smectic A phase under hybrid anchoring conditions are stabilised in the nematic phase, making them addressable by the field. Here, we report the impact of the polymerisation parameters on the electro-optical properties and microstructure of the nanocomposites. We have first estimated the polymerisation kinetics and then investigated the influence of the UV-light intensity, monomer concentration, and photoinitiator concentration. UV-light intensity has little effect on the electro-optical properties of the device, although microstructural changes were observed. The monomer concentration has a strong impact on the scattering power in both the on- and off-states. A model is proposed to describe the dependence of the response times on the monomer concentration. Finally, no influence of the photoinitiator concentration on the electro-optical properties was observed. Polymerisation could occur even in the absence of photoinitiator, possibly due to the presence of impurities that could generate radicals under irradiation. Our study should help optimising the formulation of polymer-stabilised liquid crystal nanocomposites for industrial applications.



ARTICLE HISTORY
Received 17 April 2024
Accepted 27 June 2024

KEYWORDS
Smectic A; nematic; polymer; focal conic domains; smart glass; PSLC

Introduction

Mixing polymers and liquid crystals (LCs) for electro-optical applications is a classic topic in LC science. In the late 1980's, the first prototype of a smart window based on polymer dispersed liquid crystals (PDLCs), consisting of nematic droplets dispersed in a polymer matrix, was reported [1]. In PDLCs, the amount of liquid crystal usually does not exceed 30 wt% [2]. The device, which can switch from a scattering state to a transparent state, is presently available on the market with for example the product PRIVA-LITE®. In the early 1990's, a new type of smart window based on polymer stabilised liquid crystals (PSLCs) appeared [3]. This time, the liquid crystal is the main component of the system (typically between 90 and 99 wt%) and the polymer forms a mesh that traps and shapes the liquid crystal [4]. The polymer is usually obtained by photo-polymerisation of acrylate monomers [5]. The main advantage of this type of device is that the transparent state is clear even for light rays impinging on the surface away from normal incidence, which is the main drawback of PDLC smart windows [6].

CONTACT C. N. Mahyaoui camille.mahyaoui@saint-gobain.com
Supplemental data for this article can be accessed online at https://doi.org/10.1080/02678292.2024.2374952
© 2024 Informa UK Limited, trading as Taylor & Francis Group

Since the 1990's, many types of devices based on PSLCs have been developed for electro-optical applications such as polymerised cholesterics for electrically switchable mirrors [7,8] and diffraction gratings [9], polymerised twisted and supertwisted nematics for low response times [10], and polymerised smectic A focal conic domains for adjustable lenses [11] and pixels [12]. Many types of smart windows have also been developed such as polymerised aligned nematics [3], polymerised cholesterics in different configurations [6,13–15], polymerised nematics with negative anisotropy of dielectric constant [16], and polymerised focal conic domains [17].

Many experimental studies have sought to better understand the polymer network/liquid crystal interaction and to identify the key control parameters. It has been shown that mesogenic monomers with flexible chains retain the director configuration better because they form fibres parallel to the director during polymerisation [18,19]. The 1,4-bis-[4-(3-acryloyloxypropyloxy)benzoyloxy]-2-methylbenzene (shown in Figure 2, also called ST03021, RM257 or C6M according to the supplier) is the most suitable and widely used monomer for the formulation of PSLC systems [9,19,20]. The polymer network has been studied by scanning electron microscope (SEM) [4,5], electro-optical measurements [4,5], dynamic light scattering (DLS) [21], and neutron scattering [22,23]. Based on these data, several models have been developed to describe the polymer/liquid crystal interactions. Fung et al. [24] adapted the Landau-De Gennes theory to explain residual birefringence data and could deduce the diameter of the polymer fibres. The model of Kraig et al. [25] could predict the shift of the nematic-isotropic transition temperature as a function of the monomer concentration. Kossyrev et al. [26] and Yeng et al. [27] proposed models to explain the evolution of the Fréedericksz threshold and the decay time as a function of monomer concentration. All these models propose a description of the system at a submicron scale.

The effects of the monomer concentration, UV- light intensity, photoinitiator concentration, UV exposure time, and polymerisation temperature on many PSLC systems have been extensively studied and reviewed by Dierking [5] and Broer, Crawford and Zumer [28].

The PSLC system studied here was first described in an article by Boniello et al. and was developed for smart window applications [17,29]. The idea is to combine the scattering power of defects generated in the smectic A phase (focal conic domains, FCD) and the reversible alignment transition that is induced by an electric field in the nematic phase. FCDs are defects that are often observed in layered liquid crystals (smectic, cholesteric, twist-bend nematic phases ...) under hybrid (planar/homeotropic) anchoring conditions. The FCD structure can be described geometrically in terms of the 'Cyclides de Dupin' as the layers bend and wrap around a hyperbola and an ellipse [30]. The precise structure of the layers in the case of 8CB coatings under hybrid conditions has been previously studied [31,32] and a schematic representation of the smectic layers is shown in Figure 1.

On the one hand, FCDs are interesting for smart window applications because they scatter light, but on the other hand, the nematic phase is desirable because it is easily addressed by applying an electric field. However, FCDs are not observed in the nematic phase because its structure is not layered. To induce FCDs in the nematic phase, Boniello et al. first generated FCDs in the smectic A phase, then they polymerised the system using small amounts of monomer (2 wt%). The polymer network freezes the structure of the defects, which remain in the nematic phase.

In this work, we systematically investigate the effects of different polymerisation parameters (kinetics, UV power, monomer, and photoinitiator concentrations) on the optical textures, electro-optical properties, and the morphology of the polymer network. We find the optimal values of these parameters not only with respect to smart window applications but also, more generally, for the most efficient use of PSLCs in electro-optical devices.

Material and methods

Sample preparation

The following chemicals were used as supplied: 8CB (4-octyl-4'-cyanobiphenyl, CAS number: 52709-84-9, Tokyo Chemical Industry, Figure 2(a)), 5CB (4-cyano-4'-n-pentylbiphenyl, CAS number: 40817-

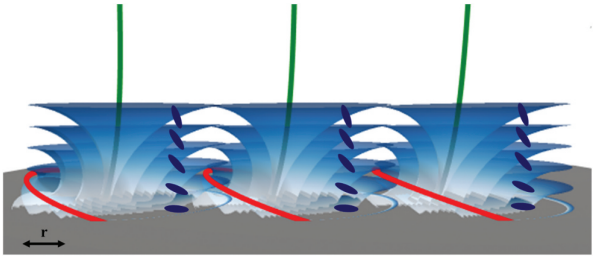


Figure 1. (Colour online) Representation of three focal conic domains. This type of defect is notably observed in the smectic A phase for liquid crystal coatings under hybrid conditions. The smectic layers (blue surfaces) bend and wrap around two singular lines: an ellipse (red line) and a confocal hyperbola (green line). The liquid crystal molecules (dark blue ellipsoids) are oriented perpendicular to the layers. The rubbing axis is symbolised by the black double-headed arrow.

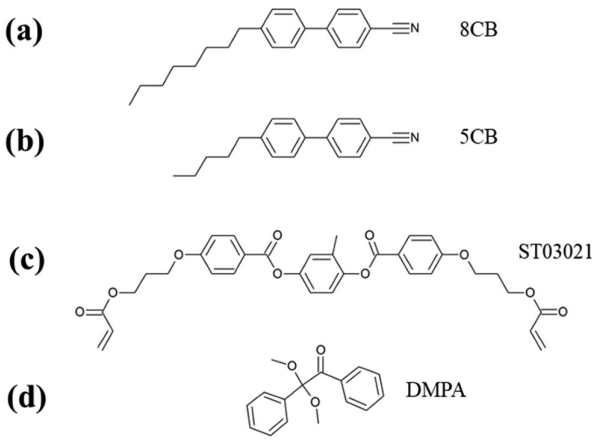


Figure 2. (a) 4-octyl-4′-cyanobiphenyl (8CB) (b) 4-cyano-4′-n-pentylbiphenyl (5CB) (c) 1,4-bis-[4-(3-acryloyloxypropyloxy) benzoyloxy]-2-methylbenzene (ST03021) (d) 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (DMPA).

08-1, Synthon Chemicals, Figure 2(b)), ST03021 (1,4-bis-[4-(3-acryloyloxypropyloxy)benzoyloxy]-2-methylben
zene, CAS number: 174063-87-7, Synthon Chemicals, Figure 2(c)), DMPA (2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone, CAS number: 24650-42-8, Tokyo Chemical Industry, Figure 2(d)).

In a typical sample preparation, an 8CB/5CB (80/20 wt%) mixture was first prepared to lower the temperature of the smectic A / nematic transition below room temperature. Small amounts of monomer (ST03021) and photoinitiator (DMPA) were then added. Note that the photoinitiator mass fraction mentioned in this article are always expressed relative to the monomer mass fraction. The chemical formulas of the compounds are given in Figure 2 and the compositions of the samples are given in Table 1.

The mixture was introduced by capillarity into an 8 µm thick hybrid LC cell (S100A080uHAN, INSTEC, Co, USA) in the isotropic phase (50°C). The temperature was then lowered at 1°C/min to 5°C to reach the smectic A phase where a lattice of focal conic domains was formed. This temperature was chosen far enough away from the nematic/smectic A transition temperature (which is around 16°C) to ensure that there is no phase transition during polymerisation due to the heat generated by this type of exothermic reaction. The sample was then exposed to UV light (365 nm, UV lamp Omnicure LX180, Lumen Dynamics) for 10 minutes to complete the polymerisation process. This exposure time was determined from a Raman study of the polymerisation kinetics. The UV light intensity was adjusted by varying the intensity of the UV power source and the distance between the source and the sample. Three series of samples were prepared to study the influence of different parameters (Table 1).

Sample characterisation

Raman measurements were performed using a confocal Raman microscope (inVia Qontor, Renishaw, circularly polarised laser, laser wavelength: 532 nm, objective 50X, laser power: 50 mW). The monomer was dissolved in toluene and 1 wt% of photoinitiator relative to the monomer mass was added. The mixture was introduced by capillarity into a 50 µm thick optical capillary and sealed with Canada Balsam. The samples were then exposed to UV light for different exposure times and the UV light intensity was set at 6.9 mW/cm^2.

The phase transitions of the pure compounds and their mixtures were characterised by differential scanning calorimetry (DSC Discovery, TA Instruments), using heating-cooling-heating ramps at 2°C/min.

The optical textures of the samples were observed using a polarising optical microscope (POM, Nikon Eclipse LV100N POL, Japan), between crossed polarisers, with a 20X objective (Nikon, NA: 0.40, WD 19 mm) equipped with a heating stage (LTS 420E, Linkam).

Sinusoidal AC voltages (f = 1 kHz) were applied to the samples in LC cells using a power supply (ITECH IT-M7700, MB Electronique).

Decay times were measured after applying 50 ms bursts of sinusoidal voltage (f = 100 kHz) to the sample. The optical response of the sample was observed without polariser, with the analyser perpendicular to the rubbing axis. The electro-optical signal detected by a photomultiplier tube mounted on the microscope

Table 1. Parameters used in the optimisation process.

	Series 1 Variation of UV light intensity	*Series 2* Variation of monomer concentration	*Series 3* Variation of photoinitiator concentration
UV light intensity (mW/cm^2)	0.349 - 1.35 - 2.32 - 3.65 - 16.5 - 123 - 366	16.5	16.5
Monomer concentration (wt%, compared to the liquid crystal mass)	1.94	0.10 - 0.20 - 0.50 - 1.04 - 1.94 - 4.82 - 10.10 - 15.69	1.98
Photoinitiator mass fraction (wt%, relative to the monomer mass)	2.0	2.0	0.10 - 0.50 - 1.00 - 2.00 - 5.00 - 10.00 - 25.00 - 50.00

(Leitz Ortholux) was accumulated by a digital oscilloscope (DSO-X 2004A, Keysight). A small load resistor (1 kΩ) was used to achieve a sub-microsecond response time of the setup.

Haze measurements were made using a spectro photometer with an integrating sphere (Lambda950, PerkinElmer). For each sample, a spectrum of the total transmission [380 nm – 780 nm] and a spectrum of the diffuse transmission [380 nm – 780 nm] (light transmitted excluding a cone of 5° angle) were recorded. Haze is defined as the ratio of the diffuse transmission to the total transmission, integrated between 380 nm and 780 nm.

The microstructure of the samples was characterised by atomic force microscopy (AFM, ICON, Bruker, tapping mode).

To avoid destroying the polymer network when opening the cell, an alternative preparation method was developed. A polyvinyl alcohol (PVA, Mowiol® 4–98, CAS number: 9002-89-5) layer was deposited on a glass substrate and rubbed (Bench Top Rubbing Machine, model: HO-IAD-BTR-01, Holmarc). A mixture of liquid crystals, polymer, photoinitiator and toluene was then spin-coated onto the PVA layer. The spin-coater parameters were chosen to obtain coatings as homogeneous as possible and with a thickness as close as possible to that of the cell. We were able to produce homogeneous 5 µm thick samples by adjusting the viscosity of the mixture by setting the liquid crystal/toluene volume ratio to 0.90, the rotation speed to 1000 rpm (for 60 s), and the acceleration to 500 rpm/s. The PVA layer provides the planar anchoring and the air homeotropic anchoring. Polymerisation was carried out under the UV lamp, as described above, and in a nitrogen atmosphere. The thickness of the layers was measured with an optical profilometer (NewView 6000, Zygo). The liquid crystalline compounds of the mixtures were then washed out: 30 µL of toluene was deposited on the sample and then spin-coated to evacuate the liquid crystal dissolved in the toluene (4000 rpm, 1000 rpm/s, 60 s). The procedure was done twice to ensure that all the liquid crystal was washed out. The samples were then characterised by AFM. Note that because the polymerisation is carried in coatings and not in cells, the trends observed by AFM as the different parameters are varied (UV light intensity, monomer concentration, photoinitiator concentration) are not quantitatively comparable to the results obtained in cells. This could be due to the presence of traces of dioxygen, despite the nitrogen atmosphere.

The composition of 8CB, supplied by Tokyo Chemical Industry, was analysed by liquid chromatography coupled to high resolution mass spectrometry (LC-HRMS). A Dionex Ultimate 3000 LC instrument coupled with a Thermo Q-Exactive Orbitrap mass spectrometer was used. The LC column was a Hypersil C8 (ThermoFisher, 100 × 2.1 mm, 1.9 µm). A water – acetonitrile gradient was used in the LC column, both acidified with 0.1% of formic acid. The Q-Exactive system was equipped with a heated electrospray ionisation probe. MS spectra were recorded with positive ionisation in the 150 to 1500 m/z range. The resolution of the HRMS is 70 000 for m/z of 200. The UV-visible acquisition was made in the 200–800 nm range.

Results and discussion

Polymerisation kinetics

Polymerisation times for PSLC reported in the literature vary from 3 minutes [33] to 5.5 hour [34]. Before varying the other polymerisation parameters (the UV light intensity, monomer and photoinitiator concentrations), it was necessary to first select a UV-exposure time long enough to ensure that the polymerisation would be completed regardless of the values of the other parameters. Indeed, the polymerisation rate in the case of radical polymerisation (in the steady-state approximation) is given by [35] $R_p = -\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p}{\sqrt{k_t}}[M]\sqrt{\phi I_0 \varepsilon [A]}$ where [M] is the monomer concentration, k_p is the propagation rate constant, k_t is the termination rate constant, Φ is the photoinitiator efficiency, I_0 is the incident light intensity, ε is the absorption coefficient of the photoinitiator, and [A] is the concentration in photoinitiator.

In order to evaluate the polymerisation kinetics under conditions as close as possible to those prevailing in the electro-optical cells, the conversion of the C=C bonds of the monomer was followed directly by confocal Raman microscopy. Indeed, as polymerisation proceeds, the C=C bonds are converted into C-C bonds (Figure SI1). The C=C peak maximum is at 1637 cm^{-1} [36] and its area is proportional to the C=C concentration. The C=C peak area is normalised by the C=O peak area (maximum at 1735 cm^{-1} [36]) which should remain constant, allowing us to compare the kinetics at two monomer concentrations: 20 wt% and 30 wt%. Moreover, the monomer was dissolved in toluene instead of the 8CB/5CB mixture because the signal of the 8CB and 5CB aromatics was too close to the C=C peak. It has been shown that the polymerisation rate depends on the liquid crystal phase: polymerisation is faster in the smectic phase than in the isotropic phase [37,38]. The reaction times that we will measure in toluene may be slightly overestimated, but we just want to determine the time needed to complete the reaction. The kinetics experiments were carried out

with a monomer concentration much higher than that used in ordinary PSLCs (20–30 wt% instead of 1 wt% – 5 wt%) in order to obtain enough signal. We assumed the reaction kinetics to be first order, so that it does not depend on the monomer concentration. The toluene/monomer mixture was inserted into 50 µm thick glass capillaries and the capillaries were then sealed to avoid O_2 inhibition of the reaction. The capillary thickness was chosen to be small enough to ensure that the UV absorption was the same throughout the thickness of the sample [39].

The dependence of the ratio of peak areas on exposure time was fitted by an exponential law derived from eq (1): $y(t) = y_0 e^{-t/B}$ where y_0 is proportional to the initial $n_{C=C}/n_{C=O}$ ratio, y(t) is proportional to the $n_{C=C}/n_{C=O}$ ratio at time t and $B = 1/\left(\frac{k_p}{\sqrt{k_t}}\sqrt{\Phi I_0 \varepsilon [A]}\right)$. The kinetic constants k_p and k_t cannot be deduced from this fit but the reaction half-time can be expressed as: $t_{1/2} = \ln(2) \times B$, which should indeed not depend on the monomer concentration, due to the assumption of a first-order reaction.

As shown in Figure 3, the reaction half-time is around 39 s for 30 wt% monomer and around 36 s for 20 wt% monomer. The reaction half-time does not seem to depend much on the monomer concentration, confirming the first-order reaction hypothesis.

In usual photopolymerisation of acrylates, polymerisation is completed in a few seconds [40] or minutes [35], but here the monomer is extremely diluted (2 wt%)

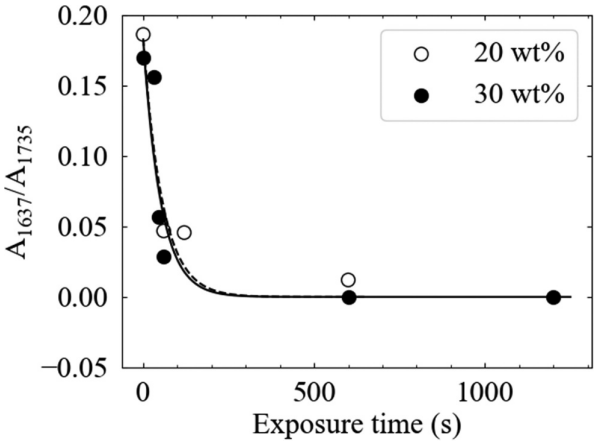


Figure 3. Polymerisation kinetics of ST03021 in toluene at two concentrations (20 wt% and 30 wt%), as followed by Raman spectroscopy. Dependence of the ratio of the area of the peak at 1637 cm^{-1}(C=C) to that of the peak at 1735 cm^{-1} (C=O) versus UV exposure time. Lines: fits of the data by an exponential decay ($y(t)=y_0$ * exp(-t/B)). The dotted line is the fit for 20 wt% of monomer and the solid line is the fit for 30 wt% of monomer. For 20 wt%, B = 56 s and for 30 wt%, B = 52 s.

compared to classical polymerisation studies where the monomer is not dissolved in a solvent. For PSLC, it is therefore difficult to directly follow the monomer concentration and the conversion rate (evolution of the C=C bond concentration) because the monomer is extremely diluted (between 1 wt% and 10 wt%). Consequently, indirect techniques have been developed. Gu et al. [21] performed in situ time-resolved dynamic light scattering on PSLC and concluded that the reaction was completed 20 minutes after a 10-minute long UV irradiation. They fitted their data with an exponential decay, consistent with a first-order reaction, and found a rate constant of 0.1 min^{-1}. Guymon et al. [38] studied the polymerisation of PSLC by differential scanning calorimetry and found that the polymerisation was completed in approximately 100 s. Wall et al. [41] studied the polymerisation of PSLC (E7/monomer : 97/3 in mass) by FTIR and concluded that the reaction was completed in less than 10 minutes. Therefore, our results are in good agreement with those reported in the literature.

To ensure that the reaction is completed regardless of the photoinitiator concentration or UV light intensity, we set the polymerisation time to 10 minutes for the next experiments.

Influence of UV light intensity

The effect of UV light intensity was first investigated. For this purpose, the monomer concentration was set to 2 wt% with respect to the liquid crystal mass and the photoinitiator concentration to 2 = wt% compared to the monomer mass. These values are standard according to the literature [5].

The most direct, albeit qualitative, way of assessing the completion of the polymerisation is to examine the texture of the sample at room temperature (in the nematic phase, after the reaction) because the persistence of the focal conic defects of the smectic phase is a sign that the polymerisation is complete (Figure 4). Below a UV light intensity threshold (between 0.35 mW/cm^2 and 2.3 mW/cm^2), focal conic domains are not observed and the nematic texture remains exactly as before polymerisation. Above this threshold, the smectic A defects are retained in the nematic phase and no significant evolution was observed with variation of the UV light intensity over two decades.

To our knowledge, the literature does not mention any UV light intensity threshold for the polymerisation reaction in the investigated range (from 0.01 mW/cm^2 [34] to 4 W/cm^2 [24]). Besides, the minimum UV light intensity that we observed could depend on several experimental parameters, such as the efficiency of photoinitiator dissociation, the match between photoinitiator and UV lamp spectra, and the exposure time.

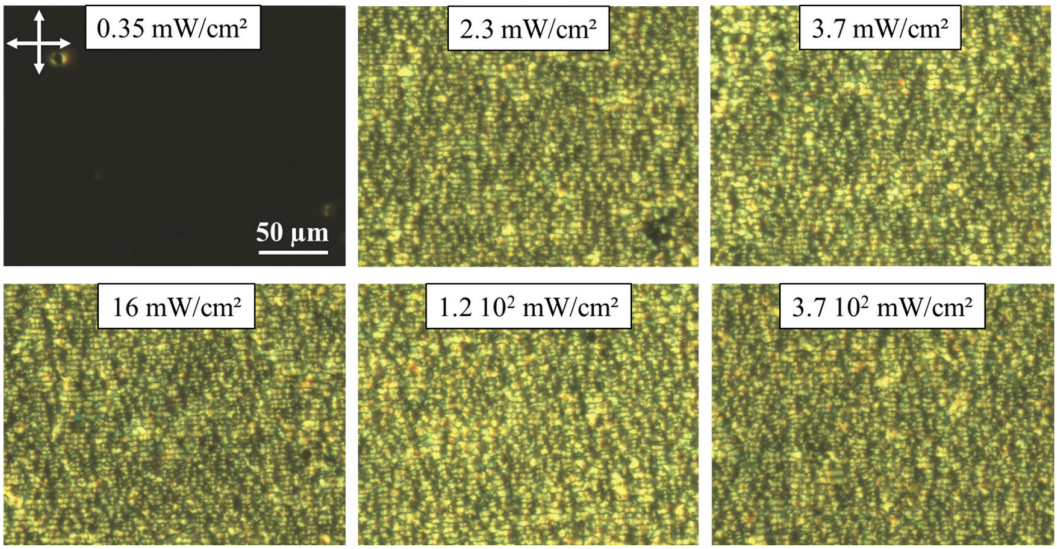


Figure 4. (Colour online) POM images of samples, between crossed polarisers (white cross), from series 1 (UV light intensity variation) after polymerisation, 25°C, nematic phase (no field applied).

Since more quantitative measurements are required to detect any differences between the samples of series 1 (UV light intensity variation), their electro-optical properties were investigated. Haze measurements in the off- and on-states (0 V and 40 V) as a function of UV light intensity (Figure 5) confirm the existence of a threshold. Above this threshold, in good agreement with the POM observations, there are no differences between the samples in the off-state (0 V: 'scattering state'). This simply suggests that, above the threshold, the UV power is high enough to initiate the polymerisation, which preserves the smectic defects.

However, in the on-state (40 V: 'transparent state'), a slight increase in haze is observed as the UV light intensity is increased. This could be due to an evolution of the morphology of the polymer network with UV light intensity.

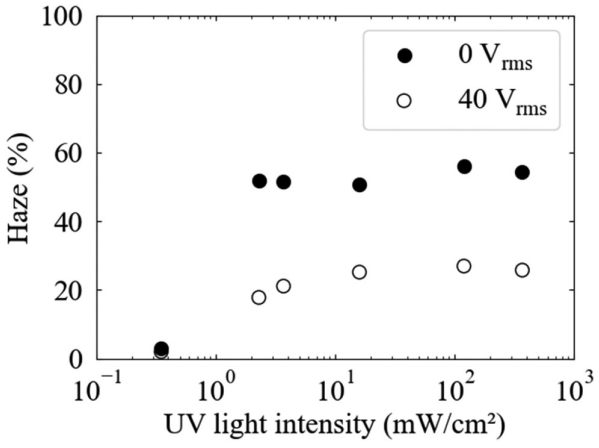


Figure 5. Haze measurements, at 0 V and 40 V, versus UV light intensity during the polymerisation process.

The threshold appears again in the dependence on UV light intensity of the decay time, τ_{off}, of the samples, which drops from around 8 ms to around 2 ms when the UV light intensity is increased from 0.35 to 1.35 mW/cm^2 (Figure 6). We have checked (see Suppl. Info. Section 2 for details) that this is indeed due to the polymer network and not to a change in texture (distorted nematic vs focal conic domains).

Note that, in most cases, the electro-optical curves showed two different decay times (Figure SI2). We only considered the shortest one and fitted the corresponding part of the curve with a single exponential decay. This phenomenon has already been reported once in the literature using a different characterisation method [34].

A closer look at the dependence of the decay time on the UV light intensity reveals the same trend as that of the haze at 40 V, and a linear correlation is found between these two quantities (Figure 7), which leads to two conclusions. Firstly, the small increase in haze, at 40 V (Figure 5) and the small decrease in decay time (Figure 6), observed above the UV light intensity threshold, are indeed significant because two independent measurement techniques show the same trend. Secondly, as the UV light intensity is reduced, the decay time increases and the haze at 40 V decreases, indicating that the contact area between the polymer strands and the liquid crystal decreases. Thus, the anchoring effect of the polymer in the bulk on the liquid crystal becomes weaker, allowing the latter to align

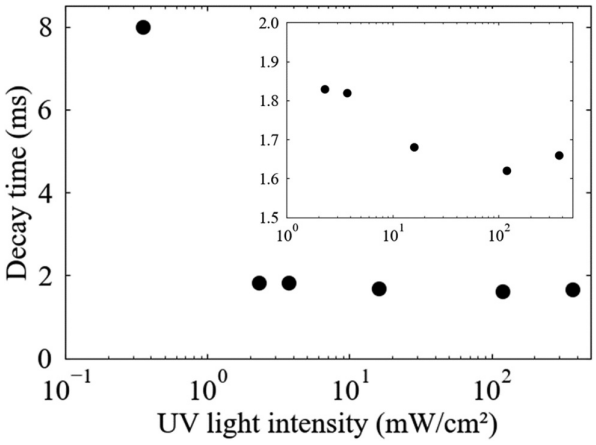


Figure 6. Dependence on the UV light intensity of the decay time of the electro-optical signal of the system after applying a voltage pulse (40 V_{rms}).

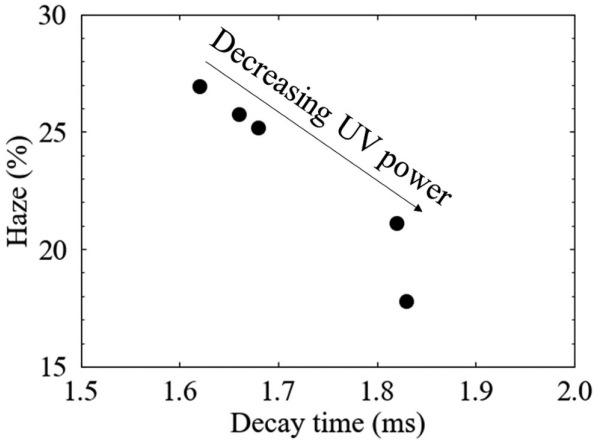


Figure 7. Haze at 40 V vs decay time at 40 V for samples of series 1 (UV light intensity variation).

more easily along the field (low haze at high voltage) and increasing its relaxation time.

The decrease in contact area between the polymer strands and the liquid crystal with decreasing UV light intensity could be due to two things. Firstly, the polymerisation rate increases with UV power [40] so if the UV-exposure time is too short, the reaction might not be completed for low UV light intensity and the polymer network might thus be less dense. However, the UV-exposure time was carefully chosen to ensure that the reaction was completed even for small UV light intensity, and this is confirmed by monitoring the SmA-N transition temperatures (Figure SI3). This hypothesis can therefore be ruled out.

Secondly, the morphology of the polymer network could change as the UV light intensity is increased: at high UV light intensity, many radicals are generated simultaneously at the beginning of the reaction, so that the polymer network consists of many short polymer chains. It has been shown for acrylate polymerisation that the molecular weight fraction decreases and the polydispersity increases as the UV intensity increases [42]. The structure of our polymer network is different because it is organised by the liquid crystal matrix. We could imagine that as the UV intensity increases, the polymer fibres become shorter and more branched and thus more numerous, which would increase the contact area between the liquid crystal and the polymer. Microstructural analysis could help to shed some light on this issue.

An AFM study of coatings that closely replicate the systems in electro-optical cells (see Experimental section) provides clues to better understand Figures 5–7. Figure 8 shows the height profile of the polymer network (after washing out the liquid crystal) of two samples differing only by the UV power applied (16.5 mW/cm^2 for Figure 8(a) vs 366 mW/cm^2 for Figure 8(b)).

Previous studies allow us to better understand these images. Firstly, the polymer fibres observed probably follow the director field during polymerisation [5,43]. These fibres are only observed with suitable monomers [19,33] and the morphology of the polymer network is often interpreted in terms of a phase separation process and the competition between the polymerisation reaction rate and the diffusion rate [18]. It has been shown that when the polymerisation takes place in the smectic A phase, the polymer strands orient perpendicularly to the smectic layers [19]. These AFM images thus provide a representation of the director field in a focal conic domain. Singular lines are particularly visible at the edges of each defect, which is the place where two fibre orientations meet. Some samples were also examined by SEM. Both a side view and a tilted view of the sample were taken to better assess the polymer network in three dimensions (Figure SI4). These images show that the polymer network has collapsed due to the washing of the liquid crystal. Therefore, only the projection of the orientation of the fibres in the (x,y) plane parallel to the substrate can be reliably determined. Nevertheless, the SEM images are quite similar to the AFM images we have previously obtained and largely confirm the observations of Guymon et al. and their claim that that the polymer strands are oriented perpendicular to the smectic layers [19]. To our knowledge, this type of images of the polymer network in polymerised focal conic domains, at the microscopic scale, has only been observed once in the twist-bend nematic phase [44] and with less detail. Therefore, this approach is a new tool to study the structure of FCDs.

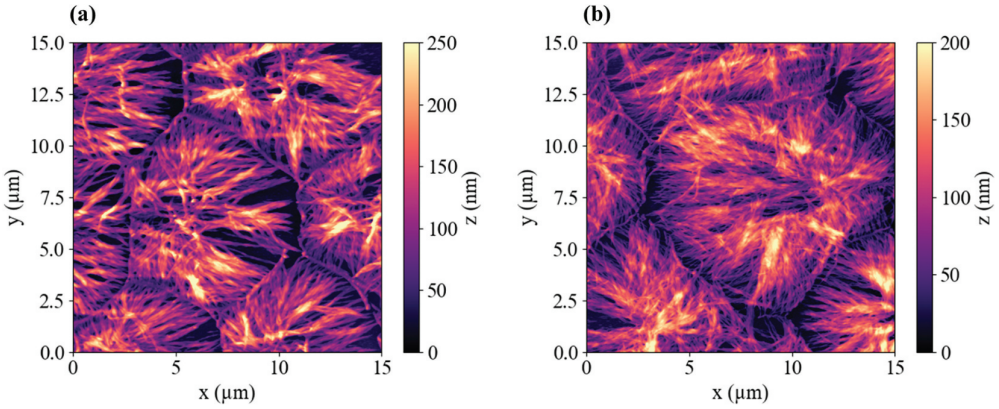


Figure 8. (Colour online) AFM height profiles of washed polymerised coatings. The applied UV light intensity was 16.5 mW/cm^2 in (a) and 366 mW/cm^2 in (b). In both cases, the reactive mixtures contained 2 wt% of monomer and 2 wt% of photoinitiator relative to the monomer mass.

Although the two images in Figure 8 are rather similar, the polymer network appears more branched in the case of the sample exposed to the highest UV light intensity. Ma et al. [45] also observed that as the UV intensity increases, the polymers became more branched and the diameter of the fibres decreased. This trend was also observed by Fung et al. [43]. In our samples, we did not observe a significant variation in fibre diameter (Figure SI5), although the polymer network is clearly more branched at high UV light intensity. This suggests that the trend observed in Figure 7 is probably mainly due to a change in morphology, in agreement with the literature : Ma et al. [45] observed that the Fréedericksz threshold increased with UV light intensity and they attributed this effect to the increase in fibre diameter. Conversely, Dierking et al. investigated the effect of UV-light intensity on the electro-optical properties of polymerised cholesterics and observed a slight decrease in the threshold voltage as the light intensity increased. They also observed first a slight decrease of the decay time as the light intensity increased from 0.01 mW/cm^2 to 0.1 mW/cm^2 and then a sharp rise of the decay time as the light intensity increased to 10 mW/cm^2.

In the following, the UV light intensity was set to 16.5 mW/cm^2.

Influence of monomer concentration

The influence of the monomer concentration (series 2) was then investigated, keeping the photoinitiator concentration constant, at 2 wt% (relative to the monomer mass). The monomer mass fraction was varied between 0.1 wt% and 15 wt%, but above 5 wt%, we couldn't solubilise all the monomer crystalline powder in the liquid crystal, even if the flask was heated. When the cell was filled by capillarity, the undissolved crystals were too large to enter the cell. The cell looked homogeneous and no phase separation was observed before or after polymerisation. This solubility limit is in agreement with that reported in the literature [26]. The SmA-N transition temperatures were measured by optical microscopy and differential scanning calorimetry before and after polymerisation (Figure SI6). Before polymerisation, the SmA-N transition temperature decreases with increasing monomer mass fraction. After polymerisation, the SmA-N transition temperature doesn't depend on the monomer mass fraction anymore.

The optical textures observed in the nematic phase at room temperature after polymerisation (Figure 9) show that, below 0.5 wt% monomer, the focal conic domains of the smectic phase are not retained in the nematic phase. At 0.5 wt%, an intermediate state is obtained, with a texture that is no longer uniform, while above 0.5 wt%, the defects are maintained in the nematic phase thanks to the polymer network. Therefore, there seems to be a threshold monomer concentration of 0.5 wt% below which the polymer network formed is not dense enough to retain any smectic defects.

A similar evolution is expected for the haze measurements, both in the off-state (0 V) and in the on-state (40 V), as shown in Figure 10.

Indeed, at very low monomer concentrations (0.1 wt % and 0.2 wt%), no difference is observed between the off-state and the on-state. In fact, because there are no focal conic domains and very little polymer, the off-state does not scatter light. Moreover, when the electric field is applied, the liquid crystal aligns along the field, but since the transparency is already excellent, the field hardly affects it. Above the 0.5 wt% monomer concentration threshold, the haze of the samples increases with the monomer mass fraction, both at 0 V and 40 V.

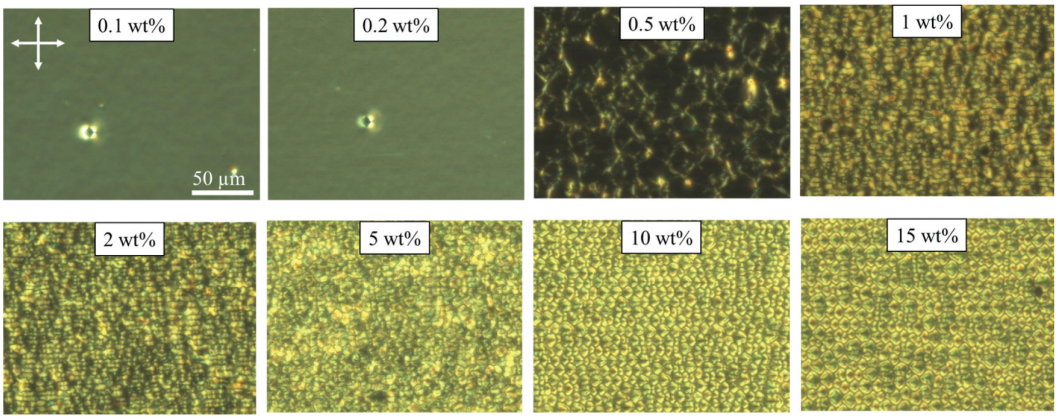


Figure 9. (Colour online) POM images of samples, between crossed polarisers (white cross), from series 2 (monomer concentration variation) after polymerisation, 25°C, nematic phase (no field applied).

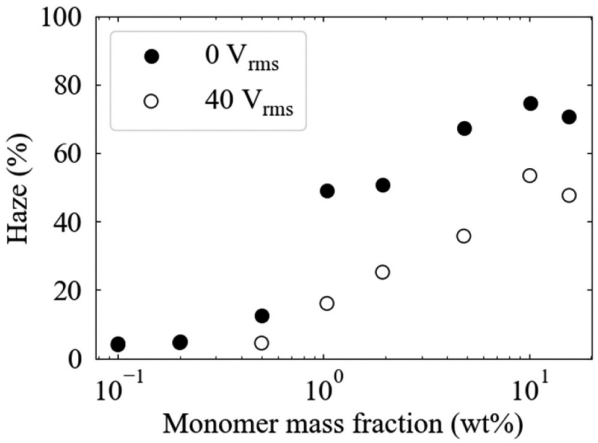


Figure 10. Dependence on the monomer concentration of the haze in the off-state (0 V) and the on-state (40 V).

A first possible explanation for this behaviour is based on the sample textures. As the monomer concentration increases, focal conic domains are better retained in the nematic phase and therefore better scatter light, hence the haze at 0 V increases. The defects are probably better maintained because the polymer network is denser and the surface contact between the polymer fibres and the liquid crystal is improved. Then, the polymer anchoring effect increases and alignment of the liquid crystal along the field becomes more and more difficult [16,46]. Even at high voltages, there are still areas of distorted director that scatter light, which explains why the haze at 40 V increases with the monomer concentration.

A second possible explanation is based on the contrast in refractive index between the liquid crystal and the monomer. The optical indices of liquid crystal and polymer systems, taken from the literature, are shown in the supplementary information (Table SI1). Since there is a slight difference in refractive index between the liquid crystal and the polymer, then the latter could contribute to the light scattering, which would indeed increase with the amount of polymer. However, the index difference is very small, so it is neglected here.

As shown in Figure 11, the electro-optical decay time decreases with increasing monomer mass fraction above the 0.5 wt% threshold. The same trends have been observed with similar systems [3,26,47]. The typical evolution of the intensity as the field is switched off is shown in Figure SI7. Initially, the intensity decreases rapidly, following an approximately exponential law (Figure SI7, zone I). This part of the decay is qualitatively similar to the usual behaviour of a nematic cell, but is significantly faster. Indeed, the decay time depends on the characteristic lengths, ξ_n, of the excited distortion modes during the application of the field. In a cell with thickness d and strong anchoring on the boundary surfaces,

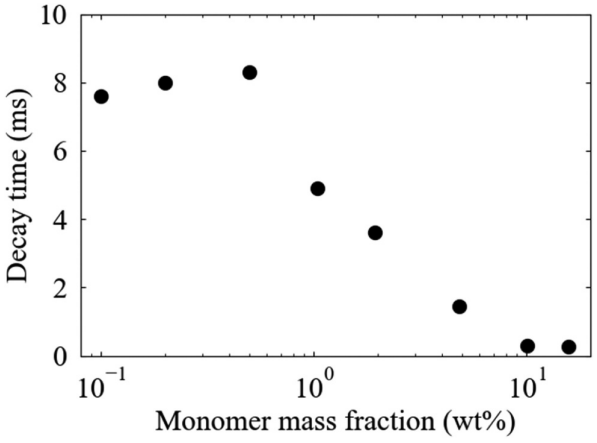


Figure 11. Decay time after a 40 V pulse versus monomer mass fraction (wt%) (series 2, monomer concentration variation).

$\xi_n = d/[\pi(2n+1)]$ with $n = 0, 1, 2, \ldots$, and the corresponding relaxation times are $\tau_n = \gamma_1 \xi_n{}^2/K$, where γ_1 is the rotational viscosity of the nematic and K is the relevant elasticity constant. Due to the fast decrease of τ_n with the mode number n, the decay curve ends in a single-exponential regime, ~ exp(-t/τ_0), with $\tau_0 = \gamma_1 d^2/(\pi^2 K)$. The much faster decay time, τ, of the polymerised cells reveals that the corresponding length ξ is much smaller, due to the anchoring of the nematic on the adjacent polymer fibres rather than on the much more distant boundaries of the cell.

After the usual approximately exponential part, the decay curve shows a plateau or a small bump, which is not present for the non-polymerised cell (Figure SI7 zone II). The low intensity and the much longer relaxation time of this signal indicate that it is related to the relaxation of the polymer fibre network on a larger scale. Indeed, due to the anchoring of the nematic on the fibres, the electrical torque is transmitted to the polymer structure and distorts it to some extent.

Here we focus only on the fast response of the nematic itself. This type of response has been theoretically analysed for polymer-stabilised cells with planar alignment and therefore with a much simpler geometry. The specificity of the decay response for a polymer-stabilised cell is due to the fact that the nematic is anchored on the neighbouring polymer fibres rather than on the boundary surfaces, i.e. the anchoring is 'distributed' throughout the bulk of the cell. Two different approximations have been proposed to describe this anchoring, either on virtual polymer surfaces stacked in the cell [48] or on the faces of a rectangular unit cell formed by the polymer fibres [26]. In both cases, the cell undergoes a Fréedericksz transition with a much larger threshold and a faster response time than in a usual nematic cell without polymer stabilisation. In our case, however, the geometry of the cell is much more complex, as the fibres and the nematic itself are not planarly aligned (without a field), but are organised in focal-conic-like structures. Throughout the cell, the local director orientation varies and is, in general, tilted at an arbitrary angle with respect to the field. Due to this tilt, there is no Fréedericksz transition in the 'unit cells', but a smooth realignment of the nematic director even at fields much weaker than the Fréedericksz threshold (Figure SI8). Moreover, the relation between the relaxation time of the 'unit cell' and the experimentally measured optical relaxation time τ_{opt} is much more complex in our case: instead of the simple relation $\tau_{opt} = \tau_0/2$ for planarly oriented cells, in our geometry τ_{opt}/τ_0 is a function of the local tilt angle of the fibres, θ_0.

To qualitatively describe the decay behaviour of our polymer-stabilised cell, we consider a small region in which the polymer fibres with radius r_0 are tilted at an angle θ_0 with respect to the applied field $\mathbf{E} \parallel \mathbf{z}$, the normal to the cell. We assume that the fibres are approximately uniformly distributed in the cell, with an average separation of $2R_0$ (see Figure 12(a)). Comparing the volumes of the polymer and nematic regions, we obtain $r_0/R_0 = \sqrt{c}$, where c is the volume fraction of the polymer. As the densities of the polymer and the liquid crystal are close to 1, the monomer mass fraction c_m is assumed to be very close to c. In the remainder of this text, these two quantities are assumed to be equal. As a 'unit cell', we consider a cylindrical region around each fibre, with $r_0 < r < R_0$. Without a field, the nematic is oriented parallel to the fibre due to its anchoring on the fibre surface (for simplicity, we assume that the anchoring is extremely strong). Under field, the nematic director rotates at some angle $\delta = \delta(r)$. The boundary conditions for $\delta(r)$ are $\delta(r_0) = 0$ and $d\delta/dr = 0$ at $r = R_0$ (see Figure 12(b)). Therefore, $\delta(r)$ can be developed in Fourier series with

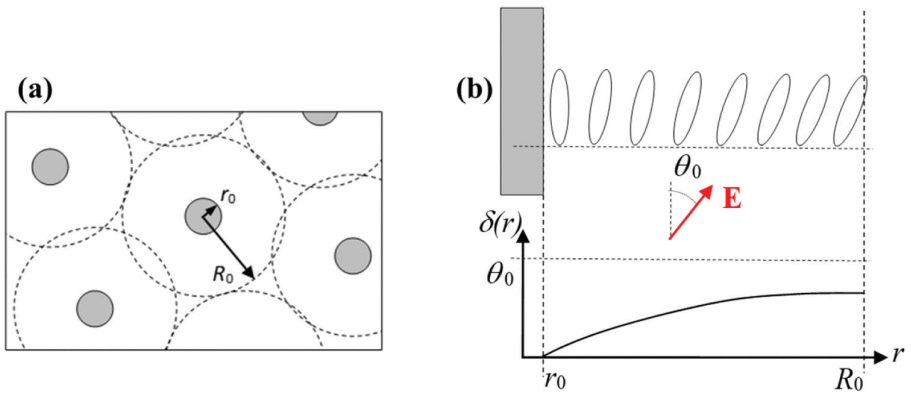


Figure 12. (Colour online) (a) The polymer fibres are modelled as cylinders of radius r_0 separated by $2R_0$. (b) Boundary conditions of the angle δ.

generic term $\sin(\frac{2m+1}{2}\frac{\pi r}{R_0})$, $m = 0,1,2, \ldots$ The relaxation time of the m-th term is given by $\tau_m = \gamma_1 {\xi_m}^2/K$, where $\xi_m = 2R_0/[\pi(2m+1)]$ is the characteristic length of the corresponding relaxation mode. Similar to the case of the planar cell, the last part of the decay function relaxes as $\exp(-t/\tau_0)$, where $\tau_0 = 4\gamma_1 {R_0}^2/(\pi^2 K) = 4\gamma_1 {r_0}^2/(\pi^2\, c\, K)$ is the characteristic time of the slowest relaxation mode. As τ_0 is independent of the orientation of the 'unit cell', it will also be the decay time of the polymer-stabilised cell after averaging over all the fibre orientations. The corresponding optical relaxation time will be of the same order of magnitude, $\tau_{opt} = \tau_0/a$, where $1 < a < 2$ is a numerical coefficient depending on the average tilt of the fibres in the cell.

Figure 11 shows the decay times measured in cells with the same thickness, d = 8 µm, and different concentrations c, of polymer fibres. Up to about $c = 0.5$ wt%, the decay time remains the same as in the absence of polymer. At higher polymer content the decay time decreases rapidly, following approximately a c^{-1} law (see the fit in Figure 13). A comparison of this behaviour with our theoretical estimate of τ_0 indicates that the radius of the polymer fibres, r_0, is approximately independent of the concentration. The data τ_{opt} vs 1/c can be fitted with a linear function and the slope found is 4.5 10^{-5} s. Thanks to the expression $\tau_{opt} = 4\gamma_1 {r_0}^2/(\pi^2 cKa)$, we calculated the theoretical slope using standard values ($\gamma_1 = 0.1$ Pa.s [49], $r_0 = 50$ nm, K = 5 pN [50,51], a = 1) and found 2.0 10^{-5} s, which is of the same order of magnitude.

This analysis confirms previous literature reports that the decrease in decay time with increasing monomer mass fraction can be explained by a gradual compaction of the polymer network [16,52] and that if the polymer strand diameter remains constant [45,53], then the number of strands increases and thus the characteristic mesh size decreases.

AFM analyses were done to better support this explanation.

As shown in Figure 14, the diameter of the fibres does not change significantly with increasing monomer concentration, but there are many more fibres in the 5 wt% monomer sample than in the 2 wt% monomer sample. This effect was confirmed by SEM analyses of the same samples (Figure SI9). The effect of the monomer concentration on the morphology of the network has been studied extensively. When the diameter of the fibres was measured by fitting electro-optical curves, it was found that the diameter of the fibres decreased as the monomer concentration increased [45,54]. However, direct images of the polymer network obtained by SEM showed that the diameter of the fibres was independent of the monomer concentration [14,16,45]. Our results are consistent with this literature.

The polymer network also becomes denser with increasing monomer concentration, but the shape of the focal conic domains is still well defined. This supports our hypothesis mentioned above in the discussion of haze measurements that as the monomer concentration increases, the contact area between the liquid crystal and the fibres increases, making it more difficult to align the liquid crystal.

To conclude this section, the monomer concentration that gives the best compromise between a sufficiently scattering off-state and a sufficiently clear on-state is around 1–2 wt%.

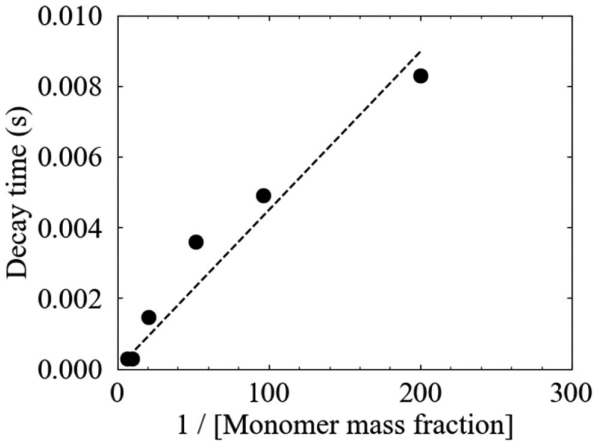


Figure 13. Approximation of τ_{opt} vs $1/c_m$ by a linear fit (c_m is the monomer mass fraction). Since the densities of the liquid crystal and the polymer are close to 1, the monomer mass fraction was used for the monomer volume fraction.

Influence of the photoinitiator concentration

Finally, the effect of the photoinitiator concentration was studied, keeping the monomer concentration at 2 wt% and the UV power at 16.5 mW/cm^2. As little variation was observed over a wide range of photoinitiator concentrations (0.1–50 wt% relative to the monomer mass), a control sample without any photoinitiator was also prepared. The evolution of the SmA-N transition temperature shows that the polymerisation is complete for each sample (Figure SI10). The textures of the samples at room temperature (in the nematic phase) after polymerisation are shown in Figure 15.

Polymerisation proceeds even with small amounts of photoinitiator (0.1 wt%) and no differences in texture are observed as the concentration is increased. More surprisingly, polymerisation appears to proceed even in the absence of photoinitiator. Control tests were

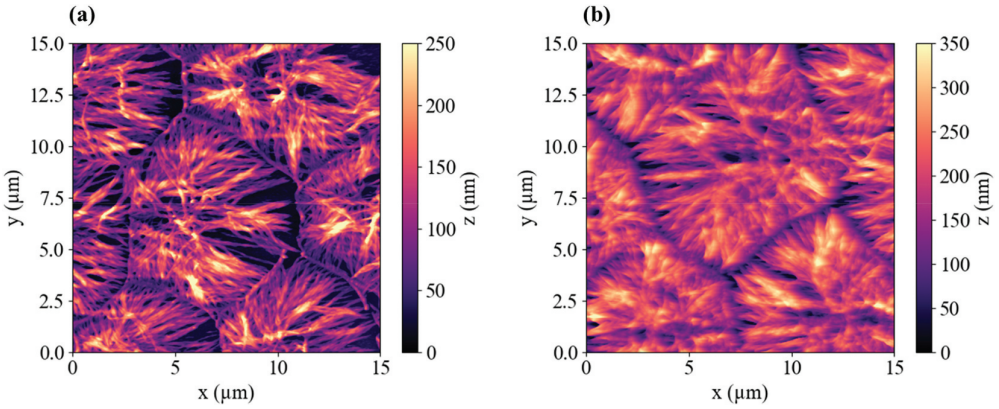


Figure 14. (Colour online) AFM height profiles of washed polymerised coatings. The monomer mass fraction is 2 wt% in (a) and 5 wt% in (b). In both cases, the reactive mixtures contained 2 wt% of photoinitiator relative to the monomer mass and the applied UV light intensity was 16.5 mW/cm^2.

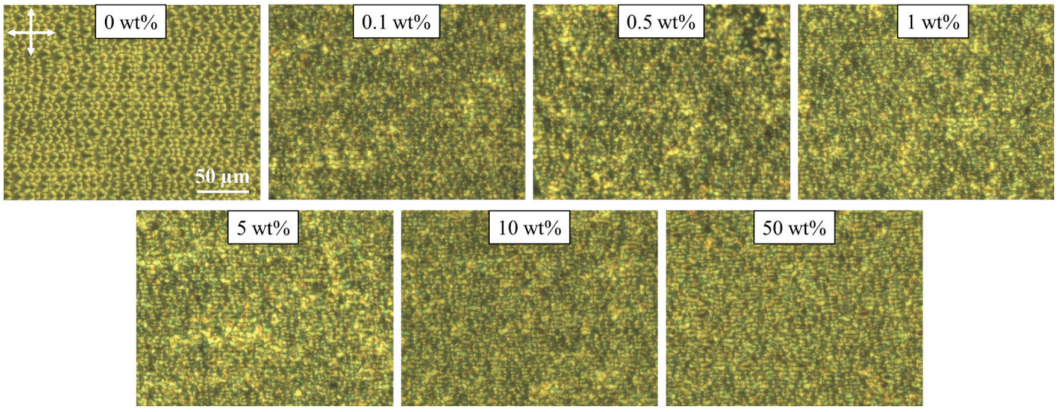


Figure 15. (Colour online) POM images of samples, between crossed polarisers (white cross), from series 3 (photoinitiator concentration variation) after polymerisation, 25°C, nematic phase (no field applied).

carried out with another batch of ST03021 and 8CB (same company but different batch numbers), with the same result, ruling out any extrinsic contamination of the chemicals used.

Haze measurements were carried out in the on- and off-states (Figure 16). In both cases, no effect of photoinitiator concentration was noticed, suggesting that the polymer network is not affected by an increase in the photoinitiator concentration. The same conclusions were drawn from a study of the decay times (Figure 17).

Polymerised coatings were also prepared to study the morphology of the polymer network as a function of the photoinitiator concentration (Figure 18). No significant differences were observed between the three samples (0 wt%, 2 wt%, and 50 wt% photoinitiator).

The effect of photoinitiator concentration on the electro-optical properties of PSLC and the morphology of the polymer networks has not been well described in the literature. Dierking [2] reported no effect of the photoinitiator concentration on the electro-optical properties of PSLC and Li et al. [55] only observed a slight decrease in the distance between polymer walls with increasing photoinitiator concentration, but this behaviour may depend on the chemical nature of the monomer.

Since polymerisation seems to proceed in exactly the same way in the absence of a photoinitiator, we assumed that there is an intrinsic impurity in the liquid crystal (for both 8CB and 5CB), as a synthesis by-product that could act as a photoinitiator. Indeed, control experiments (see Suppl. Info. Section 13 for details) showed that the polymerisation occurs in the absence of photoinitiator in 5CB, but not in toluene. To identify the impurity that could act as a photoinitiator, 5CB and 8CB were analysed by LC-MS. Both products were of very high purity rate (5CB: 99.9% and 8CB: 99.0%).

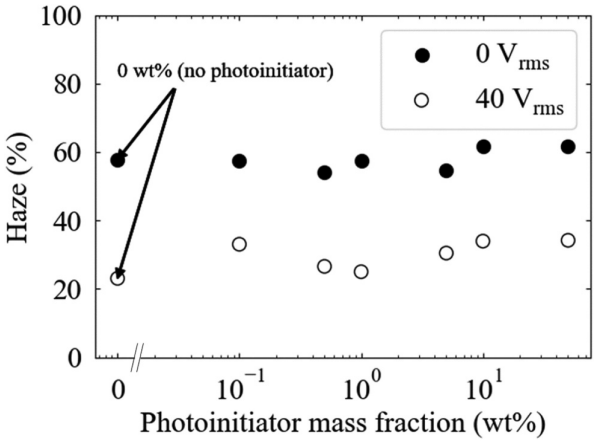


Figure 16. Haze in the off-state (0 V) and the on-state (40 V) versus the photoinitiator mass fraction.

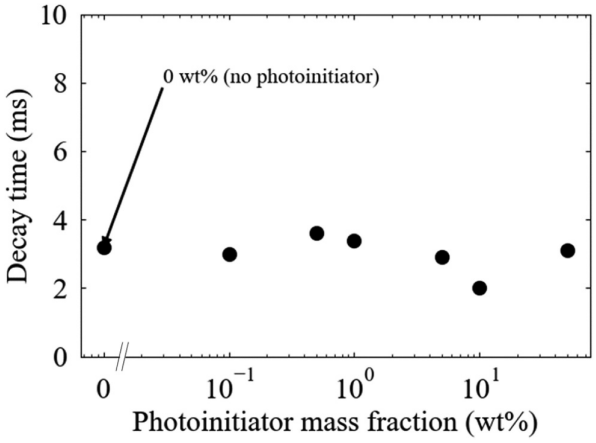


Figure 17. Decay time after a 40 V pulse versus photoinitiator mass fraction (wt%) (series 3, photoinitiator concentration variation).

Nevertheless, the presence of 4-n-octanoylbiphenyl (chemical formula in Figure 19) in 8CB was clearly identified. The details of the analysis are given in SI, part 14. The presence of this molecule in 8CB can be explained by the fact that it may be a by-product of 8CB. An example of 8CB synthesis route and a discussion about the formation of 4-n-octanoylbiphenyl are presented in Figure SI14. Moreover, this molecule is a conjugated ketone and so its formula is very close to type I photoinitiators [56]. Our interpretation of these observations is therefore that the photopolymerisation is initiated by the UV-dissociation of 4-n-octanoylbiphenyl, so that the addition of a photoinitiator (DMPA) may not be necessary. This hypothesis was checked by carrying out photopolymerisation in toluene in the absence of photoinitiator (DMPA) and liquid crystal (8CB and 5CB) but in the presence of 4-n-octanoylbiphenyl (see Figure SI15). We have shown that polymerisation could indeed be initiated by 4-n-octanoylbiphenyl. To our knowledge, this is the first indication that the initiation of photopolymerisation of PSLC systems may be due to an impurity, which obviously requires more detailed studies. Dispensing with the addition of a photoinitiator in the preparation of PSLCs could help to improve their electro-optical properties because some photoinitiators generate ionic impurities when exposed to UV light [57].

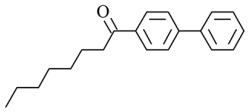


Figure 19. Chemical formula of the impurity, 4-n-octanoylbiphenyl, detected in 8CB.

Conclusions

The kinetics of the polymerisation reaction has been studied by Raman spectroscopy under conditions as close as possible to those of our samples. The polymerisation reaction is probably a first-order reaction and it

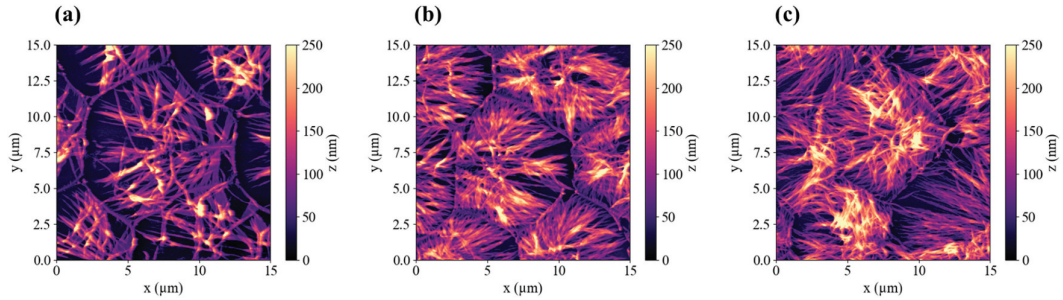


Figure 18. (Colour online) AFM height profiles of washed polymerised coatings. The photoinitiator mass fraction relative to the monomer mass is 0 wt% in (a), 2 wt% in (b), and 50 wt% in (c). In both cases, the reactive mixtures contained 2 wt% monomer and the applied UV light intensity was 16.5 mW/cm^2.

can be considered complete after 10 minutes of UV exposure.

In the range that we explored, the influence of UV light intensity on the electro-optical properties is very weak but still measurable: as the UV light intensity increases, the haze at 40 V_{rms} increases, the decay time decreases, and the liquid crystal becomes more difficult to align by the electric field. AFM images of the polymer suggest that this is probably because the network is more branched, increasing the contact area between the liquid crystal and the fibres. This could be due to the generation of more radicals in a short time during the initiation step of the polymerisation, but a more detailed study is still needed to prove this point.

The monomer concentration plays a crucial role in the electro-optical properties of the device. The monomer concentration must be between 1 wt% and 5 wt% to retain the defects without exceeding the solubility limit. As the monomer concentration increases, the haze increases in both the on- and off-states. Moreover, AFM images showed that the polymer network becomes denser, although the fibre diameter does not change. The contact area between the polymer fibres and the liquid crystal increases with increasing monomer concentration, and the liquid crystal becomes more difficult to align and scatters more light. In addition, the decay time decreases as the monomer concentration increases and we propose that these two quantities are simply related by $\tau_0 = 4\gamma_1 r_0^2/(\pi^2 cK)$. The fit of the decay times with this formula confirmed the order of magnitude of the fibre diameter found by AFM.

The influence of the photoinitiator concentration on the electro-optical properties was also investigated, but no effect was found. Surprisingly, the polymerisation worked even without photoinitiator in 8CB, which is a liquid crystal commonly used for PSLC. We tentatively explained this observation by the presence of an impurity in the liquid crystal that could generate radicals and initiate the reaction, but further work is needed to confirm this hypothesis.

From another point of view, this work provided a unique opportunity to visualise the director field in focal conic domains thanks to AFM images of the polymer network. This could help to better understand the structure of these topological defects, which are not only at the basis of this smart window application, but are also ubiquitous in smectic phases.

Acknowledgments

We would like to thank Emmanuel Garre for his invaluable help with the experimental work and his many suggestions on sample preparation and characterisation. We thank Hanane Belghit for discussions on photoinitiators and LC-HRMS experiments, Anaïs Verron for SEM experiments, Bertrand Heurtefeu and Stéphane Lohou for discussions on polymer chemistry, Cécile Ozanam, Iryna Gozhyk and Laurent Maillaud for discussions on optical measurements, Axel Fouques for discussions on material characterisation, and Olivier Delrieu for measurements of the intensity of UV-lamps. This work was funded by a joint Ph.D. grant from Agence Nationale Recherche et Technologie and Saint-Gobain Research Paris. The authors thank the French Agence Nationale de la Recherche (grant number ANR-23-CE24-0006-03, project DISPLAY) for financial support.

F.M., I.D., C.M. and P.D. designed the project, I.D., C.M. and P.D. supervised it, and C.N.M. performed the experiments and analysed the data which was interpreted by all the authors. C.N.M. prepared the figures and wrote the initial draft of the manuscript which was edited and reviewed by all the authors.

Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the author(s).

Funding

The work was supported by the Association Nationale Recherche Technologie (ANRT), Saint-Gobain Research Paris and the Agence Nationale de la Recherche (ANR, grand number: ANR-23-CE24-0006-03, project DISPLAY).

References

[1] Drzaic PS. Polymer dispersed nematic liquid crystal for large area displays and light valves. J Appl Phys. 1986;60(6):2142–2148. doi: 10.1063/1.337167

[2] Dierking I. Polymer network–stabilized liquid crystals. Adv Mater. 2000;12(3):167–181. doi: 10.1002/(SICI)1521-4095(200002)12:3<167:AID-ADMA167>3.0.CO;2-I

[3] Hikmet RAM. Electrically induced light scattering from anisotropic Gels. J Appl Phys. 1990;68(9):4406–4412. doi: 10.1063/1.346190

[4] Crawford GP, Zumer S. Liquid crystals in complex geometries: formed by polymer and porous networks. London: CRC Press; 1996.

[5] Dierking I. Polymer-modified liquid crystals. Croydon (UK): Royal Society of Chemistry; 2019.

[6] Yang D-K, Chien L-C, Doane JW. Cholesteric liquid crystal/polymer dispersion for haze-free light shutters. Appl Phys Lett. 1992;60(25):3102–3104. doi: 10.1063/1.106765

[7] Hikmet RAM, Kemperman H. Electrically switchable mirrors and optical components made from liquid-crystal gels. Nature. 1998;392(6675):476–479. doi: 10.1038/33110

[8] Hu X, Zeng W, Yang W, et al. Effective electrically tunable infrared reflectors based on polymer stabilised cholesteric liquid crystals. Liquid Cryst. 2018;46(2):185–192. doi: 10.1080/02678292.2018.1483038

[9] Lee SN, Chien L-C, Sprunt S. Polymer-stabilized diffraction gratings from cholesteric liquid crystals. Symp

Dig of Tech Papers. 1998;29(1):834–837. doi: 10.1889/1.1833893
[10] Lu Y, Du F, Lin Y-H, et al. Variable optical attenuator based on polymer stabilized twisted nematic liquid crystal. Opt Express, OE. 2004;12(7):1221–1227. doi: 10.1364/OPEX.12.001221
[11] Wu J-B, Wu S-B, Cao H-M, et al. Electrically tunable microlens array enabled by polymer-stabilized smectic hierarchical architectures. Adv Optical Mater. 2022;10(20):2201015. doi: 10.1002/adom.202201015
[12] Sasaki Y, Ueda M, Le KV, et al. Polymer-stabilized micropixelated liquid crystals with tunable optical properties fabricated by double templating. Adv Mater. 2017;29(37):1703054. doi: 10.1002/adma.201703054
[13] Kim J-H, Huh J-W, Oh S-W, et al. Bistable switching between homeotropic and focal-conic states in an ion-doped chiral nematic liquid crystal cell. Opt Express, OE. 2017;25(23):29180–29188. doi: 10.1364/OE.25.029180
[14] Li X, Guo Y, Huai H, et al. The effect of monomer and chiral dopant content on reverse-mode polymer stabilized cholesteric liquid crystal display. J Mol Liq. 2020;309:113112. doi: 10.1016/j.molliq.2020.113112
[15] Pan G, Cao Y, Guo R, et al. Effects of the preparing condition of a polymer-stabilised liquid crystal with a smectic-a–chiral nematic phase transition on its properties. Liquid Cryst. 2009;36(2):165–172. doi: 10.1080/02678290902752132
[16] Hu X, Zhang X, Yang W, et al. Stable and scalable smart window based on polymer stabilized liquid crystals. J Of Appl Polym Sci. 2020;137(30):48917. doi: 10.1002/app.48917
[17] Boniello G, Vilchez V, Garre E, et al. Making smectic defect patterns electrically reversible and dynamically tunable using in situ polymer-templated nematic liquid crystals. Macromol Rapid Commun. 2021;42(11):2100087. doi: 10.1002/marc.202100087
[18] Rajaram CV, Hudson SD, Chien LC. Effect of polymerization temperature on the morphology and electrooptic properties of polymer-stabilized liquid crystals. Chem Mater. 1996;8(10):2451–2460. doi: 10.1021/cm9505207
[19] Guymon CA, Hoggan EN, Clark NA, et al. Effects of monomer structure on their organization and polymerization in a smectic liquid crystal. Science. 1997;275(5296):57–59. doi: 10.1126/science.275.5296.57
[20] Kyongok Kang LCC, Sprunt S. Polymer-stabilized cholesteric liquid crystal microgratings: a comparison of polymer network formation and electro-optic properties for mesogenic and non-mesogenic monomers. Liquid Cryst. 2002;29(1):9–18. doi: 10.1080/02678290110093732
[21] Gu DF, Jamieson AM, Chien LC. Dynamic light scattering study of polymer-stabilized liquid crystal monodomain. Mol Cryst Liquid Cryst Sci Technol Sect A Mol Cryst Liquid Cryst. 1996;287(1):295–304. doi: 10.1080/10587259608038766
[22] Jákli A, Bata L, Fodor-Csorba K, et al. Structure of polymer networks dispersed in liquid crystals: small angle neutron scattering study. Liquid Cryst. 1994;17(2):227–234. doi: 10.1080/02678299408036562
[23] Jakli A, Kim DR, Chien L-C, et al. Effect of a polymer network on the alignment and the rotational viscosity of a nematic liquid crystal. J Appl Phys. 1992;72(7):3161–3164. doi: 10.1063/1.351478
[24] Fung YK, Borstnik A, Zumer S, et al. Pretransitional nematic ordering in liquid crystals with dispersed polymer networks. Phys Rev E. 1997;55(2):1637–1645. doi: 10.1103/PhysRevE.55.1637
[25] Kraig RE, Taylor PL, Ma R, et al. Nematic order in polymer-stabilized liquid crystals. Phys Rev E. 1998;58(4):4594–4597. doi: 10.1103/PhysRevE.58.4594
[26] Kossyrev PA, Qi J, Priezjev NV, et al. Virtual surfaces, director domains, and the fréedericksz transition in polymer-stabilized nematic liquid crystals. Appl Phys Lett. 2002;81(16):2986–2988. doi: 10.1063/1.1515136
[27] Yang D-K, Cui Y, Nemati H, et al. Modeling aligning effect of polymer network in polymer stabilized nematic liquid crystals. J Appl Phys. 2013;114(24). doi: 10.1063/1.4856295
[28] Broer D, Crawford GP, Zumer S. Cross-linked liquid crystalline systems: from rigid polymer networks to elastomers. Boca Raton: CRC Press; 2011.
[29] Mondiot F. Dispositif Electrocommandable a Diffusion Variable Par Cristaux Liquides et Son Procede. FR3086771A1. 2020 Apr 3.
[30] Meyer C, Jonckheere B, Penaud C. The construction of the Dupin cyclides in a smectic a polygonal texture. J Mater. 8105;2014:e145375. doi: 10.1155/2014/145375
[31] Zappone B, Meyer C, Bruno L, et al. Periodic lattices of frustrated focal conic defect domains in smectic liquid crystal films. Soft Matter. 2012;8(16):4318–4326. doi: 10.1039/C2SM07207F
[32] Gim M-J, Beller DA, Yoon DK. Morphogenesis of liquid crystal topological defects during the nematic-smectic a phase transition. Nat Commun. 2017;8(1):1–9. doi: 10.1038/ncomms15453
[33] Rajaram CV, Hudson SD, Chien LC. Morphology of polymer-stabilized liquid crystals. Chem Mater. 6743;7(12):2300–2308. doi: 10.1021/cm00060a018
[34] Dierking I, Lowe AC, Kosbar LL, et al. Polymer network structure and electro-optic performance of polymer stabilized cholesteric textures II. The effect of UV curing conditions. Liquid Cryst. 1607;24(3):397–406. doi: 10.1080/026782998207217
[35] Anseth KS, Wang CM, Bowman CN. Reaction behaviour and kinetic constants for photopolymerizations of multi(Meth)Acrylate monomers. Polymer. 4123;35(15):3243–3250. doi: 10.1016/0032-3861(94)90129-5
[36] Colthup NB, Daly LH, Wiberley SE. *Introduction to infrared and raman spectroscopy*. London: Elsevier; 1990.
[37] McCormick DT, Chavers R, Guymon CA. Investigation of polymer nanostructure evolution during the formation of polymer/smectic liquid crystal composites. Macromolecules. 4057;34(20):6929–6935. doi: 10.1021/ma010571r
[38] Guymon CA, Bowman CN. Polymerization behavior and kinetics during the formation of polymer-stabilized ferroelectric liquid crystals. Macromolecules. 1997;30(6):1594–1600. doi: 10.1021/ma9616773
[39] Courtecuisse F, Karasu F, Allonas X, et al. Confocal raman microscopy study of several factors known to influence the oxygen inhibition of acrylate

photopolymerization under LED. Prog In Org Coat. 8306;92:1–7. doi: 10.1016/j.porgcoat.2015.11.020
[40] Scherzer T, Decker U. Kinetic investigations on the UV-induced photopolymerization of a diacrylate by time-resolved ftir spectroscopy: the influence of photoinitiator concentration, light intensity and temperature. Radiat Phys Chem. 1483;55(5):615–619. doi: 10.1016/S0969-806X(99)00257-1
[41] Wall BG, Koenig JL. Studying the curing kinetics of a diacrylate by using infrared spectroscopy. Appl Spectrosc. 1997;51(10):1453–1459. doi: 10.1366/0003702971939181
[42] Oh SJ, Lee SC, Park SY. Photopolymerization and photobleaching of N-Butyl acrylate/fumed silica composites monitored by real time FTIR-ATR spectroscopy. Vib Spectrosc. 8475;42(2):273–277. doi: 10.1016/j.vibspec.2006.05.028
[43] Fung YK, Yang D-K, Ying S, et al. Polymer networks formed in liquid crystals. Liquid Cryst. 5076;19(6):797–801. doi: 10.1080/02678299508031102
[44] Panov VP, Song J-K, Mehl GH, et al. The beauty of twist-bend nematic phase: Fast switching domains, first order fréedericksz transition and a hierarchy of structures. Crystals. 1802;11(6):621. doi: 10.3390/cryst11060621
[45] Ma R-Q, Yang D-K. Freedericksz transition in polymer-stabilized nematic liquid crystals. Phys Rev E. 1580;61(2):1567–1573. doi: 10.1103/PhysRevE.61.1567
[46] Dessaud N, Raynes P, Bonnett P. Dielectric behavior of polymer-stabilized-liquid-crystal cells made from hosts with different ultraviolet absorptions. J Appl Phys. 2004;96(8):4366–4371. doi: 10.1063/1.1790589
[47] Baek J-I, Kim K-H, Kim JC, et al. Fast switching of vertical alignment liquid crystal cells with liquid crystalline polymer networks. Jpn J Appl Phys. 2140;48(5R):056507. doi: 10.1143/JJAP.48.056507
[48] Hikmet RAM, Boots HMJ. Domain structure and switching behavior of anisotropic gels. Phys Rev E. 1995;51(6):5824–5831. doi: 10.1103/PhysRevE.51.5824
[49] Ilk Capar M, Cebe E. Rotational viscosity in liquid crystals: a molecular dynamics study. Chem Phys Lett. 3615;407(4):454–459. doi: 10.1016/j.cplett.2005.03.125
[50] Cui M, Kelly JR. Temperature dependence of visco-elastic properties of 5CB. Mol Cryst Liquid Cryst Sci Technol Sect A Mol Cryst Liquid Cryst. 4263;331(1):49–57. doi: 10.1080/10587259908047499
[51] Chatopadhayay P, Roy SK. Splay and bend elastic constants in 7CB and 8CB. Mol Cryst Liquid Cryst Sci Technol Sect A Mol Cryst Liquid Cryst. 1994;257(1):89–98. doi: 10.1080/10587259408033766
[52] Sun J, Wang H, Wang L, et al. Preparation and thermo-optical characteristics of a smart polymer-stabilized liquid crystal thin film based on smectic a–chiral nematic phase transition. Smart Mater Struct. 3681;23(12):125038. doi: 10.1088/0964-1726/23/12/125038
[53] Dierking I, Kosbar LL, Afzali-Ardakani A, et al. Two-stage switching behavior of polymer stabilized cholesteric textures. J Appl Phys. 1997;81(7):3007–3014. doi: 10.1063/1.364335
[54] Sergan V, Sergan T, Dozov I, et al. Orientational order induced by a polymer network in the isotropic phase of liquid crystal. Phys Rev E. 2020;101(5):052705. doi: 10.1103/PhysRevE.101.052705
[55] Li L, Catanescu CO, Chien L-C. Dynamics of phase separation and morphology of polymer stabilized liquid crystals. In: *Emerging liquid crystal technologies III*. Vol. 6911. Bellingham (WA): SPIE; 2008. p. 133–140.
[56] Green WA. Industrial photoinitiators: a technical guide. Boca Raton: CRC Press; 2010.
[57] Lee KM, Tondiglia VP, Godman NP, et al. Blue-shifting tuning of the selective reflection of polymer stabilized cholesteric liquid crystals. Soft Matter. 2017;13(35):5842–5848. doi: 10.1039/C7SM01190C

Soft Matter

PAPER

View Article Online
View Journal

Check for updates

Cite this: DOI: 10.1039/d4sm00270a

Polymerisation of twist-bend nematic textures for electro-optical applications†

Camille N. Mahyaoui, *[abc] Patrick Davidson, [b] Claire Meyer [c] and Ivan Dozov [b]

Polymer-stabilised liquid crystals (PSLCs) have recently been used to maintain the focal conic domains (FCDs) typical of the smectic A phase in the nematic phase for smart window applications. The newly discovered twist-bend nematic phase of bent-shaped dimers also exhibits FCDs due to its pseudo-layered structure. The variety of topological defects in the N_{TB} phase is arguably even greater than in the smectic A phase, but the N_{TB} phase is often metastable and usually crystallises at room temperature, which hinders its use in electro-optical applications. Here we show how different textures (FCDs, rope-like texture, double helices) of the N_{TB} phase can be polymerised and then maintained in the nematic phase, at room temperature. This allows us to combine in PSLCs the optical properties of these defects, the thermal stability of the nematic phase and its reversible response to an electric field. We also show that the polymerised FCDs of the N_{TB} phase could be used in smart glass applications and that the polymerised rope-like texture could be of interest for optical modulators and beam steering. In addition, the polymerisation of double helices could help to better understand their formation and structure in the N_{TB} phase. More fundamentally, our work shows that despite the lack of density modulation, the textures of the N_{TB} phase, thanks to its periodic character, can be exploited in the same way as those of the smectic A phase.

Received 29th February 2024,
Accepted 29th April 2024

DOI: 10.1039/d4sm00270a

rsc.li/soft-matter-journal

Published on 07 May 2024. Downloaded by INIST-CNRS - (Physics) on 5/11/2024 9:07:13 AM.

Introduction

The development of ''smart'' materials whose properties can be modulated by the application of an external stimulus (electric field, UV light, temperature *etc.*) is of great industrial interest.[1,2] Such materials are used, for example, to make smart windows that change from a scattering state to a transparent state when an electric field is applied. Liquid crystals are very good candidates for this type of application, and several concepts have been proposed to achieve this property. The most mature technology, called ''polymer dispersed liquid crystal'' (PDLC)[3–5] and already on the market, consists of dispersing nematic (N) droplets in a polymer matrix.[6] Its implementation on an industrial scale is well mastered, but the transparent state is not perfectly clear since a residual haze is observed when the direction of observation is not at normal incidence. Other concepts have been proposed in the literature, some involving an electrodynamic instability,[7] others involving another type of liquid crystal – polymer composites called ''polymer stabilised liquid crystals'' (PSLCs).[8] PSLCs consist of a polymer network in which the liquid crystal is confined and have found a wide range of applications such as the stabilisation of blue phases[9] and smart windows based on nematic[10] or cholesteric phases.[11] The main differences between PDLCs and PSLCs are the amount of polymer (about 70 wt% for PDLCs *vs.* about 5 wt% for PSLCs) and the state of the polymer matrix (bulk *vs.* network).[12]

An original strategy (Fig. 1) has recently been proposed to make smart windows.[13,14] The idea is to combine the light scattering power of the focal conic domain (FCD) defects of the smectic A (SmA) phase with the reversibility of the response to an electric field typical of the nematic phase (Freedericksz transition).[15] A PSLC material is prepared by using the smectic A defects as a template for the polymer network. Then, when the sample is heated in the nematic phase, the smectic A defects (and the scattering properties) are retained by the polymer network, and the liquid crystal can easily and reversibly be aligned by the electric field, resulting in a transparent state.

From a different perspective, in the absence of polymer, the FCD defects[16,17] that occur in thin films of smectic A phases under hybrid anchoring (*i.e.* homeotropic on one side and planar on the other) have been exploited for various types of optical applications, such as lenses,[18] diffraction gratings,[19] and nanoparticles clustering arrays.[20] FCD defects directly

[a] *Laboratoire ''Surface du Verre et Interfaces'' UMR 125 Saint-Gobain, CNRS, Aubervilliers, France. E-mail: camille.mahyaoui@saint-gobain.com*
[b] *Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris Saclay, CNRS, Orsay, France*
[c] *Physique des Systèmes Complexes, Université de Picardie Jules Verne, Amiens, France*

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: https://doi.org/10.1039/d4sm00270a

Published on 07 May 2024. Downloaded by INIST-CNRS - (Physics) on 5/11/2024 9:07:13 AM.

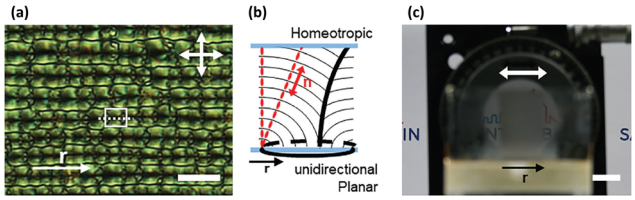


Fig. 1 (a) Image in polarised-light microscopy in transmission of EHFCDs in an 8CB sample in a 10 μm thick cell, under hybrid anchoring conditions, between crossed polarisers. The white box encloses a single EHFCD. Scale bar: 20 μm. (b) Schematic representation of the structure of an EHFCD in its median plane of symmetry (side cut along the dotted line). The thick lines represent the singular lines (ellipse and hyperbola) and the thin lines the smectic layers. The red solid ellipsoids symbolize rod-like mesogens with different orientations of the director n. (c) Photograph of the 8CB cell as observed in a light booth using a D65 illuminant. A linear polarizer (white double-headed arrow) was set between the cell and the background (cell-background distance: 16 cm) and parallel to the rubbing axis *r*. Scale bar: 1 cm. Reproduced with permission from ref. 13.

result from the layered structure of the phase because the periodicity of the layers prohibits twist and bend deformations of the director.[21] Therefore, in order to satisfy the hybrid anchoring conditions, the liquid crystal layers bend and wrap around singular lines taking the form of ellipses and confocal hyberbolas,[22] giving rise to elliptic-hyperbolic FCDs (EHFCDs). Since FCD defects occur due to the presence of a periodic structure, whatever its nature, they are observed not only in the case of a density modulation (as in smectic phases) but also in the case of an orientation modulation (as in cholesteric phases).[15]

The newly discovered twist-bend nematic (N_{TB}) phase, which is often observed with LC bent-shaped dimers, also has a periodic organisation.[23] Due to a spontaneous bend of the director field, the N_{TB} phase has a heliconical structure (Fig. 2), with doubly-degenerate chirality (*i.e.* with both left- and right-handed domains). Unlike the cholesteric phase, the period of the helical modulation of the director is quite short, about 10 nm,[24] which is not very different from the typical smectic periods (about 3 nm[15]). Therefore, we show here that the topological defects of the N_{TB} phase can be exploited to create a device that scatters light at rest and becomes transparent when submitted to an electric field, thus extending the concept of the smart window prototype (Fig. 1) described above[13] to another periodic phase, namely the N_{TB} phase.

Another advantage of the N_{TB} phase is its wide variety of textures. Indeed, FCD defects,[23] stripe patterns[25] and double helices[26] have already been reported for this phase. In smectics, the structure of double helices has been explained in terms of screw dislocations of giant Burgers vector.[22] In this model, the double helix represents disclinations of the director and the smectic layers are equally spaced on an helicoid (Fig. 3). In SmA and SmA* phases, the director coincides with the optic axis so that its singularities should be readily observable using a polarising microscope. Previous studies of the optical properties of the rope and stripe textures have shown that they could be of great interest for electro-optic modulators and beam steering applications.[27] We also report here how, by polymerising the N_{TB} phase, we have been able to make these optical properties electrically tunable.

Materials and methods

Liquid crystal formulation

The liquid crystal with a twist-bend nematic phase chosen for this study is the classical compound CB7CB (4′,4″-(heptane-1,7-diyl)dibiphenyl-4-carbonitrile, Fig. 4a). It was supplied by Synthon Chemicals (ST06137, CAS number: 149430-73-9) and purified by recrystallisation in methanol. To lower the temperature of the N/N_{TB} phase transition, CB7CB was mixed with 8CB (4-octyl-4′-cyanobiphenyl, CAS number: 52709-84-9, Fig. 4b).[28] 8CB was supplied by Tokyo Chemical Industry. The mesogenic monomer 1,4-bis-[4-(3-acryloyloxypropyloxy)benzoyloxy]-2-methylbenzene (ST-03021, Synthon Chemicals, Fig. 4c) and the photoinitiator 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (DMPA, Tokyo Chemical Industry, Fig. 4d) were added to the liquid crystal mixture to polymerise the system. Toluene was added to homogenise the mixture (liquid crystal/toluene mass ratio ≈1 : 1) and then evaporated at 60 °C within 3 hours. The phase transition temperatures of these compounds and their mixtures are given in Table 1.

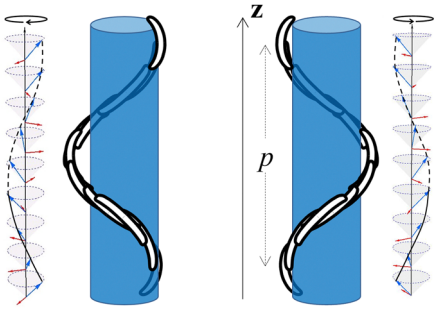


Fig. 2 Heliconical structure of the N_{TB} phase. The director of the bent-shaped molecules is on average parallel to their long axis (blue arrow). It rotates equally clock-wise or counter clock-wise and follows a conical helix with pitch p.

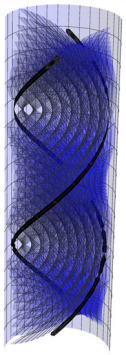


Fig. 3 Schematic representation of the N_{TB} pseudo-layers in double helices. The layers are equidistantly nested onto a ruled helicoid. The thick black lines represent the singular lines.

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2024

Published on 07 May 2024. Downloaded by INIST-CNRS - (Physics) on 5/11/2024 9:07:13 AM.

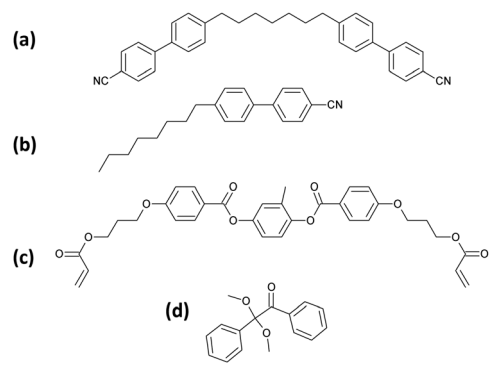


Fig. 4 Compounds used in this study: (a) CB7CB, (b) 8CB, (c) ST03021, (d) DMPA.

Sample preparation

Electro-optical cells (EHC KSRO-10/B111P6NSS05, KSRP-03/B111P6NSS05, KSRT-05/D611P6NSS05) were filled with the mixtures described above, in the isotropic phase at 90 °C. Three types of samples were prepared (Table 2). Specifications of chemical composition, cell thickness, anchoring, thermal treatment, and polymerisation conditions are given in Table 2. The samples were cooled down using a hot stage (hotstage LTS 420E, Linkam) and polymerised using a UV lamp (Omnicure LX180, Lumen dynamics). The light power was set to 50 mW and the light source positioned at 11 cm from the sample.

Sample characterisation

Texture observation. Textures were observed with a polarised-light optical microscope (POM, Nikon Eclipse LV100N POL, Japan), between crossed polarisers, with a 20× objective (Nikon, 20×, NA: 0.40, WD 19 mm). Images were taken using a CCD camera (Microvision CCD-2Mc). The period of the defect lattice was measured by Fourier transform of these images with a python program.

Phase transition temperatures. The phase transition temperatures of pure compounds and their mixtures without monomer were measured by differential scanning calorimetry (DSC Discovery, TA Instruments). A 2 °C min^{-1} rate was applied during the DSC cycle and the average of the start and end values of each peak was taken as the phase transition temperature.

The phase transition temperatures of mixtures containing monomers were measured directly in the cells under the microscope on cooling at 1 °C min^{-1}. For this purpose, images of the samples between crossed polarisers were taken every 0.1 °C. The intensity of each image was calculated by summing the values of all the pixels. The temperatures of the maximum transmitted intensity variations were taken as the phase transition temperatures.

Electric-field response. Electric fields were applied using a programmable AC power supply (ITECH IT-M7700, MB Electronique). A sinusoidal AC voltage (f = 1 kHz) of variable amplitude was applied to the samples.

The evolution of the microscopy images with applied voltage was characterised by calculating the intensity of the images, as described in the previous paragraph.

Response times were measured using a previously described setup[29] under a polarising microscope (Leitz Ortholux) equipped with a photomultiplier tube (PMT). A small load resistor (1 kΩ) was chosen for the PMT anode to achieve sub-microsecond response time of the setup. The voltage drop across the load resistor was measured using a digital oscilloscope (DSO-X 2004A, Keysight).

Optical properties. The scattering power of the samples was characterised by photographing them with a grid (period 1 mm) in the background, at 21 cm behind the samples. A polariser was placed between the sample and the grid. The images were taken with a digital camera (Canon EOS 400D, Japan, focal length 55 mm, aperture F/36, exposure time 0.8 s, ISO-1600). The distance between the sample and the camera was 60 cm. Photographs were taken in a light booth under D65 lighting conditions, which corresponds to natural midday light in Western Europe (norm ISO 11664-2). Some photographs were taken by heating the sample above room temperature using a homemade transparent hot stage. A glass plate was coated with ITO (indium tin oxide) and an electric current was applied using a temperature controller (TC-200 from Thorlabs).

Light scattering measurements were performed with an instrument (OMS4, OPTIS) equipped with three circularly polarised lasers: red (635 nm), green (520 nm), and blue (450 nm). The detector aperture was 0.2°.

Results

Generation of different textures in the N_{TB} phase: FCDs, rope-like texture, double helices

We first discuss the very different textures observed in the N_{TB} phase and the conditions under which they occur. Under planar anchoring, the formation of FCD or rope-like textures clearly depends on the cell thickness. Large areas of rope-like texture were mostly obtained in thin cells (3 μm), although the

Table 1 Phase transition temperatures of the compounds and mixtures studied

	$T(N_{TB}–N)$ (°C)	T(N–I) (°C)
8CB	—	39.6
CB7CB	102.5	114.9
ST03021	—	126.0
CB7CB/8CB (60 : 40)	43.0	70.2
CB7CB/8CB (60 : 40) with 5 wt% ST03021 and 0.15 wt% DMPA	*After polymerisation*: 42.8	*After polymerisation*: 72.2
CB7CB/8CB (40 : 60)	13.0	54.8
CB7CB/8CB (40 : 60) with 5 wt% ST03021 and 0.15 wt% DMPA	*After polymerisation*: 13.2	*After polymerisation*: 59.4

Published on 07 May 2024. Downloaded by INIST-CNRS - (Physics) on 5/11/2024 9:07:13 AM.

Table 2 Sample characteristics

Sample type	Type 1	Type 2	Type 3
CB7CB/8CB	60 : 40	40 : 60	40 : 60
Cell thickness	10 μm	3 μm	5 μm
Anchoring	Planar	Planar antiparallel	90° twisted cell
Thermal treatment	Quenching from isotropic phase to N_{TB} phase	Cycles between 0 °C and 10 °C at 10 °C min^{-1}	Cycles between −5 °C and 11 °C at 5 °C min^{-1}
Polymerisation conditions	35 °C 10 minutes 365 nm 15 mW cm^{-2}	−10 °C 10 minutes 365 nm 15 mW cm^{-2}	−10 °C 10 minutes 365 nm 15 mW cm^{-2}
Texture	Focal conic domains	Rope-like texture	Double helices

rope-like texture was also observed in 10 μm thick cells, but only in small areas (around 100 μm × 100 μm). The fact that ropes are more likely to appear in thin cells has already been reported.[30] The period of the ropes is twice the cell thickness.[25] When the temperature is lowered through the N/N_{TB} phase transition, stripes are first observed. These stripes are thought to be due to a Helfrich-Hurault instability.[31] As the temperature is lowered further, the stripes turn into ropes, where topological defects are detected as optical singularities without an analyser (Fig. SI1, ESI†).

FCDs were only observed in thick samples (10 μm) where this texture generally competes with the rope-like texture. One way to avoid the latter and grow the former over several square millimetres is to cross the N/N_{TB} phase transition rapidly (1 °C min^{-1}). This is probably because the instability does not have enough time to grow. However, FCDs were not obtained for all CB7CB:8CB mixtures. This could be due to the variation of elastic constants or transition enthalpy with composition.[28]

Double helices were only observed in twisted cells. Depending on the sign of the twist, two orientations of DH were observed. In both cases, the axis of the DHs lies at 45° to the two rubbing axes. Interestingly, the DHs do not appear immediately upon crossing the N/N_{TB} phase transition, regardless of the temperature ramp. Temperature cycles in the N_{TB} phase were necessary to first generate disclinations oriented at 45° to the rubbing axis and then to grow the DHs from these disclinations (Fig. SI2, ESI†). Double helices have already been observed in SmA and SmA* phases[32,33] and, like FCDs, they appear to keep the layer thickness constant.[22,32] Again, this reveals a deep analogy between the SmA and N_{TB} phases.

Type 1 samples: EHFCD lattice

In POM, type 1 PSLC samples (thick cell, see Table 2) show in the N_{TB} phase a texture that looks like a lattice of FCDs (Fig. 5). These defects are approximately 5 μm in diameter (Fig. SI3, ESI†). The FCD lattice is perfectly preserved when the sample is heated to the nematic phase (58 °C) and therefore the cell strongly scatters light, as expected (Fig. 5).

To quantify the scattering power, we define the quantity $\alpha = (1 - I_{1,s}/I_{1,ref}) \times 100$, where $I_{1,s}$ is the intensity of the first harmonic of the Fourier transform of the photograph of the sample with a grid in the background and $I_{1,ref}$ is the first harmonic of the Fourier transform of the photograph of the grid without any sample. There was no significant difference in α measurements between the N_{TB} and N phases: α = 91.5% at

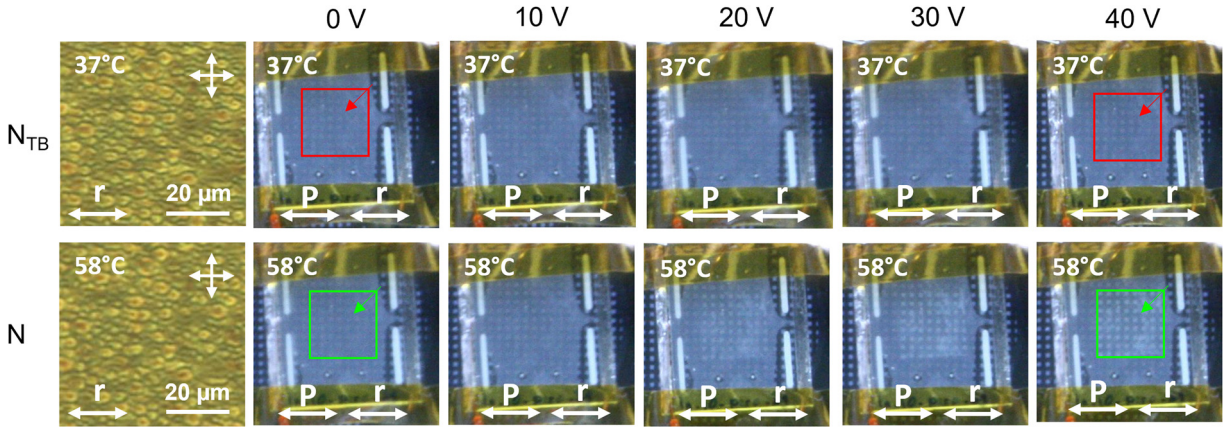


Fig. 5 Left: POM images of a type 1 sample (37 °C: N_{TB} phase, top row; 58 °C: N phase, bottom row). Right: Series of images illustrating the effect of the electric field on the scattering power of the cell. *P* represents the polariser axis and *r* represents the rubbing axis. The electric field is applied in the area enclosed by the red or green squares. In the N_{TB} phase (top row, 37 °C), no change in the scattering power is observed as the electric field increases: the grid is as blurred at 0 V as it is at 40 V (red arrows in red squares). In the N phase (bottom row, 58 °C), a decrease of the scattering power is observed as the electric field increases: the background grid is more visible at 40 V than at 0 V (green arrows in green squares). Photographs taken under the conditions described in Materials and methods.

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2024

Published on 07 May 2024. Downloaded by INIST-CNRS - (Physics) on 5/11/2024 9:07:13 AM.

37 °C and 90.5% at 58 °C. However, a strong variation of α with polariser orientation was observed in both phases (Fig. SI4, ESI†). When an electric field was applied perpendicularly to the cell plates, at 37 °C in the N_{TB} phase, the scattering power decreased slightly to 89.9% at 40 V. In contrast, when the sample was submitted to the same procedure, but at 58 °C in the N phase, the grid became visible (Fig. 5), the sample remained homogeneous, and the scattering power decreased much more: from 90.5% at 0 V to 68.6% at 40 V. (The detailed dependence of α on voltage is shown in the ESI,† in Fig. SI5.) This is probably because the N_{TB} phase, being more organized, is more difficult to align along the electric field than the N phase.

The switch-off times, 4.4 ± 0.2 ms at 35 °C (N_{TB}) and 2.0 ± 0.1 ms at 60 °C (N), are rather fast in both phases. As in the SmA phase, the reorientation under field of the helix axis in the N_{TB} phase does not occur because it would involve the formation and migration of a large density of defects.[34]

Although the scattering power in the on-state needs to be further reduced and the operating temperature lowered to room temperature, this experiment shows that the approach to designing smart windows previously developed for the SmA phase can indeed be extended to the N_{TB} phase.

Type 2 samples: rope-like texture

Polymerisation and electric-field effect. The type 2 samples, in thin cells (3 μm, see Table 2) with planar anchoring, showed large areas of rope-like texture at 10 °C (Fig. 6a). This texture is typical of the N_{TB} phase.[23] The period, 2.8 μm, of the images was measured by Fourier transform (Fig. SI6, ESI†). However, this period is actually half of the real period of the texture since dislocations with a Burger vector of 2 were systematically detected (Fig. SI7, ESI†). Moreover, a chevron-like structure in the stripes is barely visible on close inspection of the POM images, which shows that the real period is twice the value obtained by the Fourier transform.[31,35]

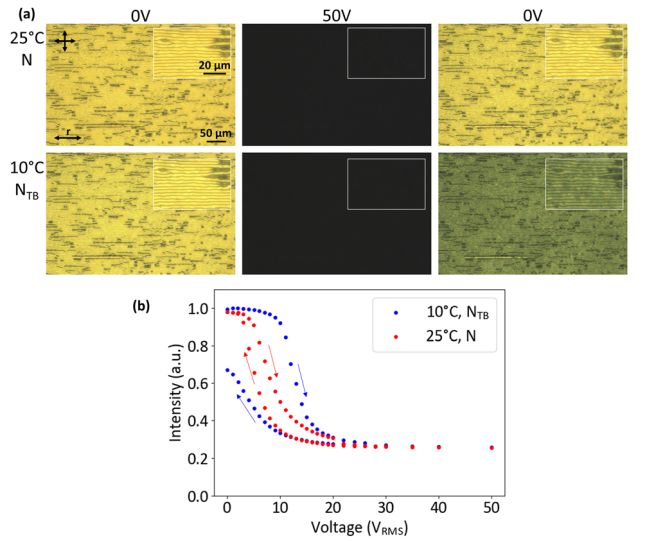


Fig. 6 (a) POM images of a type 2 sample between crossed polarisers in the N_{TB} phase (10 °C, bottom row) and in the N phase (25 °C, top row), and the effect of an electric field on the texture. In the upper left image, *r* represents the rubbing axis, which is the same for all photographs. (b) Intensity of POM images as a function of voltage.

Most importantly, the rope-like texture of the N_{TB} phase was retained in the N phase thanks to polymerisation. When an electric field was applied perpendicularly to the cell surface in the polymerized N_{TB} phase (10 °C), the director realigned along the electric field direction but it only partially relaxed to the previous state when the field was lowered (Fig. 6b). When the electric field was applied in the N phase (25 °C), the director aligned along the electric field direction, but, in contrast with the N_{TB} phase, it perfectly relaxed to the previous state. In this configuration, the electro-optical response is similar to the usual Freedericksz transition,[15] but without a sharp threshold.

(Due to the strong zenithal and azimuthal variations of the director orientations, in the absence of field, and to the director anchoring on the fine structures of the polymer network, fitting the electro-optic curve is presently out of reach.) We then choose as criterion for the threshold voltage the value of the inflexion point of the electro-optical curve: 7 V_{RMS} at 25 °C and 12 V_{RMS} at 10 °C. These threshold voltages are lower than those reported for PDLCs (17 V_{RMS}[6]), PSLCs (around 20 V_{RMS}[36]) or for polymerised focal conic domains in smectic A phases: we performed experiments showing that 90% of the on-state haze is achieved at about 20 V_{RMS}.

In fact, in both phases, the type 2 sample was almost perfectly aligned along the field at 20 V_{RMS} (Fig. 6b). Although the field alignment process was reversible in the N phase, a small hysteresis was observed. The light intensity is decreased by 75%. The contrast between the on-state and the off-state can be compared with the PDLC and PSLC literature, although authors generally directly study the scattering properties as a function of voltage: for PDLCs, the specular transmitted light increases from 0% in the off-state to 90% in the on-state,[6] for PSLCs the specular transmitted light decreases by 45% when the voltage increased[36] and for polymerised FCDs in SmA, the haze decreases from 50% to 25% when the voltage is applied. The switch-off time was 5.2 ± 0.8 ms, which is in agreement with the PSLC literature.[37] Decay times of about 1 ms were reported for PDLCs (depending on the droplet size) and about 10 ms were reported for PSLCs and polymerised FCDs.[13]

Scattering properties of the polymerised rope-like texture. When a type 2 sample, in the polymerised N phase at room temperature, was irradiated with a laser beam, up to 7 orders of light diffraction were observed (Fig. SI8, ESI†). The grating period was calculated using the formula: $a = k\lambda/\sin\theta_k$, where k is the diffraction order, λ is the wavelength of the laser beam, and θ_k is the angle between the direct and diffracted beams. The result obtained with the green laser was 5.54 ± 0.07 μm, which is in good agreement with the previous measurement on the POM image. Note that, as expected for a diffraction phenomenon, the period does not depend on the wavelength of the laser (Fig. SI8, ESI†). It is also independent of the voltage (Fig. SI9, ESI†). The diffraction efficiency is defined as $DE_i = I_i/I_0$, where I_i is the intensity of the i-th diffracted peak and I_0 is the intensity of the incident beam.[38] Because the diffraction peaks

Published on 07 May 2024. Downloaded by INIST-CNRS - (Physics) on 5/11/2024 9:07:13 AM.

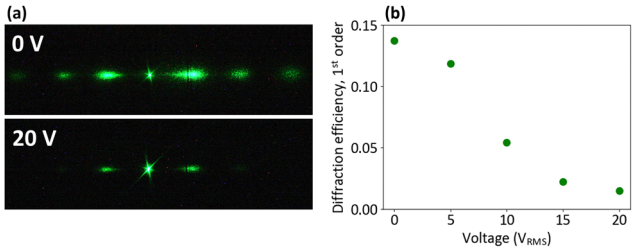


Fig. 7 (a) Photographs of the diffraction pattern at 0 V and 20 V of a green laser (520 nm) by a type 2 sample. (b) Voltage dependence of the diffraction efficiency of the first diffraction order.

are broad (*i.e.* beyond the instrumental resolution), their intensity was integrated to calculate the DE. The peak width could be due to the poor regularity of the defect lattice as a similar peak broadening was observed in the Fourier transform of the microscopy images (Fig. SI6, ESI†). DE_1 decreased by an order of magnitude (from 0.14 to 0.015) as the voltage increased from 0 V to 20 V (Fig. 7).

Type 3 samples: double helices

In the N_{TB} phase, the textures of the type 3 samples (in twisted cells, see Table 2) showed double helices (DHs) oriented at 45° to the rubbing axis (Fig. 8a). The typical distance between the DHs is 10.5 μm and the pitch of the DH helix is 11 μm (Fig. SI10, ESI†). Most importantly, when the sample was heated to the N phase (25 °C), the texture was retained, probably due to the polymer network. In both phases, when an electric field was applied perpendicularly to the cell plates, the director aligned along the electric field direction above a certain voltage: the inflexion points of the electro-optical curves (Fig. 8b) were measured at 10 V at 25 °C and 23 V at 10 °C. At 50 V, the textures were not completely dark, indicating that the director was not yet fully aligned along the field direction. The transition was reversible in the N phase, but not in the N_{TB} phase (Fig. 8b). The switch-off time was 5.8 ± 0.6 ms, a value quite similar to those of the previously described samples.

Type 3 samples also diffract light, but only a few diffraction orders were visible (Fig. SI11, ESI†).

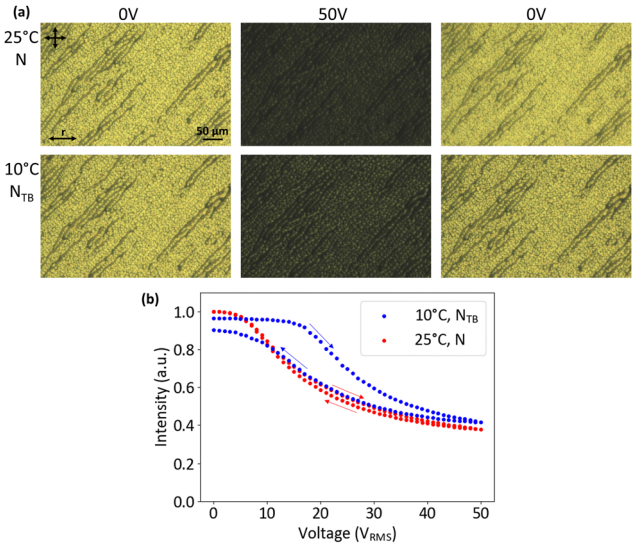


Fig. 8 (a) POM images of a type 3 sample between crossed polarisers in the N_{TB} phase (10 °C, bottom row) and the N phase (25 °C, top row), and the effect of an electric field on the texture. In the upper left image, *r* represents the rubbing axis, which is the same for all photographs. (b) Intensity of POM images as a function of voltage.

Discussion

Formulation work was required to maintain the N_{TB} defects in the nematic phase by polymerisation. If too much monomer (≥12 wt%) is added to the liquid crystal, the mixture remains inhomogeneous, even when the sample is heated in the isotropic phase or toluene is added. The cell is difficult to fill by capillary action, even when the sample is in the isotropic phase. This is probably because the solubility limit of the monomer has been exceeded. On the contrary, if the amount of monomer is too low (≤2 wt%), the N_{TB} defects are not maintained in the nematic phase, although the polymer network modifies the texture of the nematic phase (Fig. SI12, ESI†). In contrast, for SmA systems, 2 wt% of monomer is sufficient to maintain the defects. A similar threshold was also reported in the N phase.[39] Several hypotheses come to mind to explain this difference in threshold concentration between the N_{TB} and SmA phases. First, the defects of the N_{TB} phase do not have exactly the same structure as that of the focal conic domains of the SmA phase since the singular lines do not have precisely the same shape and the liquid crystal distortions are slightly different. Templating the FCD, rope-like and double-helices textures in the N_{TB} phase may be more difficult than the FCD texture of the SmA phase due to these structural differences. However, a higher monomer concentration is required in the N_{TB} phase, regardless of the defect type, which casts doubt on this hypothesis. Another explanation would be that the polymer network doesn't have the same morphology in the SmA and the N_{TB} phases. At constant monomer mass fraction, the number of polymer fibres per unit volume could be higher in the SmA phase than in the N_{TB} phase. The contact surface between the polymer fibres and the liquid crystal would be higher in the SmA phase and the defects would then be better maintained in the SmA phase. These differences in morphology could be due to a different phase separation process during the polymerisation leading to thicker fibres in the N_{TB} phase than in the SmA phase. A third explanation would be related to the type of anchoring. In both cases, defect stabilisation is achieved by anchoring of the liquid crystal molecules on the polymer fibres. In the N_{TB} phase, due to the lack of positional order, only the molecular orientation is memorised at the polymer – liquid crystal interface. In the SmA phase, due to the long-range positional order, the position of the smectic layers is also memorised during the polymerisation process, which makes the anchoring much more effective and hence the defect stabilisation.

Our work shows that, thanks to the polymer network, the different textures (focal conic domains, ropes, double helices)

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2024

Published on 07 May 2024. Downloaded by INIST-CNRS - (Physics) on 5/11/2024 9:07:13 AM.

of the N_{TB} phase can be maintained when the sample is heated to the nematic phase. Two examples of polymerisation of the rope-like texture in the N_{TB} phase have already been reported.[35,40] This approach was first proposed by Panov *et al.* to better understand the rope-like texture. Using scanning electron microscopy images of the polymer network, after washing out the liquid crystal, Panov *et al.* proposed a 'fish-bone' organisation. Trbejovic *et al.* observed similar structures and proposed that the helical axis follows the rubbing axis and the polymer strands follow the nematic director. They also argue that the polymer network stabilises the N_{TB} phase at room temperature, preventing sample crystallisation for months and making the N_{TB} phase metastable. Our approach is different in that we keep the N_{TB} textures in the nematic phase. The anchoring strength of the liquid crystal on the polymer fibrils is probably strong enough to make the nematic director follow the topology of the polymer network, which reflects the N_{TB} textures.[41,42] Moreover, our samples are completely stable at room temperature since they are in the nematic phase and not in the N_{TB} phase, although they exhibit typical N_{TB} textures instead of nematic ones.

Our work also shows that the director in the three samples can be aligned by an electric field in both the N_{TB} and nematic phases, but the alignment was only reversible in the latter. This result was expected for the nematic phase, since our experimental conditions are reminiscent of the Freedericksz transition.[15] The threshold voltage, 1.2 V, was measured in the N phase by Aouini *et al.*[43] for the CB7CB/8CB (42 : 58) mixture, whereas we only observed a response at around 3 V for the two textures (DH, rope-like textures) at the same reduced temperature ($T_r = T_{exp}/T_{I-N}$, in this case $T_r = 0.9$). This difference is probably due to the anchoring of the liquid crystal on the polymer strands.

Borshch *et al.* have discussed the case of the analogue of the Freedericksz transition in the N_{TB} phase and suggested that the liquid crystal rotates by blocks in this pseudo-layered phase.[44] Moreover, Challa *et al.* showed that the stripe texture could be suppressed by applying a magnetic field, but the stripes did not reappear when the field was removed.[31] Here we have demonstrated a method to make this transformation reversible. Indeed, when the sample is in the nematic phase, it retains the rope-like texture (or the FCD or DH texture) but it can be reversibly aligned by an electric field. We noticed a difference in the threshold voltage according to the texture as it is around 7 V for the stripes, but around 10 V for the DH. This confirms that the alignment mechanism here is very different from the Freedericksz transition which is based on a competition between the bulk alignment of the liquid crystal along the field and the anchoring torque at the cell surfaces. In polymerised samples, the anchoring torque acts at the fibres which are distributed throughout the volume of the cell.

Our measurements of the switch-off time show that it does not seem to depend very much on either the cell thickness or the texture (Fig. SI13, type 2 and 3 samples, ESI†). The two samples have the same chemical composition and the measurements were made at the same temperature (25 °C, nematic phase). This behaviour is indeed unusual. In the nematic phase, for the twist Freedericksz transition, the decay time τ_D is given by: $\tau_D = (\gamma_1 d^2)/(K_{22}\pi^2)$ (where γ_1 is the rotational viscosity, d is the cell thickness, and K_{22} is the twist elastic constant).[45] In our case, τ_D does not depend on the cell thickness because the characteristic distance to be considered is probably the mesh size of the polymer network. In addition, as expected, the switch-off time decreases with increasing temperature (Fig. SI14, ESI†), probably due to the decrease in viscosity.

The three types of samples scatter light. Type 1 samples scatter light strongly and therefore hide the test grid (Fig. 5), suggesting possible applications in smart windows for privacy control. They are more responsive to the electric field in the N phase than in the N_{TB} phase. This system is very similar to the prototype of Boniello *et al.*,[13] which further supports the analogy between the smectic A and N_{TB} phases. High levels of scattering power are obtained in both cases (type 1 samples and Boniello's samples). The two samples have the same thickness (10 μm) and the same type of texture (FCDs). The scattering properties are probably determined by both the textures and the sample thickness. However, the transparent state of type 1 samples is less clear than that of Boniello's samples. This could be due to a larger amount of polymer, 5 wt%, in type 1 samples compared to 2 wt% in Boniello's samples. The propagation of light in these samples is not trivial and is currently being investigated in our laboratories.

Type 2 samples are also interesting because their texture is quite well ordered and therefore easier to study. The laser diffraction pattern of these samples is very similar to the Fourier transform of the microscope images (Fig. SI6, ESI†). The period calculated from the diffraction experiments is about twice that obtained from the microscopy images (5.54 μm *versus* 2.8 μm). In fact, the real period is probably 5.6 μm because the microscopy images are simply not contrasted enough to distinguish clearly the chevron pattern. Apart from this feature, the Fourier transform of the microscopy images is similar to the laser diffraction pattern. Consequently, such samples can be considered as phase gratings[27] whose diffraction efficiency can be tuned by a factor of 10 with an electric field, with values similar to those reported in the literature.[46] Electrically tunable gratings based on liquid crystals generally require a microstructuring step (photolithography,[43,47] micro-patterned mask,[46] linear azo-polymers[48]...). Here the defects that naturally occur in the N_{TB} phase are simply used in a low-cost bottom-up approach.

Conclusions

We obtained large domains of three types of textures in the N_{TB} phase, namely the focal conic domains, ropes, and double helices. These three textures were polymerised to prepare PSLCs. Thanks to the polymer network, the N_{TB} textures were retained when the system was heated to the nematic phase. The system formulation allowed us to obtain samples in the nematic phase, at room temperature, with textures (ropes and

Published on 07 May 2024. Downloaded by INIST-CNRS - (Physics) on 5/11/2024 9:07:13 AM.

double helices) characteristic of the twist-bend nematic phase. Applying an electric field to the samples resulted in the alignment of the director along the field direction. This alignment was reversible in the nematic phase but not in the N_{TB} phase. The optical properties of these systems were studied under an electric field. Polymerised FCDs strongly scatter light and could be used for smart glass applications in a manner similar to the defect lattices of SmA phases. Polymerised ropes diffract light and behave like phase gratings whose diffraction efficiency can be tuned by an electric field.

Further development of this work would be aimed at better understanding the haze due to light propagation in the FCD texture and the differences in the polymerisation process between the SmA and N_{TB} phases. From another point of view, the study of the formation of double helices, a still unfamiliar type of texture, could benefit from the freezing of samples, at different stages, by polymerisation.

Author contributions

I. D., C. M. and P. D. designed and supervised the project, and C. N. M. performed the experiments and analysed the data which was interpreted by all the authors. C. N. M. prepared the figures and wrote the initial draft of the manuscript which was edited and reviewed by all the authors.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

We thank Emmanuel Garre for his help with the optical measurements as a function of temperature, Axel Fouques, Cécile Ozanam, Iryna Gozhyk, Laurent Maillaud and Christophe Blanc for helpful discussions, Claire Goldmann for the purification of CB7CB, and Frédéric Mondiot for initial discussions of this project. This work was funded by a joint PhD grant from Agence Nationale Recherche et Technologie and Saint-Gobain Research Paris.

Notes and references

1 S. Nundy, A. Mesloub, B. M. Alsolami and A. Ghosh, Electrically Actuated Visible and Near-Infrared Regulating Switchable Smart Window for Energy Positive Building: A Review, *J. Cleaner Prod.*, 2021, **301**, 126854, DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.126854.

2 C. M. Lampert, Large-Area Smart Glass and Integrated Photovoltaics, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2003, **76**(4), 489–499, DOI: 10.1016/S0927-0248(02)00259-3.

3 P. S. Drzaic, Polymer Dispersed Nematic Liquid Crystal for Large Area Displays and Light Valves, *J. Appl. Phys.*, 1986, **60**(6), 2142–2148.

4 J. L. West, Phase Separation of Liquid Crystals in Polymers, *Mol. Cryst. Liquid Cryst. Incorporating Nonlinear Optics*, 1988, **157**(1), 427–441, DOI: 10.1080/00268948808080247.

5 H. Hakemi, Polymer-Dispersed Liquid Crystal Technology 'Industrial Evolution and Current Market Situation, *Liquid Cryst. Today*, 2017, **26**(3), 70–73, DOI: 10.1080/1358314X.2017.1359143.

6 J. W. Doane, N. A. Vaz, B.-G. Wu and S. Žumer, Field Controlled Light Scattering from Nematic Microdroplets, *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **48**(4), 269–271, DOI: 10.1063/1.96577.

7 Y. Zhan, H. Lu, M. Jin and G. Zhou, Electrohydrodynamic Instabilities for Smart Window Applications, *Liq. Cryst.*, 2020, **47**(7), 977–983, DOI: 10.1080/02678292.2019.1692929.

8 Y. Ye, L. Guo and T. Zhong, A Review of Developments in Polymer Stabilized Liquid Crystals, *Polymers*, 2023, **15**(13), 2962, DOI: 10.3390/polym15132962.

9 H. Kikuchi, M. Yokota, Y. Hisakado, H. Yang and T. Kajiyama, Polymer-Stabilized Liquid Crystal Blue Phases, *Nat. Mater.*, 2002, **1**(1), 64–68, DOI: 10.1038/nmat712.

10 X. Hu, X. Zhang, W. Yang, X.-F. Jiang, X. Jiang, L. T. Haan, D. de; Yuan, W. Zhao, N. Zheng and M. Jin, *et al.*, Stable and Scalable Smart Window Based on Polymer Stabilized Liquid Crystals, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2020, **137**(30), 48917, DOI: 10.1002/app.48917.

11 X. Hu, W. Zeng, W. Yang, L. Xiao, L. T. De Haan, W. Zhao, N. Li, L. Shui and G. Zhou, Effective Electrically Tunable Infrared Reflectors Based on Polymer Stabilised Cholesteric Liquid Crystals, *Liq. Cryst.*, 2019, **46**(2), 185–192, DOI: 10.1080/02678292.2018.1483038.

12 I. Dierking, Polymer Network–Stabilized Liquid Crystals, *Adv. Mater.*, 2000, **12**(3), 167–181, DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(200002)12:3<167::AID-ADMA167>3.0.CO;2-I.

13 G. Boniello, V. Vilchez, E. Garre and F. Mondiot, Making Smectic Defect Patterns Electrically Reversible and Dynamically Tunable Using In Situ Polymer-Templated Nematic Liquid Crystals, *Macromol. Rapid Commun.*, 2021, **42**(11), 2100087, DOI: 10.1002/marc.202100087.

14 F. Mondiot, *Electrically Controllable Device Having Variable Diffusion By Liquid Crystals, And Method For Same*. WO 2021/198596 A1, 2021.

15 P. G. Gennes and J. de Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, 1993.

16 L. Z. Ruan, J. R. Sambles and I. W. Stewart, Self-Organized Periodic Photonic Structure in a Nonchiral Liquid Crystal, *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **91**(3), 033901, DOI: 10.1103/PhysRevLett.91.033901.

17 B. Zappone, C. Meyer, L. Bruno and E. Lacaze, Periodic Lattices of Frustrated Focal Conic Defect Domains in Smectic Liquid Crystal Films, *Soft Matter*, 2012, **8**(16), 4318–4326, DOI: 10.1039/C2SM07207F.

18 J.-B. Wu, S.-B. Wu, H.-M. Cao, Q.-M. Chen, Y.-Q. Lu and W. Hu, Electrically Tunable Microlens Array Enabled by Polymer-Stabilized Smectic Hierarchical Architectures, *Adv. Opt. Mater.*, 2022, **10**(20), 2201015, DOI: 10.1002/adom.202201015.

19 L.-L. Ma, M.-J. Tang, W. Hu, Z.-Q. Cui, S.-J. Ge, P. Chen, L.-J. Chen, H. Qian, L.-F. Chi and Y.-Q. Lu, Smectic Layer

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2024

Published on 07 May 2024. Downloaded by INIST-CNRS - (Physics) on 5/11/2024 9:07:13 AM.

Origami via Preprogrammed Photoalignment, *Adv. Mater.*, 2017, **29**(15), 1606671, DOI: 10.1002/adma.201606671.

20 L.-L. Ma, C.-Y. Li, J.-T. Pan, Y.-E. Ji, C. Jiang, R. Zheng, Z.-Y. Wang, Y. Wang, B.-X. Li and Y.-Q. Lu, Self-Assembled Liquid Crystal Architectures for Soft Matter Photonics, *Light: Sci. Appl.*, 2022, **11**(1), 1–24, DOI: 10.1038/s41377-022-00930-5.

21 D. S. Kim and D. K. Yoon, Curvatures of Smectic Liquid Crystals and Their Applications, *J. Information Display*, 2018, **19**(1), 7–23, DOI: 10.1080/15980316.2017.1410500.

22 Y. A. Nastishin and C. Meyer, Imperfect Defects in Smectics A, *Liquid Cryst. Rev.*, 2023, 1–47, DOI: 10.1080/21680396.2023.2181880.

23 M. Cestari, S. Diez-Berart, D. A. Dunmur, A. Ferrarini, M. R. de la Fuente, D. J. B. Jackson, D. O. Lopez, G. R. Luckhurst, M. A. Perez-Jubindo and R. M. Richardson, *et al.*, Phase Behavior and Properties of the Liquid-Crystal Dimer 1″,7″-Bis(4-Cyanobiphenyl-4′-Yl) Heptane: A Twist-Bend Nematic Liquid Crystal, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2011, **84**(3), 031704, DOI: 10.1103/PhysRevE.84.031704.

24 A. Jákli, O. D. Lavrentovich and J. V. Selinger, Physics of Liquid Crystals of Bent-Shaped Molecules, *Rev. Mod. Phys.*, 2018, **90**(4), 045004, DOI: 10.1103/RevModPhys.90.045004.

25 V. P. Panov, M. Nagaraj, J. K. Vij, Yu. P. Panarin, A. Kohlmeier, M. G. Tamba, R. A. Lewis and G. H. Mehl, Spontaneous Periodic Deformations in Nonchiral Planar-Aligned Bimesogens with a Nematic-Nematic Transition and a Negative Elastic Constant, *Phys. Rev. Lett.*, 2010, **105**(16), 167801, DOI: 10.1103/PhysRevLett.105.167801.

26 M. Kleman and K. S. Krishnamurthy, Defects in the Twist-Bend Nematic Phase: Stabilities and Instabilities of Focal Conic Domains and Related Topics, *Phys. Rev. E*, 2018, **98**(3), 032705, DOI: 10.1103/PhysRevE.98.032705.

27 N. Vaupotič, M. Ali, P. W. Majewski, E. Gorecka and D. Pociecha, Polarization Gratings Spontaneously Formed from a Helical Twist-Bend Nematic Phase, *ChemPhysChem*, 2018, **19**(19), 2566–2571, DOI: 10.1002/cphc.201800360.

28 A. Aouini, M. Nobili, E. Chauveau, P. Dieudonné-George, G. Damême, D. Stoenescu, I. Dozov and C. Blanc, Chemical-Physical Characterization of a Binary Mixture of a Twist Bend Nematic Liquid Crystal with a Smectogen, *Crystals*, 2020, **10**(12), 1110, DOI: 10.3390/cryst10121110.

29 C. Meyer, P. Davidson, D. Constantin, V. Sergan, D. Stoenescu, A. Knežević, I. Dokli, A. Lesac and I. Dozov, Freedericksz-Like Transition in a Biaxial Smectic-A Phase, *Phys. Rev. X*, 2021, **11**(3), 031012, DOI: 10.1103/PhysRevX.11.031012.

30 M. Ali, *Diffraction Gratigns Formed by Bent-Core Liquid Crystals in the Twist-Bend Nematic Phase*, University of Maribor, 2021.

31 P. K. Challa, V. Borshch, O. Parri, C. T. Imrie, S. N. Sprunt, J. T. Gleeson, O. D. Lavrentovich and A. Jákli, Twist-Bend Nematic Liquid Crystals in High Magnetic Fields, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2014, **89**(6), 060501, DOI: 10.1103/PhysRevE.89.060501.

32 C. E. Williams, Helical Disclination Lines in Smectics a, *Philos. Mag.*, 1975, **32**(2), 313–321, DOI: 10.1080/14786437508219956.

33 C. Meyer, C. Rabette, P. Gisse, K. Antonova and I. Dozov, DH* in Chiral Smectics under Electric Field, *Eur. Phys. J. E: Soft Matter Biol. Phys.*, 2016, **39**(7), 76, DOI: 10.1140/epje/i2016-16076-7.

34 C. Meyer, Nematic Twist-Bend Phase under External Constraints, *Liq. Cryst.*, 2016, **43**(13–15), 2144–2162, DOI: 10.1080/02678292.2016.1204635.

35 V. P. Panov, S. P. Sreenilayam, Y. P. Panarin, J. K. Vij, C. J. Welch and G. H. Mehl, Characterization of the Submicrometer Hierarchy Levels in the Twist-Bend Nematic Phase with Nanometric Helices via Photopolymerization. Explanation for the Sign Reversal in the Polar Response, *Nano Lett.*, 2017, **17**(12), 7515–7519, DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b03441.

36 R. a M. Hikmet, Electrically Induced Light Scattering from Anisotropic Gels, *J. Appl. Phys.*, 1990, **68**(9), 4406–4412, DOI: 10.1063/1.346190.

37 I. Dierking, *Polymer-Modified Liquid Crystals*, Royal Society of Chemistry, 2019.

38 T. Scharf, *Polarized Light in Liquid Crystals and Polymers*, John Wiley & Sons, 2007.

39 T. Nose, S. Masuda, S. Sato, J. Li, L.-C. Chien and P. J. Bos, Effects of Low Polymer Content in a Liquid-Crystal Microlens, *Opt. Lett.*, 1997, **22**(6), 351–353, DOI: 10.1364/OL.22.000351.

40 N. Trbojevic, D. J. Read and M. Nagaraj, Metastable Room-Temperature Twist-Bend Nematic Phases via Photopolymerization, *Phys. Rev. E*, 2019, **99**(6), 062704, DOI: 10.1103/PhysRevE.99.062704.

41 V. Sergan, T. Sergan, I. Dozov, S. Joly and R. Voss, Orientational Order Induced by a Polymer Network in the Isotropic Phase of Liquid Crystal, *Phys. Rev. E*, 2020, **101**(5), 052705, DOI: 10.1103/PhysRevE.101.052705.

42 B. P. Radka, T. Lee, I. I. Smalyukh and T. J. White, The Association of Structural Chirality and Liquid Crystal Anchoring in Polymer Stabilized Cholesteric Liquid Crystals, *Soft Matter*, 2024, **20**(8), 1815–1823, DOI: 10.1039/D3SM01558K.

43 A. Aouini, *Cristaux Liquides Nématiques de Type Twist-Bend – Mécanismes de Commutation et Applications*, PhD thesis, Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Atlantique Bretagne Pays de la Loire, 2020.

44 V. Borshch, Y.-K. Kim, J. Xiang, M. Gao, A. Jákli, V. P. Panov, J. K. Vij, C. T. Imrie, M. G. Tamba and G. H. Mehl, *et al.*, Nematic Twist-Bend Phase with Nanoscale Modulation of Molecular Orientation, *Nat. Commun.*, 2013, **4**(1), 1–8, DOI: 10.1038/ncomms3635.

45 L. M. Blinov, *Structure and Properties of Liquid Crystals*, Springer Science & Business Media, 2010.

46 A. K. Ghosh, S.-W. Choi, Y. Takanishi, B. Park, K. Ishikawa, Y. Ono, J. Kawamura and H. Takezoe, Polarization-Independent Electrically Tunable Phase Grating Fabricated from Ultraviolet-Curable Liquid Crystals, *J. Appl. Phys.*, 2004, **96**(10), 5909–5911, DOI: 10.1063/1.1805181.

47 J. Chen, P. J. Bos, H. Vithana and D. L. Johnson, An Electro-optically Controlled Liquid Crystal Diffraction Grating, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**(18), 2588–2590, DOI: 10.1063/1.115140.

48 M. Hendrikx, A. P. H. J. Schenning, M. G. Debije and D. J. Broer, Light-Triggered Formation of Surface Topographies in Azo Polymers, *Crystals*, 2017, **7**(8), 231, DOI: 10.3390/cryst7080231.

Bibliographie

1. Friedel, G. & Grandjean, F. Observations géométriques sur les liquides à coniques focales. fre. *Bulletin de Minéralogie* **33,** 409-465. doi :10.3406/bulmi.1910.3454 (1910).
2. Kleman, M. & Lavrentovich, O. D. Liquids with conics. *Liquid Crystals* **36,** 1085-1099. issn : 0267-8292. doi :10.1080/02678290902814718 (oct. 2009).
3. Nastishin, Y. A. & Meyer, C. Imperfect Defects in Smectics A. *Liquid Crystals Reviews* **0,** 1-47. issn : 2168-0396. doi :10.1080/21680396.2023.2181880 (fév. 2023).
4. Kamien, R. D., Nastishin, Y. & Pansu, B. Geometry of focal conics in sessile cholesteric droplets. *PNAS* **120.** doi :https://doi.org/10.1073/pnas.2311957120 (2023).
5. Kim, Y. H. *et al.* Fabrication of a Superhydrophobic Surface from a Smectic Liquid-Crystal Defect Array. en. *Advanced Functional Materials* **19,** 3008-3013. issn : 1616-3028. doi :https://doi.org/10.1002/adfm.200901135 (2009).
6. Kim, Y. H. *et al.* Optically Selective Microlens Photomasks Using Self-Assembled Smectic Liquid Crystal Defect Arrays. *Advanced Materials* **22,** 2416-2420. issn : 1521-4095. doi :https://doi.org/10.1002/adma.200903728 (2010).
7. Wu, J.-B. *et al.* Electrically Tunable Microlens Array Enabled by Polymer-Stabilized Smectic Hierarchical Architectures. en. *Advanced Optical Materials* **10,** 2201015. issn : 2195-1071. doi :https://doi.org/10.1002/adom.202201015 (2022).
8. Kim, D. S., Honglawan, A., Yang, S. & Yoon, D. K. Arrangement and SERS Applications of Nanoparticle Clusters Using Liquid Crystalline Template. *ACS Applied Materials & Interfaces* **9,** 7787-7792. issn : 1944-8244. doi :10.1021/acsami.6b15343 (mars 2017).
9. Ma, L.-L. *et al.* Smectic Layer Origami via Preprogrammed Photoalignment. en. *Advanced Materials* **29,** 1606671. issn : 1521-4095. doi :10.1002/adma.201606671 (2017).
10. Boniello, G., Vilchez, V., Garre, E. & Mondiot, F. Making Smectic Defect Patterns Electrically Reversible and Dynamically Tunable Using In Situ Polymer-Templated Nematic Liquid Crystals. en. *Macromolecular Rapid Communications* **42,** 2100087. issn : 1521-3927. doi :10.1002/marc.202100087 (2021).
11. Mondiot, F. FR3086771A1 (2020).
12. MONDIOT, F. US20220004040A1 (2022).
13. Drzaic, P. S. Polymer dispersed nematic liquid crystal for large area displays and light valves, 2142-2148 (1986).
14. Hikmet, R. a. M. Electrically induced light scattering from anisotropic gels. *Journal of Applied Physics* **68,** 4406-4412. issn : 0021-8979. doi :10.1063/1.346190 (nov. 1990).
15. Hu, X. *et al.* Stable and scalable smart window based on polymer stabilized liquid crystals. en. *Journal of Applied Polymer Science* **137,** 48917. issn : 1097-4628. doi :https://doi.org/10.1002/app.48917 (2020).
16. Cestari, M. *et al.* Phase behavior and properties of the liquid-crystal dimer 1″,7″-bis(4-cyanobiphenyl-4′-yl) heptane : A twist-bend nematic liquid crystal. *Physical Review E* **84,** 031704. doi :10.1103/PhysRevE.84.031704 (sept. 2011).
17. Gennes, P. G. d. & Prost, J. *The Physics of Liquid Crystals* en. isbn : 978-0-19-851785-6 (Clarendon Press, 1993).

18. Oswald, P. & Pieranski, P. *Nematic and Cholesteric Liquid Crystals. Concepts and physical properties illustrated by experiments.* isbn : 978-0-367-86431-6 (Taylor et Francis Group, 2005).
19. Sergan, T., Dozov, I., Sergan, V. & Voss, R. Comparative study of the anchoring strength of reactive mesogens and industrial polyimides used for the alignment of liquid crystals. *Physical Review E* **95,** 052706. doi :10.1103/PhysRevE.95.052706 (mai 2017).
20. Wei, X., Hong, S.-C., Zhuang, X., Goto, T. & Shen, Y. R. Nonlinear optical studies of liquid crystal alignment on a rubbed polyvinyl alcohol surface. *Physical Review E* **62,** 5160-5172. doi :10.1103/PhysRevE.62.5160 (oct. 2000).
21. Rapini, A. & Papoular, M. Distorsion d'une lamelle nématique sous champ magnétique conditions d'ancrage aux parois. fr. *Le Journal de Physique Colloques* **30,** C4–54–C4-56. issn : 0449-1947, 2777-3418. doi :10.1051/jphyscol:1969413 (nov. 1969).
22. Jerome, B. Surface effects and anchoring in liquid crystals. en. *Reports on Progress in Physics* **54,** 391. issn : 0034-4885. doi :10.1088/0034-4885/54/3/002 (mars 1991).
23. Horn, R. Refractive indices and order parameters of two liquid crystals. *Journal de Physique* **39,** 105-109. doi :10.1051/jphys:01978003901010500 (1978).
24. Haller, I. Thermodynamic and static properties of liquid crystals. *Progress in Solid State Chemistry* **10,** 103-118. issn : 0079-6786. doi :10.1016/0079-6786(75)90008-4 (jan. 1975).
25. Rifaii, K. E. *Étude de différents modes d'organisation cristal-liquide de suspensions colloïdales à base de nanofeuillets minéraux* fr. thesis (université Paris-Saclay, déc. 2021).
26. Collings, P. J. & Goodby, J. W. *Introduction to Liquid Crystals : Chemistry and Physics, Second Edition* en. isbn : 978-1-351-57983-4 (CRC Press, oct. 2019).
27. Blinov, L. M. *Electro-optical and magneto-optical properties of liquid crystals* isbn : 0 471 10231 8 (John Wiley & Sons limited, 1983).
28. Blinov, L. M. *Structure and Properties of Liquid Crystals* en. isbn : 978-90-481-8829-1 (Springer Science & Business Media, oct. 2010).
29. Mitov, M. Cholesteric Liquid Crystals with a Broad Light Reflection Band. en. *Advanced Materials* **24,** 6260-6276. issn : 1521-4095. doi :https://doi.org/10.1002/adma.201202913 (2012).
30. Coursault, D. *et al.* Self-organized arrays of dislocations in thin smectic liquid crystal films. en. *Soft Matter* **12,** 678-688. issn : 1744-6848. doi :10.1039/C5SM02241J (jan. 2016).
31. Findon, A., Gleeson, H. & Lydon, J. Realignment of a smectic-A phase with applied electric field. *Physical Review E* **62,** 5137-5142. doi :10.1103/PhysRevE.62.5137 (oct. 2000).
32. Rapini, A. Instabilités magnétiques d'un smectique C. fr. *Journal de Physique* **33,** 237-247. issn : 0302-0738, 2777-3396. doi :10.1051/jphys:01972003302-3023700 (fév. 1972).
33. Hareng, M., Le Berre, S. & Thirant, L. Electric field effects on biphenyl smectic A liquid crystals. en. *Applied Physics Letters* **25,** 683-685. issn : 0003-6951. doi :10.1063/1.1655360 (déc. 1974).
34. Hinov, H. P. A Driven Voltage-Controlled Reversible Electrooptic Effect in a Smectic A Phase I. SiO Anchoring. *Liquid Crystals* **3,** 1481-1503. issn : 0267-8292. doi :10.1080/02678298808086689 (nov. 1988).

35. Borshch, V. *et al.* Nematic twist-bend phase with nanoscale modulation of molecular orientation. en. *Nature Communications* **4,** 1-8. issn : 2041-1723. doi :10.1038/ncomms3635 (nov. 2013).

36. Salamończyk, M. *et al.* Double helical structure of the twist-bend nematic phase investigated by resonant X-ray scattering at the carbon and sulfur K-edges. en. *Soft Matter* **14,** 9760-9763. issn : 1744-6848. doi :10.1039/C8SM01215F (déc. 2018).

37. Robles-Hernández, B. *et al.* Twist, tilt, and orientational order at the nematic to twist-bend nematic phase transition of 1",9"-bis(4-cyanobiphenyl-4'-yl) nonane : A dielectric, ^{2}H NMR, and calorimetric study. *Physical Review E* **92,** 062505. doi :10.1103/PhysRevE.92.062505 (déc. 2015).

38. Zhang, Z. *et al.* Raman scattering studies of order parameters in liquid crystalline dimers exhibiting the nematic and twist-bend nematic phases. en. *Journal of Materials Chemistry C* **3,** 10007-10016. doi :10.1039/C5TC02174J (2015).

39. Parvin, A. *et al.* Exploring the nematic to twist-bend nematic phase transition : calorimetric and optical measurements. *Liquid Crystals.* doi :10.1080/02678292.2024.2352063 (2024).

40. Yun, C.-J., Vengatesan, M. R., Vij, J. K. & Song, J.-K. Hierarchical elasticity of bimesogenic liquid crystals with twist-bend nematic phase. *Applied Physics Letters* **106,** 173102. issn : 0003-6951. doi :10.1063/1.4919065 (avr. 2015).

41. Aouini, A. *et al.* Chemical-Physical Characterization of a Binary Mixture of a Twist Bend Nematic Liquid Crystal with a Smectogen. en. *Crystals* **10,** 1110. doi :10.3390/cryst10121110 (déc. 2020).

42. Challa, P. K. *et al.* Twist-bend nematic liquid crystals in high magnetic fields. *Physical Review E* **89,** 060501. doi :10.1103/PhysRevE.89.060501 (juin 2014).

43. Meyer, C., Luckhurst, G. R. & Dozov, I. Flexoelectrically Driven Electroclinic Effect in the Twist-Bend Nematic Phase of Achiral Molecules with Bent Shapes. *Physical Review Letters* **111,** 067801. doi :10.1103/PhysRevLett.111.067801 (août 2013).

44. Meyer, C. & Dozov, I. Local distortion energy and coarse-grained elasticity of the twist-bend nematic phase. en. *Soft Matter* **12,** 574-580. issn : 1744-6848. doi :10.1039/C5SM02018B (déc. 2015).

45. Tuchband, M. R. *et al.* The twist-bend nematic phase of bent mesogenic dimer CB7CB and its mixtures. en. doi :10.48550/arXiv.1511.07523 (nov. 2015).

46. Trbojevic, N., Read, D. J. & Nagaraj, M. Metastable room-temperature twist-bend nematic phases via photopolymerization. *Physical Review E* **99,** 062704. doi :10.1103/PhysRevE.99.062704 (juin 2019).

47. Mandle, R. J. A Ten-Year Perspective on Twist-Bend Nematic Materials. en. *Molecules* **27,** 2689. issn : 1420-3049. doi :10.3390/molecules27092689 (jan. 2022).

48. Walker, R., Pociecha, D., John M. D., S., Gorecka, E. & Imrie, C. T. The Chiral Twist-Bend Nematic Phase (N*TB). *Chem. Eur. J.* **25,** 13329-13335. doi :https://doi.org/10.1002/chem.201903014 (2019).

49. Jansze, S. M., Martínez-Felipe, A., Storey, J. M. D., Marcelis, A. T. M. & Imrie, C. T. A Twist-Bend Nematic Phase Driven by Hydrogen Bonding. en. *Angewandte Chemie* **127,** 653-656. issn : 1521-3757. doi :https://doi.org/10.1002/ange.201409738 (2015).

50. Fournier, J. B. Dilation sheath of smectic-A focal-conic singular lines. *Physical Review E* **50,** 2868-2871. doi :10.1103/PhysRevE.50.2868 (oct. 1994).

51. Druoton, L., Garnier, L., Langevin, R., Marcellier, H. & Besnard, R. Les cyclides de Dupin et l'espace des sphères. *Revue Electronique Francophone d'Informatique Graphique* **5,** 41-59 (2011).

52. Oswald, P. & Pieranski, P. *Smectic and Columnar Liquid Crystals. Concepts and Physical Properties Illustrated by Experiments.* en. isbn : 978-0-429-12555-3. doi :10.1201/9781420036343 (CRC Press, déc. 2005).

53. Meyer, C., Jonckheere, B. & Penaud, C. The Construction of the Dupin Cyclides in a Smectic A Polygonal Texture. en. *Journal of Materials* **2014,** e145375. issn : 2314-4866. doi :10.1155/2014/145375 (mars 2014).

54. Meyer, C., Le Cunff, L., Belloul, M. & Foyart, G. Focal Conic Stacking in Smectic A Liquid Crystals : Smectic Flower and Apollonius Tiling. en. *Materials* **2,** 499-513. issn : 1996-1944. doi :10.3390/ma2020499 (juin 2009).

55. Williams, C. E. Helical disclination lines in smectics a. *The Philosophical Magazine : A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics* **32,** 313-321. issn : 0031-8086. doi :10.1080/14786437508219956 (août 1975).

56. Meyer, C. *et al.* Double helical defects in smectic A and smectic A* phases. *Liquid Crystals* **37,** 1047-1057. issn : 0267-8292. doi :10.1080/02678291003782846 (août 2010).

57. Bidaux, R. *et al.* Statistical properties of focal conic textures in smectic liquid crystals. en. *Journal de Physique* **34,** 661-672. issn : 0302-0738, 2777-3396. doi :10.1051/jphys:01973003407066100 (juill. 1973).

58. Zappone, B., Meyer, C., Bruno, L. & Lacaze, E. Periodic lattices of frustrated focal conic defect domains in smectic liquid crystal films. en. *Soft Matter* **8,** 4318-4326. issn : 1744-6848. doi :10.1039/C2SM07207F (mars 2012).

59. Blanc, C. & Kleman, M. Tiling the plane with noncongruent toric focal conic domains. *Physical Review E* **62,** 6739-6748. doi :10.1103/PhysRevE.62.6739 (nov. 2000).

60. Fournier, J. B. & Durand, G. Focal conic faceting in smectic-A liquid crystals. en. *Journal de Physique II* **1,** 845-870. issn : 1155-4312, 1286-4870. doi :10.1051/jp2:1991113 (juill. 1991).

61. Halaby Macary, M. *et al.* Optical Microscopy Observations and Construction of Dupin Cyclides at the Isotropic/Smectic A Phase Transition. en. *Materials* **14,** 4539. issn : 1996-1944. doi :10.3390/ma14164539 (jan. 2021).

62. Meyer, C., Nastishin, Y. & Kléman, M. Kinked Focal Conic Domains in a SmA. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **477,** 537-547. issn : 1542-1406. doi :10.1080/15421400701732449 (déc. 2007).

63. Guo, W. & Bahr, C. Influence of anchoring strength on focal conic domains in smectic films. *Physical Review E* **79,** 011707. doi :10.1103/PhysRevE.79.011707 (jan. 2009).

64. Zappone, B. *et al.* Self-ordered arrays of linear defects and virtual singularities in thin smectic-A films. en. *Soft Matter* **7,** 1161-1167. doi :10.1039/C0SM00747A (2011).

65. Michel, J.-P. *et al.* Optical gratings formed in thin smectic films frustrated on a single crystalline substrate. *Physical Review E* **70,** 011709. doi :10.1103/PhysRevE.70.011709 (juill. 2004).

66. Michel, J.-P. *et al.* Structure of Smectic Defect Cores : X-Ray Study of 8CB Liquid Crystal Ultrathin Films. *Physical Review Letters* **96,** 027803. doi :10.1103/PhysRevLett.96.027803 (jan. 2006).

67. Zappone, B. & Lacaze, E. One-dimensional patterns and topological defects in smectic liquid crystal films. *Liquid Crystals Reviews* **11,** 1-18. issn : 2168-0396. doi :10.1080/21680396.2022.2076748 (juill. 2023).

68. Xia, J., MacLachlan, S., Atherton, T. J. & Farrell, P. E. Structural Landscapes in Geometrically Frustrated Smectics. *Physical Review Letters* **126,** 177801. doi :10.1103/PhysRevLett.126.177801 (avr. 2021).

69. Ho Ryu, S. *et al.* Creation of liquid-crystal periodic zigzags by surface treatment and thermal annealing. en. *Soft Matter* **11,** 8584-8589. doi :10.1039/C5SM01989C (2015).

70. Gryn, I., Lacaze, E., Bartolino, R. & Zappone, B. Controlling the Self-Assembly of Periodic Defect Patterns in Smectic Liquid Crystal Films with Electric Fields. en. *Advanced Functional Materials* **25,** 142-149. issn : 1616-3028. doi :https://doi.org/10.1002/adfm.201402875 (2015).

71. Panov, V. P. *et al.* Spontaneous Periodic Deformations in Nonchiral Planar-Aligned Bimesogens with a Nematic-Nematic Transition and a Negative Elastic Constant. *Physical Review Letters* **105,** 167801. doi :10.1103/PhysRevLett.105.167801 (oct. 2010).

72. Ali, M. *Diffraction gratigns formed by bent-core liquid crystals in the twist-bend nematic phase* thèse de doct. (University of Maribor, juill. 2021).

73. Panov, V. P. *et al.* Properties of the self-deforming Ntb phase in mesogenic dimers. *Liquid Crystals XVII* **8828.** doi :10.1117/12.2024470 (2013).

74. Panov, V. P. *et al.* Hierarchy of Periodic Patterns in the Twist-bend Nematic Phase of Mesogenic Dimers. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **611,** 180-185. issn : 1542-1406. doi :10.1080/15421406.2015.1030252 (avr. 2015).

75. Noël, C. & Navard, P. Liquid crystal polymers. *Progress in Polymer Science* **16,** 55-110. issn : 0079-6700. doi :10.1016/0079-6700(91)90007-8 (jan. 1991).

76. Jaffe, M. Applications of liquid crystal polymers. en. *Journal of Statistical Physics* **62,** 985-995. issn : 1572-9613. doi :10.1007/BF01128172 (mars 1991).

77. Dierking, I. *Polymer-modified Liquid Crystals* en. isbn : 978-1-78801-667-4 (Royal Society of Chemistry, jan. 2019).

78. Liao, C.-C., Su, C.-W. & Chen, M.-Y. Mitigation of image blurring for performance enhancement in transparent displays based on polymer-dispersed liquid crystal. en. *Displays* **56,** 30-37. issn : 0141-9382. doi :10.1016/j.displa.2018.11.001 (jan. 2019).

79. Rajaram, C. V., Hudson, S. D. & Chien, L. C. Morphology of polymer-stabilized liquid crystals. *Morphology of polymer-stabilized liquid crystals* **7,** 2300-2308. issn : 0897-4756 (1995).

80. Rajaram, C. V., Hudson, S. D. & Chien, L. C. Effect of Polymerization Temperature on the Morphology and Electrooptic Properties of Polymer-Stabilized Liquid Crystals. *Chemistry of Materials* **8,** 2451-2460. issn : 0897-4756. doi :10.1021/cm9505207 (jan. 1996).

81. Lee, S. N., Chien, L.-C. & Sprunt, S. Polymer-Stabilized Diffraction Gratings from Cholesteric Liquid Crystals. en. *SID Symposium Digest of Technical Papers* **29,** 834-837. issn : 2168-0159. doi :https://doi.org/10.1889/1.1833893 (1998).

82. Lee, S., Sprunt, S. & Sprunt, S. Morphology-dependent switching of polymer-stabilized cholesteric gratings. *Liquid Crystals* **28,** 637-641. issn : 0267-8292. doi :10.1080/02678290010022588 (avr. 2001).

83. Kang, S.-W., Sprunt, S. & Chien, L.-C. Ordered Polymer Microstructures Obtained Using Pattern Forming States of a Cholesteric Liquid Crystal as Templates. *Advanced Materials* **13,** 1179-1182. issn : 1521-4095. doi :https://doi.org/10.1002/1521-4095(200108)13:15<1179::AID-ADMA1179>3.0.CO;2-X (2001).

84. Guymon, C. A. *et al.* Effects of Monomer Structure on Their Organization and Polymerization in a Smectic Liquid Crystal. EN. *Science.* doi :10.1126/science.275.5296.57 (jan. 1997).

85. Kikuchi, H., Yokota, M., Hisakado, Y., Yang, H. & Kajiyama, T. Polymer-stabilized liquid crystal blue phases. en. *Nature Materials* **1,** 64-68. issn : 1476-4660. doi :10.1038/nmat712 (sept. 2002).

86. Lu, Y.-q., Du, F., Lin, Y.-H. & Wu, S.-T. Variable optical attenuator based on polymer stabilized twisted nematic liquid crystal. EN. *Optics Express* **12,** 1221-1227. issn : 1094-4087. doi :10.1364/OPEX.12.001221 (avr. 2004).

87. Yang, D.-K., Chien, L.-C. & Doane, J. W. Cholesteric liquid crystal/polymer dispersion for haze-free light shutters. en. *Applied Physics Letters* **60,** 3102-3104. issn : 0003-6951. doi :10.1063/1.106765 (juin 1992).

88. Hikmet, R. a. M. & Kemperman, H. Electrically switchable mirrors and optical components made from liquid-crystal gels. en. *Nature* **392,** 476-479. issn : 1476-4687. doi :10.1038/33110 (avr. 1998).

89. Hu, X. *et al.* Effective electrically tunable infrared reflectors based on polymer stabilised cholesteric liquid crystals. *Liquid Crystals* (2018).

90. Cladis, P. E., Kléman, M. & Pieranski, P. *C.R. Acad. Sci., Paris* **B273** (1971).

91. Blanc, C., Coursault, D. & Lacaze, E. Ordering nano- and microparticles assemblies with liquid crystals. *Liquid Crystals Reviews* **1,** 83-109. issn : 2168-0396. doi :10.1080/21680396.2013.818515 (déc. 2013).

92. Sharma, A., Urbanski, M., Mori, T., Kitzerow, H.-S. & Hegmann, T. in *Liquid Crystals with Nano and Microparticles* 497-535 (WORLD SCIENTIFIC, juill. 2014). isbn : 978-981-4619-25-7. doi :10.1142/9789814619264_0014.

93. Atorf, B. *et al.* Liquid crystals and precious metal : from nanoparticle dispersions to functional plasmonic nanostructures. *Liquid Crystals* **44,** 1929-1947. issn : 0267-8292. doi :10.1080/02678292.2017.1359692 (oct. 2017).

94. Coursault, D. *et al.* Linear Self-Assembly of Nanoparticles Within Liquid Crystal Defect Arrays. *Advanced Materials* **24,** 1461-1465. issn : 1521-4095. doi :10.1002/adma.201103791 (2012).

95. Škarabot, M., Ryzhkova, A. V. & Muševič, I. Interactions of single nanoparticles in nematic liquid crystal. *Journal of Molecular Liquids. Special Issue Dedicated to the Memory of Professor Y. Reznikov* **267,** 384-389. issn : 0167-7322. doi :10.1016/j.molliq.2018.01.068 (oct. 2018).

96. Green, W. A. *Industrial Photoinitiators : A Technical Guide* en. isbn : 978-1-4398-2746-8 (CRC Press, avr. 2010).

97. Brust, M., Walker, M., Bethell, D., J. Schiffrin, D. & Whyman, R. Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid–Liquid system. en. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **0,** 801-802. doi :10.1039/C39940000801 (1994).

98. Lee, T., Senyuk, B., Trivedi, R. P. & Smalyukh, I. I. in *Fluids, Colloids and Soft Materials* 165-185 (mai 2016). isbn : 978-1-119-22051-0. doi :10.1002/9781119220510.ch10.

99. Smalyukh, I. I., Shiyanovskii, S. V. & Lavrentovich, O. D. Three-dimensional imaging of orientational order by fluorescence confocal polarizing microscopy. *Chemical Physics Letters* **336,** 88-96. issn : 0009-2614. doi :10.1016/S0009-2614(00)01471-8 (mars 2001).

100. Zannoni, C. A theory of time dependent fluorescence depolarization in liquid crystals. *Molecular Physics* **38,** 1813-1827. issn : 0026-8976. doi :10.1080/00268977900102881 (déc. 1979).

101. Nowicka, K., Bielejewska, N., Kuczyński, W., Knapkiewicz, M. & Hoffmann, J. Exploration of liquid crystal structures using fluorescent confocal polarizing microscopy. *Phase Transitions* **87,** 1073-1079. issn : 0141-1594. doi :10.1080/01411594.2014.953950 (nov. 2014).

102. Colthup, N. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy* en. isbn : 978-0-323-16160-2 (Elsevier, déc. 2012).

103. Bahr, C. & Schulz, B. in *Liquid Crystals with Nano and Microparticles* 295-320 (WORLD SCIENTIFIC, juill. 2014). isbn : 978-981-4619-25-7. doi :10.1142/9789814619264_0009.

104. Guo, J. *et al.* Polymer stabilized liquid crystal films reflecting both right- and left-circularly polarized light. *Applied Physics Letters* **93,** 201901. issn : 0003-6951. doi :10.1063/1.3003869 (nov. 2008).

105. Zhou, Y. *et al.* Effect of Polymer Network Topology on the Electro-Optical Performance of Polymer Stabilized Liquid Crystal (PSLC) Devices. en. *Macromolecular Chemistry and Physics* **221,** 2000185. issn : 1521-3935. doi :10.1002/macp.202000185 (2020).

106. Archer, P. & Dierking, I. Polymer stabilisation of twisted smectic liquid crystal defect states. en. *Soft Matter* **5,** 835-841. issn : 1744-6848. doi :10.1039/B816274C (fév. 2009).

107. Kamarudin, M. A. *et al.* Self-assembled liquid crystalline nanotemplates and their incorporation in dye-sensitised solar cells. *Electrochimica Acta* **222,** 657-667. issn : 0013-4686. doi :10.1016/j.electacta.2016.11.021 (déc. 2016).

108. Meyer, C. *et al.* Freedericksz-Like Transition in a Biaxial Smectic-A Phase. *Physical Review X* **11,** 031012. doi :10.1103/PhysRevX.11.031012 (juill. 2021).

109. Banerjee, S. & Mazumdar, S. Electrospray Ionization Mass Spectrometry : A Technique to Access the Information beyond the Molecular Weight of the Analyte. en. *International Journal of Analytical Chemistry* **2012,** e282574. issn : 1687-8760. doi :10.1155/2012/282574 (mars 2012).

110. Dierking, I. Polymer Network–Stabilized Liquid Crystals. en. *Advanced Materials* **12,** 167-181. issn : 1521-4095. doi :https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(200002)12:3<167::AID-ADMA167>3.0.CO;2-I (2000).

111. Crawford, G. P. & Zumer, S. *Liquid Crystals In Complex Geometries : Formed by Polymer And Porous Networks* en. isbn : 978-1-4822-7279-6 (CRC Press, avr. 1996).

112. Kyongok Kang, L. C. C. & Sprunt, S. Polymer-stabilized cholesteric liquid crystal micrograting : a comparison of polymer network formation and electro-optic properties for mesogenic and non-mesogenic monomers. *Liquid Crystals* **29,** 9-18. issn : 0267-8292. doi :10.1080/02678290110093732 (jan. 2002).

113. Gu, D. F., Jamieson, A. M. & Chien, L. C. Dynamic Light Scattering Study of Polymer-Stabilized Liquid Crystal Monodomain. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* **287,** 295-304. issn : 1058-725X. doi :10.1080/10587259608038766 (août 1996).

114. Jakli, A., Kim, D., Chien, L.-C. & Saupe, A. Effect of a polymer network on the alignment and the rotational viscosity of a nematic liquid crystal. *J. Appl. Phys.* **72,** 3161-3164 (1992).

115. Jákli, A., Bata, L., Fodor-csorba, K., Rosta, L. & Noirez, L. Structure of polymer networks dispersed in liquid crystals : Small angle neutron scattering study. *Liquid Crystals* **17,** 227-234. issn : 0267-8292. doi :10.1080/02678299408036562 (août 1994).

116. Fung, Y. K., Borstnik, A., Zumer, S., Yang, D.-K. & Doane, J. W. Pretransitional nematic ordering in liquid crystals with dispersed polymer networks. *Physical Review E* **55,** 1637-1645. doi :10.1103/PhysRevE.55.1637 (fév. 1997).

117. Kraig, R. E., Taylor, P. L., Ma, R. & Yang, D.-K. Nematic order in polymer-stabilized liquid crystals. *Physical Review E* **58,** 4594-4597. doi :10.1103/PhysRevE.58.4594 (oct. 1998).

118. Kossyrev, P. A., Qi, J., Priezjev, N. V., Pelcovits, R. A. & Crawford, G. P. Virtual surfaces, director domains, and the Fréedericksz transition in polymer-stabilized nematic liquid crystals. *Appl. Phys. Lett.* **81,** 2986-2988 (2002).

119. Yang, D.-K., Cui, Y., Nemati, H., Zhou, X. & Moheghi, A. Modeling aligning effect of polymer network in polymer stabilized nematic liquid crystals. en. *Journal of Applied Physics* **114.** issn : 0021-8979. doi :10.1063/1.4856295 (déc. 2013).

120. Broer, D., Crawford, G. P. & Zumer, S. *Cross-Linked Liquid Crystalline Systems : From Rigid Polymer Networks to Elastomers* en. isbn : 978-1-4200-4630-4 (CRC Press, jan. 2011).

121. Dierking, I., Kosbar, L. L., Lowe, A. C. & Held, G. A. Polymer network structure and electro-optic performance of polymer stabilized cholesteric textures II. The effect of UV curing conditions. *Liquid Crystals* **24,** 397-406. issn : 0267-8292. doi :10.1080/026782998207217 (mars 1998).

122. Anseth, K. S., Wang, C. M. & Bowman, C. N. Reaction behaviour and kinetic constants for photopolymerizations of multi(meth)acrylate monomers. *Polymer* **35,** 3243-3250. issn : 0032-3861. doi :10.1016/0032-3861(94)90129-5 (juill. 1994).

123. Colthup, N. B., Daly, L. H. & Wiberley, S. E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy* en. isbn : 978-0-08-091740-5 (Elsevier, oct. 1990).

124. McCormick, D. T., Chavers, R. & Guymon, C. A. Investigation of polymer nanostructure evolution during the formation of polymer/smectic liquid crystal composites. English. *Macromolecules* **34.** WOS :000171199300014, 6929-6935. issn : 0024-9297. doi :10.1021/ma010571r (sept. 2001).

125. Guymon, C. A. & Bowman, C. N. Polymerization Behavior and Kinetics during the Formation of Polymer-Stabilized Ferroelectric Liquid Crystals. *Macromolecules* **30,** 1594-1600. issn : 0024-9297. doi :10.1021/ma9616773 (mars 1997).

126. Courtecuisse, F., Karasu, F., Allonas, X., Croutxé-Barghorn, C. & van der Ven, L. Confocal Raman microscopy study of several factors known to influence the oxygen inhibition of acrylate photopolymerization under LED. *Progress in Organic Coatings* **92,** 1-7. issn : 0300-9440. doi :10.1016/j.porgcoat.2015.11.020 (mars 2016).

127. Scherzer, T. & Decker, U. Kinetic investigations on the UV-induced photopolymerization of a diacrylate by time-resolved FTIR spectroscopy : the influence of photoinitiator concentration, light intensity and temperature. en. *Radiation Physics and Chemistry* **55,** 615-619. issn : 0969-806X. doi :10.1016/S0969-806X(99)00257-1 (août 1999).

128. Wall, B. G. & Koenig, J. L. Studying the Curing Kinetics of a Diacrylate by Using Infrared Spectroscopy. en. *Applied Spectroscopy* **51,** 1453-1459. issn : 0003-7028. doi :10.1366/0003702971939181 (oct. 1997).

129. Oh, S. J., Lee, S. C. & Park, S. Y. Photopolymerization and photobleaching of n-butyl acrylate/fumed silica composites monitored by real time FTIR-ATR spectroscopy. en. *Vibrational Spectroscopy. A Collection of Papers Presented at the 3rd International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS-3), Delavan, WI, USA, 14-19 August 2005 - Part 2* **42,** 273-277. issn : 0924-2031. doi :10.1016/j.vibspec.2006.05.028 (nov. 2006).

130. Fung, Y. K. *et al.* Polymer networks formed in liquid crystals. *Liquid Crystals* **19,** 797-801. issn : 0267-8292. doi :10.1080/02678299508031102 (déc. 1995).

131. Panov, V. P., Song, J.-K., Mehl, G. H. & Vij, J. K. The Beauty of Twist-Bend Nematic Phase : Fast Switching Domains, First Order Fréedericksz Transition and a Hierarchy of Structures. en. *Crystals* **11,** 621. doi :10.3390/cryst11060621 (juin 2021).

132. Ma, R.-Q. & Yang, D.-K. Freedericksz transition in polymer-stabilized nematic liquid crystals. *Physical Review E* **61,** 1567-1573. doi :10.1103/PhysRevE.61.1567 (fév. 2000).

133. Sergan, V., Sergan, T., Dozov, I., Joly, S. & Voss, R. Orientational order induced by a polymer network in the isotropic phase of liquid crystal. *Physical Review E* **101,** 052705. doi :10.1103/PhysRevE.101.052705 (mai 2020).

134. Dessaud, N., Raynes, P. & Bonnett, P. Dielectric behavior of polymer-stabilized-liquid-crystal cells made from hosts with different ultraviolet absorptions. en. *Journal of Applied Physics* **96,** 4366-4371. issn : 0021-8979. doi :10.1063/1.1790589 (oct. 2004).

135. Broer, D. J., Hikmet, R. A. M. & Challa, G. In-situ photopolymerization of oriented liquid-crystalline acrylates, 4. Influence of a lateral methyl substituent on monomer and oriented polymer network properties of a mesogenic diacrylate. en. *Die Makromolekulare Chemie* **190,** 3201-3215. issn : 0025-116X. doi :https://doi.org/10.1002/macp.1989.021901218 (1989).

136. Baek, J.-I. *et al.* Fast Switching of Vertical Alignment Liquid Crystal Cells with Liquid Crystalline Polymer Networks. en. *Japanese Journal of Applied Physics* **48,** 056507. issn : 1347-4065. doi :10.1143/JJAP.48.056507 (mai 2009).

137. Hikmet, R. A. M. & Boots, H. M. J. Domain structure and switching behavior of anisotropic gels. *Physical Review E* **51,** 5824-5831. doi :10.1103/PhysRevE.51.5824 (juin 1995).

138. Ilk Capar, M. & Cebe, E. Rotational viscosity in liquid crystals : A molecular dynamics study. *Chemical Physics Letters* **407,** 454-459. issn : 0009-2614. doi :10.1016/j.cplett.2005.03.125 (mai 2005).

139. Cui, M. & Kelly, J. R. Temperature Dependence of Visco-Elastic Properties of 5CB. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* **331,** 49-57. issn : 1058-725X. doi :10.1080/10587259908047499 (août 1999).

140. Chatopadhayay, P. & Roy, S. K. Splay and Bend Elastic Constants in 7CB and 8CB. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* **257,** 89-98. issn : 1058-725X. doi :10.1080/10587259408033766 (déc. 1994).

141. Sun, J. *et al.* Preparation and thermo-optical characteristics of a smart polymer-stabilized liquid crystal thin film based on smectic A–chiral nematic phase transition. en. *Smart Materials and Structures* **23,** 125038. issn : 0964-1726. doi :10.1088/0964-1726/23/12/125038 (nov. 2014).

142. Dierking, I., Kosbar, L. L., Afzali-Ardakani, A., Lowe, A. C. & Held, G. A. Two-stage switching behavior of polymer stabilized cholesteric textures. en. *Journal of Applied Physics* **81,** 3007-3014. issn : 0021-8979. doi :10.1063/1.364335 (avr. 1997).

143. Li, X. *et al.* The effect of monomer and chiral dopant content on reverse-mode polymer stabilized cholesteric liquid crystal display. *Journal of Molecular Liquids* **309,** 113112. issn : 0167-7322. doi :10.1016/j.molliq.2020.113112 (juill. 2020).

144. Dierking, I., Kosbar, L. L., Afzali-Ardakani, A., Lowe, A. C. & Held, G. A. Network morphology of polymer stabilized liquid crystals. en. *Applied Physics Letters* **71,** 2454-2456. issn : 0003-6951. doi :10.1063/1.120087 (oct. 1997).

145. Li, L., Catanescu, C. O. & Chien, L.-C. *Dynamics of phase separation and morphology of polymer stabilized liquid crystals* in *Emerging Liquid Crystal Technologies III* **6911** (SPIE, jan. 2008), 133-140. doi :10.1117/12.767379.

146. Lee, K. M., Tondiglia, V. P., Godman, N. P., Middleton, C. M. & White, T. J. Blue-shifting tuning of the selective reflection of polymer stabilized cholesteric liquid crystals. en. *Soft Matter* **13,** 5842-5848. issn : 1744-6848. doi :10.1039/C7SM01190C (sept. 2017).

147. Mahyaoui, C. N., Mondiot, F., Dozov, I., Davidson, P. & Meyer, C. Influence of polymerisation parameters on the electro-optical properties of polymer-stabilised liquid crystals for smart glass application. *Liquid Crystals* **51,** 1995-2010. issn : 0267-8292. doi :10.1080/02678292.2024.2374952 (2024).

148. Jákli, A., Lavrentovich, O. D. & Selinger, J. V. Physics of liquid crystals of bent-shaped molecules. *Reviews of Modern Physics* **90,** 045004. doi :10.1103/RevModPhys.90.045004 (nov. 2018).

149. Krishnamurthy, K. S., Kanakala, M. B., Yelamaggad, C. V. & Kleman, M. Instabilities in the electric Freedericksz state of the twist-bend nematic liquid crystal CB7CB. en. *Soft Matter* **14,** 5393-5406. issn : 1744-6848. doi :10.1039/C8SM00554K (juill. 2018).

150. Panov, V. P. *et al.* Characterization of the Submicrometer Hierarchy Levels in the Twist-Bend Nematic Phase with Nanometric Helices via Photopolymerization. Explanation for the Sign Reversal in the Polar Response. *Nano Letters* **17,** 7515-7519. issn : 1530-6984. doi :10.1021/acs.nanolett.7b03441 (déc. 2017).

151. Kleman, M. & Krishnamurthy, K. S. Defects in the twist-bend nematic phase : Stabilities and instabilities of focal conic domains and related topics. *Physical Review E* **98,** 032705. doi :10.1103/PhysRevE.98.032705 (sept. 2018).

152. Vaupotič, N., Ali, M., Majewski, P. W., Gorecka, E. & Pociecha, D. Polarization Gratings Spontaneously Formed from a Helical Twist-Bend Nematic Phase. en. *ChemPhysChem* **19,** 2566-2571. issn : 1439-7641. doi :https://doi.org/10.1002/cphc.201800360 (2018).

153. Aouini, A. *Cristaux liquides nématiques de type Twist-Bend - mécanismes de commutation et applications* fr. Thèse de doct. (Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Atlantique, déc. 2020).

154. Mandle, R. J., Archbold, C. T., Sarju, J. P., Andrews, J. L. & Goodby, J. W. The Dependency of Nematic and Twist-bend Mesophase Formation on Bend Angle. en. *Scientific Reports* **6,** 36682. issn : 2045-2322. doi :10.1038/srep36682 (nov. 2016).

155. Meyer, C., Rabette, C., Gisse, P., Antonova, K. & Dozov, I. DH* in chiral smectics under electric field. en. *The European Physical Journal E* **39,** 76. issn : 1292-895X. doi :10.1140/epje/i2016-16076-7 (juill. 2016).

156. Meyer, C. Nematic twist-bend phase under external constraints. *Liquid Crystals* **43,** 2144-2162. issn : 0267-8292. doi :10.1080/02678292.2016.1204635 (déc. 2016).

157. Doane, J. W., Vaz, N. A., Wu, B.-G. & Žumer, S. Field controlled light scattering from nematic microdroplets. en. *Applied Physics Letters* **48,** 269-271. issn : 0003-6951. doi :10.1063/1.96577 (jan. 1986).

158. Scharf, T. *Polarized Light in Liquid Crystals and Polymers* en. isbn : 978-0-470-07436-7 (John Wiley & Sons, jan. 2007).

159. Nose, T. *et al.* Effects of low polymer content in a liquid-crystal microlens. EN. *Optics Letters* **22,** 351-353. issn : 1539-4794. doi :10.1364/OL.22.000351 (mars 1997).

160. Radka, B. P., Lee, T., Smalyukh, I. I. & White, T. J. The association of structural chirality and liquid crystal anchoring in polymer stabilized cholesteric liquid crystals. en. *Soft Matter* **20,** 1815-1823. issn : 1744-6848. doi :10.1039/D3SM01558K (fév. 2024).

161. Ghosh, A. K. *et al.* Polarization-independent electrically tunable phase grating fabricated from ultraviolet-curable liquid crystals. en. *Journal of Applied Physics* **96,** 5909-5911. issn : 0021-8979. doi :10.1063/1.1805181 (nov. 2004).

162. Chen, J., Bos, P. J., Vithana, H. & Johnson, D. L. An electro-optically controlled liquid crystal diffraction grating. en. *Applied Physics Letters* **67,** 2588-2590. issn : 0003-6951. doi :10.1063/1.115140 (oct. 1995).

163. Hendrikx, M., Schenning, A. P. H. J., Debije, M. G. & Broer, D. J. Light-Triggered Formation of Surface Topographies in Azo Polymers. en. *Crystals* **7,** 231. issn : 2073-4352. doi :10.3390/cryst7080231 (août 2017).

164. Berdin, A. *et al.* Analysis of light diffraction by azobenzene-based photoalignment layers. EN. *Optics Express* **30,** 29495-29506. issn : 1094-4087. doi :10.1364/OE.464278 (août 2022).

165. Mahyaoui, C. N., Davidson, P., Meyer, C. & Dozov, I. Polymerisation of twist-bend nematic textures for electro-optical applications. en. *Soft Matter* **20,** 4859-4867. issn : 1744-6848. doi :10.1039/D4SM00270A (juin 2024).

166. Ghosh, S. K. & Pal, T. Interparticle Coupling Effect on the Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles : From Theory to Applications. *Chemical Reviews* **107,** 4797-4862. issn : 0009-2665. doi :10.1021/cr0680282 (nov. 2007).

167. Kim, T., Lee, C.-H., Joo, S.-W. & Lee, K. Kinetics of gold nanoparticle aggregation : Experiments and modeling. *Journal of Colloid and Interface Science* **318,** 238-243. issn : 0021-9797. doi :10.1016/j.jcis.2007.10.029 (fév. 2008).

168. Zaitseva, N., Dai, Z. R., Leon, F. R. & Krol, D. Optical Properties of CdSe Superlattices. *Journal of the American Chemical Society* **127,** 10221-10226. issn : 0002-7863. doi :10.1021/ja051069f (juill. 2005).

169. Langer, J. *et al.* Present and Future of Surface-Enhanced Raman Scattering. *ACS Nano* **14,** 28-117. issn : 1936-0851. doi :10.1021/acsnano.9b04224 (jan. 2020).

170. Bodelón, G. *et al.* Detection and imaging of quorum sensing in Pseudomonas aeruginosa biofilm communities by surface-enhanced resonance Raman scattering. en. *Nature Materials* **15,** 1203-1211. issn : 1476-4660. doi :10.1038/nmat4720 (nov. 2016).

171. Li, F., Josephson, D. P. & Stein, A. Colloidal Assembly : The Road from Particles to Colloidal Molecules and Crystals. en. *Angewandte Chemie International Edition* **50,** 360-388. issn : 1521-3773. doi :https://doi.org/10.1002/anie.201001451 (2011).

172. Scarabelli, L., Hamon, C. & Liz-Marzán, L. M. *Design and Fabrication of Plasmonic Nanomaterials Based on Gold Nanorod Supercrystals** en. isbn : 978-0-429-29518-8. doi :10.1201/9780429295188-22 (Jenny Stanford Publishing, avr. 2020).

173. Goodby, J. W. *et al.* Transmission and Amplification of Information and Properties in Nanostructured Liquid Crystals. en. *Angewandte Chemie International Edition* **47,** 2754-2787. issn : 1521-3773. doi :https://doi.org/10.1002/anie.200701111 (2008).

174. Hegmann, T., Qi, H. & Marx, V. M. Nanoparticles in Liquid Crystals : Synthesis, Self-Assembly, Defect Formation and Potential Applications. en. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* **17,** 483-508. issn : 1574-1451. doi :10.1007/s10904-007-9140-5 (sept. 2007).

175. Prakash, J., Khan, S., Chauhan, S. & Biradar, A. M. Metal oxide-nanoparticles and liquid crystal composites : A review of recent progress. *Journal of Molecular Liquids* **297,** 112052. issn : 0167-7322. doi :10.1016/j.molliq.2019.112052 (jan. 2020).

176. Mishra, M., Dabrowski, R. S., Vij, J. K., Mishra, A. & Dhar, R. Electrical and electro-optical parameters of 4-octyl-4-cyanobiphenyl nematic liquid crystal dispersed with gold and silver nanoparticles. *Liquid Crystals* **42,** 1580-1590. issn : 0267-8292. doi :10.1080/02678292.2015.1071438 (nov. 2015).

177. Nealon, G. L. *et al.* Liquid-crystalline nanoparticles : Hybrid design and mesophase structures. en. *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **8,** 349-370. issn : 1860-5397. doi :10.3762/bjoc.8.39 (mars 2012).

178. Khatua, S. *et al.* Plasmonic NanoparticlesLiquid Crystal Composites. *The Journal of Physical Chemistry C* **114,** 7251-7257. issn : 1932-7447. doi :10.1021/jp907923v (avr. 2010).

179. Shiraishi, Y. *et al.* Frequency modulation response of a liquid-crystal electro-optic device doped with nanoparticles. en. *Applied Physics Letters* **81,** 2845-2847. issn : 0003-6951. doi :10.1063/1.1511282 (oct. 2002).

180. Lavrentovich, O. D. Transport of particles in liquid crystals. en. *Soft Matter* **10,** 1264-1283. issn : 1744-6848. doi :10.1039/C3SM51628H (fév. 2014).

181. Pagès, J. M., Ignés-Mullol, J. & Sagués, F. Anomalous Diffusion of Motile Colloids Dispersed in Liquid Crystals. *Physical Review Letters* **122,** 198001. doi :10.1103/PhysRevLett.122.198001 (mai 2019).

182. Kyrou, C. *et al.* Effect of quantum dots on the phase behavior and order of 8CB liquid crystal. *Journal of Molecular Liquids* **387,** 122568. issn : 0167-7322. doi :10.1016/j.molliq.2023.122568 (oct. 2023).

183. Atata, S. B. & Lelidis, I. Exploring Quantum Dots Size Impact at Phase Diagram and Electrooptical Properties in 8CB Liquid Crystal Soft-Nanocomposites. en. *Nanomaterials* **13,** 2980. issn : 2079-4991. doi :10.3390/nano13222980 (jan. 2023).

184. Tasinkevych, M., Park, S., Mundoor, H. & Smalyukh, I. I. Nanoparticle localization within chiral liquid crystal defect lines and nanoparticle interactions. *Physical Review E* **107,** 034701. doi :10.1103/PhysRevE.107.034701 (mars 2023).

185. Bitar, R., Agez, G. & Mitov, M. Cholesteric liquid crystal self-organization of gold nanoparticles. en. *Soft Matter* **7,** 8198-8206. issn : 1744-6848. doi :10.1039/C1SM05628J (sept. 2011).

186. Ok, J. M. *et al.* Controlling Smectic Liquid Crystal Defect Patterns by Physical Stamping-Assisted Domain Separation and Their Use as Templates for Quantum Dot Cluster Arrays. *Langmuir* **32,** 13418-13426. issn : 0743-7463. doi :10.1021/acs.langmuir.6b03355 (déc. 2016).

187. Suh, A., Ahn, H., Shin, T. J. & Yoon, D. K. Controllable liquid crystal defect arrays induced by an in-plane electric field and their lithographic applications. en. *Journal of Materials Chemistry C* **7,** 1713-1719. issn : 2050-7534. doi :10.1039/C8TC06042H (fév. 2019).

188. Honglawan, A. *et al.* Synergistic assembly of nanoparticles in smectic liquid crystals. en. *Soft Matter* **11,** 7367-7375. issn : 1744-6848. doi :10.1039/C5SM01458A (sept. 2015).

189. Cleret de Langavant, C. *Synthèse de Nanocristaux plasmoniques et manipulation par des cristaux liquides* fr. Thèse de doct. (Institut Polytechnique de Paris, fév. 2022).

190. Lee, E. *et al.* Fine Golden Rings : Tunable Surface Plasmon Resonance from Assembled Nanorods in Topological Defects of Liquid Crystals. *Advanced Materials* **28,** 2731-2736. issn : 1521-4095. doi :https://doi.org/10.1002/adma.201506084 (2016).

191. Rožič, B. *et al.* Theoretical and experimental study of the nanoparticle-driven blue phase stabilisation. en. *The European Physical Journal E* **34,** 17. issn : 1292-895X. doi :10.1140/epje/i2011-11017-8 (fév. 2011).

192. Leff, D. V., Brandt, L. & Heath, J. R. Synthesis and Characterization of Hydrophobic, Organically-Soluble Gold Nanocrystals Functionalized with Primary Amines. *Langmuir* **12,** 4723-4730. issn : 0743-7463. doi :10.1021/la960445u (jan. 1996).

193. Qi, H., Kinkead, B., Marx, V. M., Zhang, H. R. & Hegmann, T. Miscibility and Alignment Effects of Mixed Monolayer Cyanobiphenyl Liquid-Crystal-Capped Gold Nanoparticles in Nematic Cyanobiphenyl Liquid Crystal Hosts. *ChemPhysChem* **10,** 1211-1218. issn : 1439-4235. doi :10.1002/cphc.200800765 (juin 2009).

194. Miller, W. J., Gupta, V. K., Abbott, N. L., Tsao, M.-W. & Rabolt, J. F. Comparison of the anchoring of nematic liquid crystals on self-assembled monolayers formed from semi-fluorinated thiols and alkanethiols. *Liquid Crystals* **23,** 175-184. issn : 0267-8292. doi :10.1080/026782997208424 (août 1997).

195. Drawhorn, R. A. & Abbott, N. L. Anchoring of Nematic Liquid Crystals on Self-Assembled Monolayers Formed from Alkanethiols on Semitransparent Films of Gold. *J. Phys. Chem.* **99,** 16511-16515. doi :https://doi.org/10.1021/j100045a004 (1995).

196. Jing, C. *et al.* Chrominance to Dimension : A Real-Time Method for Measuring the Size of Single Gold Nanoparticles. *Analytical Chemistry* **84,** 4284-4291. issn : 0003-2700. doi :10.1021/ac203118g (mai 2012).

197. Liu, X. P., Ni, Y. & He, L. H. Size-dependent assembly of ligated gold nanocrystals in two dimensions. en. *Journal of Physics : Condensed Matter* **28,** 445201. issn : 0953-8984. doi :10.1088/0953-8984/28/44/445201 (sept. 2016).

198. Kister, T., Monego, D., Mulvaney, P., Widmer-Cooper, A. & Kraus, T. Colloidal Stability of Apolar Nanoparticles : The Role of Particle Size and Ligand Shell Structure. *ACS Nano* **12,** 5969-5977. issn : 1936-0851. doi :10.1021/acsnano.8b02202 (juin 2018).

199. Njoki, P. N. *et al.* Size Correlation of Optical and Spectroscopic Properties for Gold Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C* **111,** 14664-14669. issn : 1932-7447. doi :10.1021/jp074902z (oct. 2007).

200. Yoon, D. K. *et al.* Internal structure visualization and lithographic use of periodic toroidal holes in liquid crystals. en. *Nature Materials* **6,** 866-870. issn : 1476-4660. doi :10.1038/nmat2029 (nov. 2007).

201. Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces* en-US. isbn : 978-0-12-391927-4 (Elsevier, juin 2011).

202. Gim, M.-J., Beller, D. A. & Yoon, D. K. Morphogenesis of liquid crystal topological defects during the nematic-smectic A phase transition. en. *Nature Communications* **8,** 1-9. issn : 2041-1723. doi :10.1038/ncomms15453 (mai 2017).

203. Mirzaei, J., Reznikov, M. & Hegmann, T. Quantum dots as liquid crystal dopants. *J. Mater. Chem.* **22.** doi :10.1039/c2jm33274d (2012).

204. Pratibha, R., Park, W. & Smalyukh, I. I. Colloidal gold nanosphere dispersions in smectic liquid crystals and thin nanoparticle-decorated smectic films. *Journal of Applied Physics* **107,** 063511. issn : 0021-8979. doi :10.1063/1.3330678 (mars 2010).

205. Motte, L. & Pileni, M. P. Self-Assembled Monolayer of Nanosized Particles Differing by Their Sizes. *The Journal of Physical Chemistry* **99,** 16425-16429. doi :https://doi.org/10.1021/j100044a033 (1995).

206. Clark, N. A. Surface memory effects in liquid crystals : Influence of surface composition. *Physical Review Letters* **55,** 292-295. doi :10.1103/PhysRevLett.55.292 (juill. 1985).

207. Johnson, P. B. & Christy, R. W. Optical Constants of the Noble Metals. *Physical Review B* **6,** 4370-4379. doi :10.1103/PhysRevB.6.4370 (déc. 1972).

208. Scarangella, A., Soldan, V. & Mitov, M. Biomimetic design of iridescent insect cuticles with tailored, self-organized cholesteric patterns. en. *Nature Communications* **11,** 1-10. issn : 2041-1723. doi :10.1038/s41467-020-17884-0 (août 2020).

209. Goerlitzer, E. S. A., Taylor, R. N. K. & Vogel, N. Bioinspired Photonic Pigments from Colloidal Self-Assembly. en. *Advanced Materials* **30,** 1706654. issn : 1521-4095. doi :https://doi.org/10.1002/adma.201706654 (2018).

210. Ge, J. & Yin, Y. Responsive Photonic Crystals. en. *Angewandte Chemie International Edition* **50,** 1492-1522. issn : 1521-3773. doi :https://doi.org/10.1002/anie.200907091 (2011).

211. Ma, L.-L. *et al.* Self-assembled liquid crystal architectures for soft matter photonics. en. *Light : Science & Applications* **11,** 1-24. issn : 2047-7538. doi :10.1038/s41377-022-00930-5 (sept. 2022).

212. Vicari, L. *Optical Applications of Liquid Crystals* en. isbn : 978-1-4200-3374-8 (CRC Press, avr. 2016).

213. Lavrentovich, O. D. Electromagnetically tunable cholesterics with oblique helicoidal structure [Invited]. EN. *Optical Materials Express* **10,** 2415-2424. issn : 2159-3930. doi :10.1364/OME.403810 (oct. 2020).

214. Frka-Petesic, B. *et al.* Structural Color from Cellulose Nanocrystals or Chitin Nanocrystals : Self-Assembly, Optics, and Applications. *Chemical Reviews* **123,** 12595-12756. issn : 0009-2665. doi :10.1021/acs.chemrev.2c00836 (déc. 2023).

215. Kato, R., Mikami, T. & Kato, T. 2D Photonic Colloidal Liquid Crystals Composed of Self-Assembled Rod-Shaped Particles. en. *Advanced Materials* **n/a,** 2404396. issn : 1521-4095. doi :https://doi.org/10.1002/adma.202404396 (2024).

216. Huang, S.-Y., Huang, B.-Y., Kang, C.-C. & Kuo, C.-T. Diffraction and Polarization Properties of Electrically–Tunable Nematic Liquid Crystal Grating. en. *Polymers* **12,** 1929. issn : 2073-4360. doi :10.3390/polym12091929 (sept. 2020).

217. Nys, I., Stebryte, M., Ussembayev, Y. Y., Beeckman, J. & Neyts, K. Tilted Chiral Liquid Crystal Gratings for Efficient Large-Angle Diffraction. en. *Advanced Optical Materials* **7,** 1901364. issn : 2195-1071. doi :https://doi.org/10.1002/adom.201901364 (2019).

218. Gorkunov, M. V. *et al.* Liquid-Crystal Metasurfaces Self-Assembled on Focused Ion Beam Patterned Polymer Layers : Electro-Optical Control of Light Diffraction and Transmission. *ACS Applied Materials & Interfaces* **12,** 30815-30823. issn : 1944-8244. doi :10.1021/acsami.0c07320 (juill. 2020).

219. Sutherland, R. L., Tondiglia, V. P., Natarajan, L. V., Bunning, T. J. & Adams, W. W. Electrically switchable volume gratings in polymer-dispersed liquid crystals. en. *Applied Physics Letters* **64,** 1074-1076. issn : 0003-6951. doi :10.1063/1.110936 (fév. 1994).

220. Matsumoto, S. *et al.* Phase grating using a ferroelectric liquid-crystal mixture with a photocurable liquid crystal. en. *Journal of Applied Physics* **99.** issn : 0021-8979. doi :10.1063/1.2202238 (juin 2006).

221. Subacius, D., Shiyanovskii, S., Bos, P. & Lavrentovich, O. Cholesteric gratings with field-controlled period. *Appl. Phys. Lett.* **71.** doi :10.1063/1.120325 (1997).

222. Suresh, K. A., Sah, Y., Sunil Kumar, P. B. & Ranganath, G. S. Optical diffraction in chiral smectic-C liquid crystals. *Physical Review Letters* **72,** 2863-2866. doi :10.1103/PhysRevLett.72.2863 (mai 1994).

223. Wu, S.-B. *et al.* Smectic Defect Engineering Enabled by Programmable Photoalignment. en. *Advanced Optical Materials* **8,** 2000593. issn : 2195-1071. doi :https://doi.org/10.1002/adom.202000593 (2020).

224. Baldry, I. K., Bland-Hawthorn, J. & Robertson, J. G. Volume Phase Holographic Gratings : Polarization Properties and Diffraction Efficiency. en. *Publications of the Astronomical Society of the Pacific* **116,** 403. issn : 1538-3873. doi :10.1086/383622 (avr. 2004).

225. Kim, S.-H., Oh, S.-W. & Yoon, T.-H. Enhancement of absorption and haze with hybrid anchoring of dye-doped cholesteric liquid crystals. EN. *Optics Express* **26,** 14259-14266. issn : 1094-4087. doi :10.1364/OE.26.014259 (mai 2018).

226. Luo, D., Wu, J., Guo, Z., Xia, J. & Hu, W. Generation and regularization of zigzag focal conic domains guided by thermodynamic-driven topological defect evolution. *Giant* **20,** 100327. issn : 2666-5425. doi :10.1016/j.giant.2024.100327 (déc. 2024).

227. Clark, N. A. & Hurd, A. J. Elastic light scattering by smectic A focal conic defects. en. *Journal de Physique* **43,** 1159-1165. issn : 0302-0738, 2777-3396. doi :10.1051/jphys:019820043070115900 (juill. 1982).

228. Mondain-Monval, O. *et al.* Anisotropic Rayleigh scattering investigations in smectic A liquid crystal phases. en. *The Journal of Chemical Physics* **101,** 6301-6317. issn : 0021-9606. doi :10.1063/1.468384 (oct. 1994).

229. Nawa, N. & Nuo, D. Light-Scattering Characteristics in Smectic A Liquid Crystals. en. *Japanese Journal of Applied Physics* **30,** 1038. issn : 1347-4065. doi :10.1143/JJAP.30.1038 (mai 1991).

230. Ozbek, H., Ustunel, S., Kutlu, E. & Cetinkaya, M. C. A simple method to determine high-accuracy refractive indices of liquid crystals and the temperature behavior of the related optical parameters via high-resolution birefringence data. *Journal of Molecular Liquids* **199,** 275-286. issn : 0167-7322. doi :10.1016/j.molliq.2014.09.003 (nov. 2014).

231. Kogelnik, H. Coupled Wave Theory for Thick Hologram Gratings. en. *Bell System Technical Journal* **48,** 2909-2947. issn : 1538-7305. doi :https://doi.org/10.1002/j.1538-7305.1969.tb01198.x (1969).

232. Lavrentovich, O. D., Kléman, M. & M. Pergamenshchik, V. Nucleation of focal conic domains in smectic A liquid crystals. en. *Journal de Physique II* **4,** 377-404. issn : 1155-4312, 1286-4870. doi :10.1051/jp2:1994135 (fév. 1994).

233. Cladis, P. E. & Torza, S. Growth of a smectic A from a bent nematic phase and the smectic light valve. en. *Journal of Applied Physics* **46,** 584-599. issn : 0021-8979. doi :10.1063/1.321663 (fév. 1975).

234. Forsyth, A. R. *Lectures on the differential geometry of curves and surfaces* (Cambridge, University press, 1912).

235. Blanc, C. *Etude de l'interface lamellaire-éponge des systèmes lyotropes gonflés : du facettage volumique et des formes de croissance aux modèles microscopiques* fr. Thèse de doct. (Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, jan. 2000).

236. Ohzono, T., Takenaka, Y. & Fukuda, J.-i. Focal conics in a smectic-A liquid crystal in microwrinkle grooves. en. *Soft Matter* **8,** 6438-6444. issn : 1744-6848. doi :10.1039/C2SM25416F (mai 2012).

237. Designolle, V., Herminghaus, S., Pfohl, T. & Bahr, C. AFM Study of Defect-Induced Depressions of the Smectic-A/Air Interface. *Langmuir* **22,** 363-368. issn : 0743-7463. doi :10.1021/la0525224 (jan. 2006).

238. Fournier, J. B., Dozov, I. & Durand, G. Surface frustration and texture instability in smectic-A liquid crystals. *Physical Review A* **41,** 2252-2255. doi :10.1103/PhysRevA.41.2252 (fév. 1990).

239. Yoon, D. K. *et al.* Liquid-crystal periodic zigzags from geometrical and surface-anchoring-induced confinement : Origin and internal structure from mesoscopic scale to molecular level. *Physical Review E* **82,** 041705. doi :10.1103/PhysRevE.82.041705 (oct. 2010).

240. Zappone, B. & Lacaze, E. Surface-frustrated periodic textures of smectic-A liquid crystals on crystalline surfaces. *Physical Review E* **78,** 061704. doi :10.1103/PhysRevE.78.061704 (déc. 2008).