

+

DOC / 530.4 - 01 / 01

UNIVERSITE ABDELKADER BELKAID
 FACULTE DES SCIENCES
 TLEMCEM, ALGERIE



UNIVERSITE DES SCIENCES
USTL
 ET TECHNOLOGIES DE LILLE 1
 FRANCE

THESE

Cotutelle

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité Physique des polymères



Structure et propriétés des systèmes à base de polymères et de cristaux liquides

Par

Djamila BENAÏSSA

Soutenue le 24 Novembre 2009 devant la commission d'examen

TABTI Boufeldja

Pr. UABB, Tlemcen, Algérie

Président

BENHARRATS Nassira

Pr. USTO, Oran, Algérie

Rapporteur

LECLERCQ Laurent

Dr. CNRS, Montpellier, France

Rapporteur

LEGRAND Christian

Pr. ULCO, Dunkerque, France

Examineur

MECHERNENE Lahcène

Pr. UABB, Tlemcen, Algérie

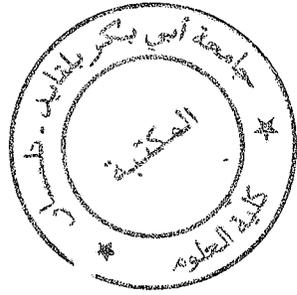
Directeur de Thèse

MASCHKE Ulrich

Dr. CNRS, USTL Lille, France

Directeur de Thèse





*A mes Parents,
A ma Famille,
A ceux qui me sont chers (es).*

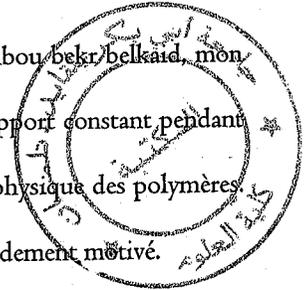
REMERCIEMENTS



Je tiens à remercier Monsieur Ulrich MASCHKE, Directeur de Recherche au CNRS, mon directeur de thèse, pour la partie française. Qu'il trouve en ces mots, toute ma gratitude et toute ma reconnaissance pour le travail accompli durant ces quatre dernières années. J'ai eu à apprendre avec lui, beaucoup de choses dans le domaine de la Science. J'ai appris avec lui la passion pour la recherche, la discipline dans le travail et la logique dans les idées.

Merci pour toutes les connaissances partagées dans le domaine des PDLC. Merci pour ton immense patience.

J'aimerais remercier aussi Lahcène MECHERNENE, Professeur à l'université Abou bekkr/bellaid, mon directeur de thèse pour la partie algérienne, pour ses précieux conseils et son support constant pendant la durée de mes travaux de recherche et lors de la rédaction de ce manuscrit en physique des polymères. Son inspiration son engagement et son dévouement pour la recherche m'ont grandement motivé.



Je remercie vivement Madame Nassira BENHARRATS, professeur à l'Université USTO d'Oran Algérie, et Laurent LECLERCQ, Directeur de Recherche au CNRS Montpellier, pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Je suis honoré de l'intérêt qu'ils ont manifesté pour ce travail.

Je tiens à remercier également Monsieur Boufeldja TABTI, Professeur à l'université de Tlemcen, Algérie pour avoir accepté la présidence du jury.

Je suis très reconnaissante envers Monsieur Christian LEGRAND, Professeur à l'Université du Littoral Côte d'Opale, qui m'a fait l'honneur de participer au jury.

Je tiens à remercier en finale spécialement mes collègues les docteurs: Hanal Abu Zanat, Karima Ben Tayeb, Rachid Meziane, Haciba Bensaid, Rachid Hadji et Dali youcef Boumedienne pour leurs soutiens constant et leur présence qui m'a encouragé de continuer mes travaux.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	I
CHAPITRE I : CONCEPTS GENERAUX SUR LES CRISTAUX LIQUIDES ET MATERIAUX PDLC	5
I Les cristaux liquides	6
I.1 Introduction	6
I.2 Les cristaux liquides	6
I.3 Les catégories de cristal liquide	7
I.3.1 <i>Les cristaux liquides thermotropes</i>	7
I.3.1 <i>Les cristaux liquides lyotropes</i>	8
I.4 Quelques phases du cristal liquide	8
I.4.1 <i>La phase nématique</i>	8
I.4.2 <i>La phase sméctique</i>	9
I.4.3 <i>La phase cholestérique</i>	10
I.5 Propriétés optique	11
II Les Polymères	12
II.1 Description	12
II.2 Processus de Fabrication	13
III Cristaux liquides dispersés dans les polymères	15
III.1 Caractéristiques électro-optiques	15
III.2 Fonctionnement d'un film PDLC	17
III.3 Préparation de PDLC	19
III.4 Configurations et ancrages des gouttelettes	23
III.5 Applications des PDLC	24
III.5.1 <i>Visualisation</i>	25
III.5.2 <i>Vitrage à opacité variable</i>	25
CHAPITRE II: ELABORATION DES MATERIAUX ET METHODES DE CARACTERISATION	26
I Matériaux utilisés	27

I.1 Le cristal Liquide	27
I. 2 Le monomère	28
I. 3 Le photo-amorceur	29
II Elaboration des composites polymère/cristal liquide	30
III Méthodes de caractérisation	31
III.I Analyse par spectroscopie IRTF	31
III.I.1 Introduction	31
III.I.2 Préparation des cellules	33
III.I.3 Analyse des spectres IRTF	35
III.I.4 Résultats et discussions	41
<i>III.I.4.1 Composites polymères/cristaux liquides irradiés sous UV</i>	41
<i>III. I.4.2 Etude en fonction de la concentration du cristal liquide</i>	41
III. 2 Etude électro-optique	43
III.2.1 Introduction	43
III. 2. 2 Description d'une réponse électro-optique des PDLCs	49
III. 2. 3 Paramètres influençant les réponses électro-optiques	50
III. 2.4 Paramètres expérimentaux	53
III.2 5 Résultats et discussions	57
III.3 Microscopie Optique à lumière Polarisée (MOP)	62
III.3.1 Introduction	62
III.3.2 Résultats et discussions	64
III. 4 Analyse Enthalpique Différentielle	67
III.4.1 Elaboration	69
III.4.2 Principe de fonctionnement de la DSC	70
III.4.3 Résultats et discussions	71
a) Thermogrammes	71
b) Température de transition	72
c) Enthalpie libre et calcul de la fraction de cristal liquide ségréguée	73

CHAPITRE IV: APPLICATION DU MODELE A L'ETUDE DE LA TRANSMITTANCE DES FILMS PDLC.	I37
I Introduction	I38
II Matériaux PDLC utilisés dans l'étude théorique et expérimentale de la réponse électro-optique	I39
II.1 Constituants et préparation	I39
II.2 Propriétés physiques du E7	I40
II.3 Echantillons élaborés sous bombardement électronique (EB)	I40
II.4 Echantillons élaborés sous rayonnement UV d'une lampe dynamique	I41
II.5 Echantillons élaborés sous rayonnement UV d'une lampe statique	I41
III Résultats et discussion	I42
III.1 Indice de réfraction de la matrice de polymère	I42
III.2 Comportement électro-optique	I43
III.3 Résultats théoriques	I47
III.3.1 Introduction	I47
III.3.2 Effet de la taille des gouttelettes	I49
III.3.3 Effet de la variation de l'indice de réfraction et de la constante diélectrique du polymère	I55
III.3.4 Effet du coefficient de courbure C	I59
III.3.5 Effet de l'épaisseur du film	I62
III.4 Comparaison des résultats électrooptiques avec la théorie	I64
CONCLUSION GENERALE	I74
BIBLIOGRAPHIE	I79

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Le travail de cette thèse a été mené dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Université des Sciences et Technologies de Lille1 (France) et le Laboratoire de Recherches sur les Macromolécules de l'Université de Tlemcen (Algérie).

Ce travail qui porte sur « la structure et les propriétés des systèmes à base de polymères et de cristaux liquides » poursuit et complète les études déjà entreprises concernant l'élaboration et la caractérisation des mélanges polymères/cristaux liquides en apportant une contribution sur la modélisation de la réponse électro-optique de ces matériaux.

Nous nous intéressons particulièrement aux matériaux plus connus sous la nomenclature anglaise de Polymer Dispersed Liquid Crystal en abrégé PDLC. Ce sont des matériaux solides plus ou moins flexibles, élaborés par des procédés de séparation de phase, qui se présentent sous la forme de films minces constitués d'une dispersion de domaines micrométriques remplis de molécules de cristal liquide nématique, appelés gouttelettes, dans une matrice polymère. Ces matériaux présentent une importance considérable venant des divers problèmes fondamentaux qu'ils soulèvent ainsi que des applications électrooptiques nombreuses auxquelles ils donnent lieu.

Notre motivation essentielle dans ce travail est de proposer l'utilisation d'un modèle simple approximatif qui permettrait d'interpréter et de prédire le comportement de la réponse électro-optique de ces matériaux. Le but est donc d'étudier la possibilité d'utiliser un modèle très simple qui pourrait décrire de façon convenable la réponse optique de ces matériaux PDLC dont la structure est très complexe.

La compréhension de la réponse électro-optique de ces systèmes est très importante aussi bien d'un point de vue fondamental qu'appliqué. Beaucoup de travaux ont été effectués pour comprendre et quantifier le phénomène de la réponse optique de ces matériaux, à des champs électrique et magnétique. La structure complexe du cristal liquide, confiné à l'intérieur des gouttelettes, rend la modélisation très difficile et une solution exacte de la modélisation de la réponse électro-optique de ces matériaux n'est pas évidente, même dans les structures plus simples. On utilise, ici, un modèle simple approximatif basé sur l'hypothèse que quand le champ électrique est appliqué, la configuration interne des gouttelettes de cristal liquide ne

change pas de façon significative. L'utilité de ce modèle réside dans sa capacité de donner une description convenable de la réponse électro-optique de ces matériaux.

Dans un premier temps, une étude bibliographique sera menée. Le premier chapitre concerne les définitions de base sur les cristaux liquides ainsi que les différentes structures qu'ils peuvent présenter. Les matériaux PDLC sont définis et décrits de façon détaillée et l'accent est mis sur leurs préparations ainsi que leurs principales fonctionnalités électrooptiques.

Le deuxième chapitre porte sur la description de la préparation des composites PDLC. Les matériaux employés dans cette étude (cristal liquide, polymères, monomère, photoamorceur, rayonnement) et les méthodes de séparation de phases induites, par photo polymérisation, seront successivement et aisément détaillés. Une caractérisation expérimentale du cristal liquide, au sein du polymère, est faite à l'aide d'une étude détaillée : Nous commençons par l'analyse et le suivi cinétique de la polymérisation radicalaire d'un acrylate dans un solvant de cristal liquide nématique. La solubilité du système est déterminée en recourant à la calorimétrie enthalpique différentielle. En parallèle, nous analyserons les effets du confinement sur les différentes transitions de phases du cristal liquide. Nous déterminerons, ensuite, la structure du composite à différentes concentrations de cristal liquide. Dans cet objectif, la microscopie électronique à balayage est le bon outil qui va nous aider à avoir une idée sur la morphologie, la limite de séparation de phase et la structure du réseau polymère. Elle peut nous révéler approximativement la taille des domaines ségrégués. Le suivi du comportement de la réponse électro-optique des PDLC sous effet d'un champ externe sera fait par l'étude électro-optique de ces matériaux.

Le chapitre 3 sera consacré à une description détaillée du modèle de la réponse électro-optique. Ce modèle est basé sur une hiérarchie de paramètres d'ordre de gouttelettes et d'échantillon. L'expression théorique de l'intensité transmise, par ces films PDLC, dépendra de la section efficace de diffusion totale de ces matériaux. On établira les équations de cette section de diffusion totale dans deux approximations théoriques : Approche de la diffraction anormale (ADA), valide pour des gouttelettes de dimensions grandes devant la longueur d'onde de la lumière, et approche de Rayleigh Gans (RGA), valable pour des tailles de dimensions plus petites que cette dernière, sont utilisées dans ce modèle.

Dans le quatrième et dernier chapitre, on considère l'application du modèle à l'étude de la réponse électro-optique d'un film PDLC. Des courbes théoriques traduisant les variations de la transmission, calculée dans les deux approximations, en fonction du voltage appliqué sont présentées. On montre aussi l'importance de certains paramètres cruciaux de ces systèmes, comme la taille des gouttelettes, l'épaisseur du film, les indices de réfraction et le coefficient de courbure, sur la réponse électro-optique. Les calculs obtenus par le modèle, dans les différentes approximations, seront ensuite confrontés aux valeurs expérimentales des réponses électrooptiques obtenues par des échantillons élaborés sous bombardement électronique et en présence d'un rayonnement UV. On déterminera à la fin, pour chaque type d'échantillons (EB ou UV), et pour chaque approximation utilisée, les conditions pour lesquelles il y a accord entre le modèle et l'expérience.

CHAPITRE I

*CONCEPTS GENERAUX SUR LES
CRISTAUX LIQUIDES ET MATERIAUX
PDLC*

I Les cristaux liquides

I.1 Introduction

L'étude des cristaux liquides a débuté il y a un peu plus d'un siècle, soit en 1888 lorsqu'un botaniste autrichien nommé Friedrich Reinitzer en fit la découverte. Comme c'est très souvent le cas, celle-ci fût faite tout à fait par hasard... Reinitzer étudiait le rôle du cholestérol dans les plantes et c'est en observant le comportement sous l'effet de la température d'une substance organique, soit le benzoate de cholestéryle, qu'il observa deux points de fusion. En fait, il constata qu'en chauffant son échantillon solide (phase solide), ce dernier se changeait tout d'abord en un liquide trouble (phase cristal liquide), puis s'il continuait d'élever la température le liquide trouble devenait transparent (phase liquide). En même temps où il fit cette découverte, un physicien allemand nommé Otto Lehmann étudiait le comportement de substances lors de leur cristallisation, ce dernier fut un des premiers scientifiques à utiliser un microscope polarisant muni d'une platine chauffante. Ainsi, Reinitzer fit part de sa découverte à Lehmann, sachant qu'elle l'intéressait beaucoup, et ce dernier fut donc un des premiers scientifiques à étudier ce qu'il appela lui-même les « cristaux liquides»¹.

I.2 Les cristaux liquides

Mais, en fait, qu'est-ce qu'un cristal liquide? Tout d'abord, il faut comprendre que ce n'est pas toutes les molécules qui ont la capacité d'avoir une phase cristal liquide. Cette phase possède la fluidité de la phase liquide et un certain ordre orientationnel qui est propre à la phase solide.

Autrement dit, une substance dans la phase cristal liquide est un solide où les molécules ont beaucoup de liberté translationnel (à l'état solide cette liberté est très faible). L'orientation des cristaux liquides est due au fait que les molécules possèdent un dipôle et/ou un substituant polarisable. Cette orientation rend les cristaux liquides très anisotropes. Un matériau anisotrope est un matériau dont les propriétés dépendent de la direction dans laquelle elles sont mesurées. C'est cette caractéristique qui donne des propriétés optiques très intéressantes

¹ P. J. Collins, *Liq. Cryst.*, p 222, (1990).

aux cristaux liquides. D'ailleurs, la très grande majorité des applications et de la recherche sur les cristaux liquides sont dans le domaine de l'optique.

I.3 Les catégories de cristal liquide

L'état mésomorphe possède des propriétés intermédiaires entre celles d'un cristal solide, constitué d'atome ou de molécules rangées avec un ordre de position et d'orientation et celles d'un liquide, où aucun ordre de position n'existe. Les cristaux liquides présentent un grand nombre de mésophases de symétries différentes. Pour préciser la nature du matériau mésogène on fait la distinction entre des CL : les cristaux liquides thermotropes et les cristaux liquides lyotropes.

I.3.1 Les cristaux liquides thermotropes

La majorité des cristaux liquides sont thermotropes, c'est-à-dire que la phase cristal liquide est atteinte en augmentant et/ou en diminuant la température (figure I). Ces cristaux liquides peuvent être séparés en deux types, soit les cristaux liquides énantiotropiques et les cristaux liquides monotropiques. Les cristaux liquides énantiotropiques peuvent atteindre leur phase cristal liquide en augmentant ou en diminuant la température (les deux façons sont possibles) tandis que les cristaux liquides monotropiques peuvent atteindre la leur d'une seule façon, soit en chauffant, soit en refroidissant, mais pas les deux. Chimiquement, il y a deux types de cristaux liquides thermotropes. Il y a d'abord ceux dont les molécules ont une forme de cylindres allongés et qui ont une géométrie anisotrope, et il y a ceux en forme de disque qui consiste en un corps aromatique (plusieurs cycles aromatiques adjacents). Les mésophases thermotropes sont causées par les forces de dispersion anisotropes entre les molécules.

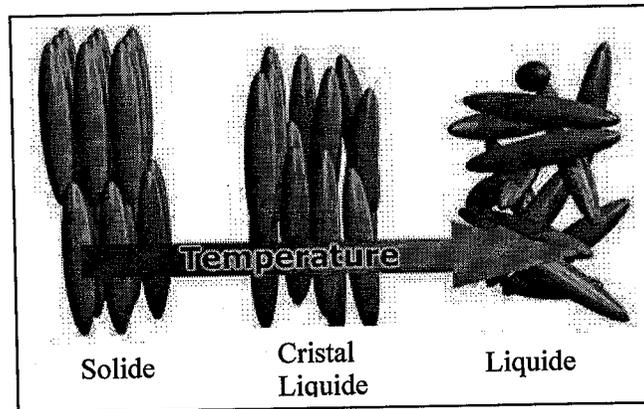


Figure I: Cristal liquide thermotrope nématique.

I.3.2 Les cristaux liquides lyotropes

Les cristaux liquides lyotropes, eux, atteignent leur phase cristal liquide par interactions avec un solvant (et non pas par changement de température). Les mésogènes lyotropes sont amphiphiles, c'est-à-dire qu'ils sont composés d'une partie lyophile (attiré par le solvant) et d'une partie lyotrope (repoussée par le solvant). Ceci crée la formation de micelles où les parties lyophobes se regroupent ensemble et les parties lyophiles s'étendent dans le solvant en « protégeant » les parties lyophobes.

I.4 Quelques phases du cristal liquide

On a vu que outre les trois phases « ordinaire »-solide, liquide, gaz- il existe une autre phase moins connue, soit la phase cristal liquide. Or, cette phase peut se subdiviser en plusieurs autres phases ayant toutes des degrés d'ordre différent. Evidemment, toutes ces phases ne sont pas présentes chez tous les cristaux liquides.

I.4.1 La phase nématique

La première phase que l'on peut observer lorsqu'on part de la phase liquide et que l'on diminue la température est la phase nématique. Cette phase est la plus connue, la plus simple et aussi celle que l'on trouve le plus souvent dans les cristaux liquides. Si certains cristaux liquides possèdent plus d'une phase cristal liquide, beaucoup en ont une seule, en l'occurrence

la phase nématique. Les molécules de cette phase sont toutes alignées dans la même direction mais elles n'ont cependant pas d'ordre positionnel (figure 2).

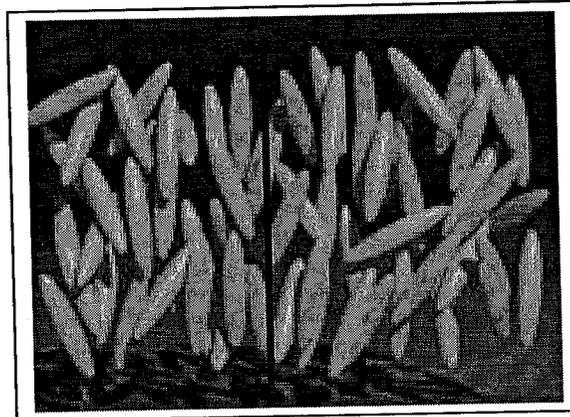


Figure 2: Illustration de la phase nématique.

1.4.2 La phase smectique

La phase smectique (figure 3) est semblable à la phase nématique en ce sens que dans les deux cas les molécules sont alignées suivant un même axe directionnel. Par contre, dans la phase smectique, il y a un certain niveau d'ordre translationnel qui est absent de la phase nématique.

Les molécules tendent à former des plans ou des couches, ce qui crée un ordre positionnel (ou translationnel). Il existe une douzaine de variations de cette phase smectique. Sans toutes les mentionner et les décrire, disons que les deux plus connues sont la phase smectique-A et la phase smectique-C. Dans la mésophase smectique A, l'axe directeur est perpendiculaire au plan tandis que dans la mésophase smectique-C, il forme un angle avec les plans. Mentionnons qu'étant donné que l'ordre est augmenté, la phase smectique se rapproche plus de la phase solide que la phase nématique

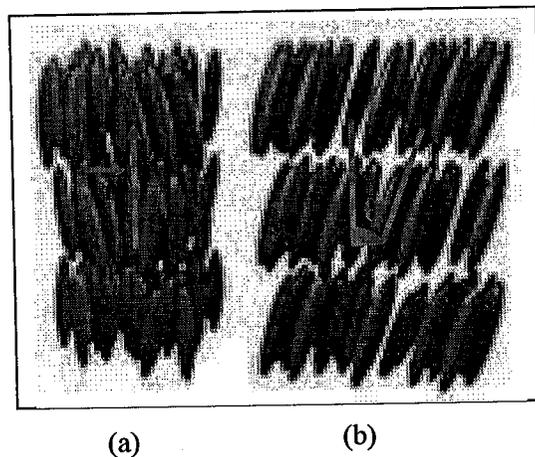


Figure 3: Illustration de la phase smectique A (a) et smectique C (b).

1.4.3 La phase cholestérique

Les cristaux liquides cholestériques sont aussi appelés «nématiques chirals» étant donné qu'ils sont composés de molécules nématiques ayant la particularité de posséder un centre chiral. Ce centre chiral produit des forces intermoléculaires qui alignent les molécules avec un léger angle entre elles. Ceci mène à la création d'une structure hélicoidale : l'axe directeur tourne progressivement le long d'un axe perpendiculaire que l'on appelle l'axe hélicoidale. Ces cristaux liquides comportent plusieurs textures (ou états) différentes (figure 4).

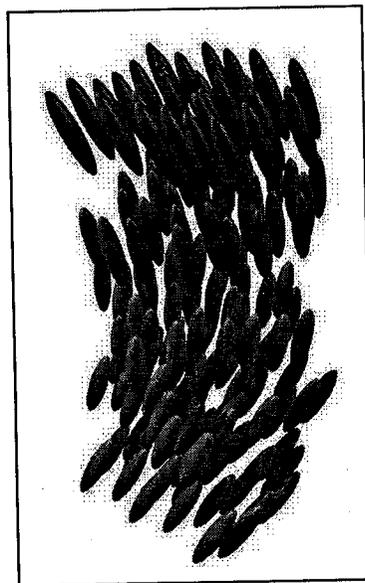


Figure 4: Illustration de la phase cholestérique.

Une des caractéristiques importantes des CL est leur facilité à s'orienter en raison de leur fluidité et de leur simplicité ordonnée. Par exemple, l'application d'un champ électrique sur un CL provoque l'induction d'une orientation des molécules CL à l'échelle macroscopique en raison de leurs propriétés électriques². De plus, l'effet d'orientation induit des CL, observé en relation avec un champ électrique appliqué, est supérieur à ce que l'on observe chez les solides et les liquides³. Lorsque des molécules ayant un moment dipolaire permanent sont exposées à un champ électrique, ces dipôles peuvent s'aligner le long de la direction du champ électrique. En ce qui concerne les molécules qui ne possèdent pas de dipôle permanent, l'application d'un champ électrique provoque un moment dipolaire induit qui contribue à la polarisation de la molécule. La polarisation est simplement le moment dipolaire induit par unité de volume, symbolisé par le vecteur P . L'orientation résultante face au champ électrique appliqué n'est pas un effet majeur chez les solides et liquides, mais peut être beaucoup plus importante pour les CL. Par exemple, si la molécule CL possède un moment dipolaire⁴ permanent élevé, parallèle au grand axe de la molécule, l'anisotropie de la constante diélectrique du CL est large. Si les molécules CL sont hautement polarisables, leur permittivité relative (constante diélectrique) est élevée et cela leur confère la propriété de s'aligner dans un champ électrique.

I.5 Propriétés optiques

La forte anisotropie des cristaux liquides (géométrie des molécules, présence de groupement polaires)⁴ est à l'origine de l'anisotropie des propriétés physiques des cristaux liquides (anisotropie optique, diélectrique, électrique, magnétique, etc....)⁵

Nous nous intéressons plus particulièrement à deux propriétés physiques particulières de ces mésophases : l'anisotropie optique également appelée biréfringence et l'anisotropie diélectrique.

En raison du caractère optique (et diélectrique aussi) généralement uni axial des gouttelettes de cristaux liquides dispersées dans la matrice de polymère, on peut définir pour chacune de ces propriétés deux composantes, l'une parallèle (notée //) et l'autre perpendiculaire (notée \perp)

² P. J. Collins et M. Hird, Taylor and Francis, London, (1990).

³ P. S. Drzaic, Liquid crystals Dispersions, World Scientific, (1995).

⁴ F. XI, H. S- Kitzerow et P. P. Crooker, Phys, Rev, E., 49, 3061 (1974).

⁵ P. F Nicoletta, D. Cupelli, G. De Filpo, G. Chidichimo, *Liquid Crystals.*, Vol. 30, 1171-1174 (2003).

au directeur nématique résultant de l'orientation moyenne de toutes les molécules de cristal liquide. Ce vecteur nématique est, dans ce cas de symétrie, appelé aussi axe optique.

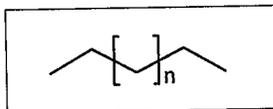
La biréfringence est définie par $\Delta n = n_{//} - n_{\perp}$ où $n_{//}$ et n_{\perp} représentent les indices de réfraction d'une gouttelette, parallèlement et perpendiculairement à l'axe nématique respectivement. La biréfringence Δn est généralement positive à cause de la forme allongée de la molécule de cristal liquide.

L'anisotropie diélectrique est définie par $\Delta \epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$ où $\epsilon_{//}$ et ϵ_{\perp} représentent les deux composantes réelles de la permittivité parallèlement et perpendiculairement à l'axe nématique de la gouttelette. Le signe de $\Delta \epsilon$ dépend de la position relative des dipôles engendrés par la structure chimique de la molécule ; $\Delta \epsilon$ est généralement positif dans le cas de la plupart des cristaux liquides. Cette anisotropie diélectrique est à l'origine de l'orientation des molécules sous l'effet d'un champ externe.

II Les polymères

II. I Description

Les polymères sont des *macromolécules* formées d'un ensemble d'unités chimiques répétées de manière régulière. Ces unités chimiques sont jointes bout à bout ou de manière plus compliquée pour former des molécules en *chaîne* par des liaisons *covalentes*⁶. Les petites molécules qui polymérisent pour former le polymère sont généralement appelées *monomères*. La classe de polymère la plus importante est basée sur une chaîne principale formée par des atomes de carbone essentiellement. Le polymère le plus simple étant le polyéthylène:



La valeur typique du nombre de monomères qui vont former une molécule de polymère de polyéthylène est de l'ordre de 20000, ce qui correspond à une longueur de molécule de 3 microns. Le polyéthylène est un exemple de polymère à structure linéaire et formé d'une

⁶ W. Kurz, JP. Mercier, G. Zambelli, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1991).

espèce de monomère uniquement. D'autres structures sont possibles, les polymères branchés, les polymères réticulés et ils peuvent être formés de plus d'une espèce de monomère. C'est la fonctionnalité du monomère qui détermine la structure du polymère. Ce paramètre désigne le nombre de sites réactifs par monomère. Chaque site ne pouvant participer qu'à une liaison avec un autre monomère. Deux cas sont à distinguer en ce qui concerne la fonctionnalité:

- Fonctionnalité, $f = 2$: La polymérisation conduit à des structures linéaires.
- Fonctionnalité, $f = 3$: La polymérisation conduit à des structures branchées ou réticulées.

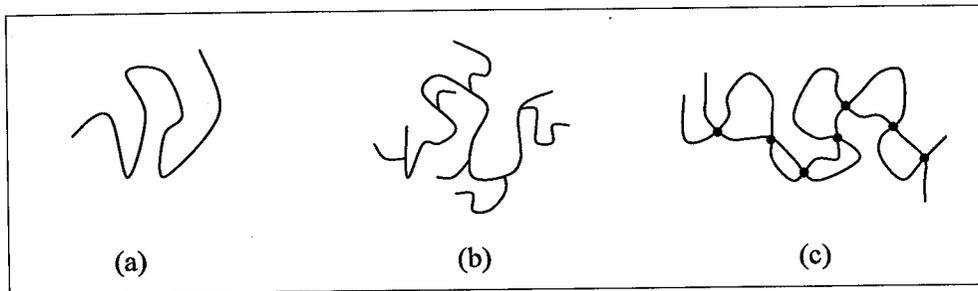


Figure 5: Structures que peuvent adopter les polymères:

- (a) Structure linéaire,
- (b) Structure branchée,
- (c) Structure réticulée (le symbole • représente des points de croisement de chaînes).

II. 2 Processus de Fabrication

Le processus de formation des polymères qui est particulièrement important pour ce travail est la photo-polymérisation en chaîne. Il peut être séparé en trois étapes:

◆ Initiation :

Lors de l'étape d'initiation, des radicaux libres (R^\bullet , un groupe chimique qui a un électron non apparié) attaquent et ouvrent une double liaison d'une molécule de monomère (M):



Les radicaux libres sont soit formés par décomposition d'un photo-initiateur (PI) par absorption d'un photon :

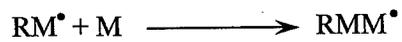


Soit par la photo-excitation du photo-initiateur et par interaction avec un co-initiateur (CI) :



◆ Propagation:

Lors de l'étape de propagation, le monomère activé s'ajoute à un autre monomère qui devient le centre actif et à son tour s'ajoute à un monomère :



L'étape de propagation peut continuer jusqu'à ce que des milliers de monomères se soient ajoutés.

◆ Terminaison:

La terminaison se fait généralement par terminaison de combinaison, où deux chaînes activées s'ajoutent pour former une seule chaîne ou par terminaison de dismutation, qui consiste au transfert d'un atome d'hydrogène d'une chaîne vers une autre.

III Cristaux liquides dispersés dans les polymères

Les cristaux liquides dispersés dans les polymères (PDLC) sont une nouvelle classe de nouveaux matériaux présentant d'intéressantes propriétés^{7,8,9,10}. Ils sont obtenus en incorporant un CL à une matrice de polymère choisie. Le point de départ pour la fabrication de systèmes de PDLC comprenant des CL est l'obtention d'une séparation de phase entre le CL et le polymère utilisé. La séparation de phase s'effectuant dans l'échantillon est cruciale pour obtenir des gouttelettes CL distinctes de la matrice de polymère. Il s'agit en fait d'obtenir, par séparation de phase, une dispersion de fines gouttelettes CL à l'intérieur d'une matrice de polymère. Le principe d'opération des systèmes de PDLC repose sur la modulation électrique de l'indice de réfraction d'un CL, dans le but de correspondre ou non à l'indice de réfraction d'un solide (polymère) transparent, optiquement isotrope. Il s'agit donc de trouver un système où les indices de réfraction du CL et de la matrice polymère sont compatibles. Le polymère possède un indice de réfraction appelé n_{pol} tandis que le CL possède quand à lui, deux indices de réfraction. L'indice de réfraction extraordinaire, n_e , est défini pour la valeur mesurée dans la direction de l'axe de symétrie de la gouttelette et l'indice de réfraction ordinaire n_o , mesuré dans toutes les directions perpendiculaires à l'axe de symétrie. Habituellement pour les CL nématiques, l'indice de réfraction extraordinaire est plus élevé que celui ordinaire ($n_e=1,75$ et $n_o=1,50$).

Généralement, les gouttelettes de CL ont une taille de l'ordre du micron. Cela dépasse largement la longueur d'onde de la lumière utilisée et c'est pour cette raison que nous sommes en mesure d'assister aux différents phénomènes optiques et électro-optiques chez les films de PDLC.

III.I Caractéristiques électro-optiques

L'effet électro-optique de ces nouveaux matériaux repose, non plus sur le contrôle de la polarisation de lumière comme c'est le cas pour l'effet nématique en hélice dans les cristaux liquides nématiques purs, mais sur la diffusion de lumière provoquée par les variations d'indice de réfraction entre les microgouttelettes de cristal liquide et la matrice polymère.

⁷ G.P. Crawford et S. Zumer, *Complex Geometries* Taylor and Francis, London, (1996).

⁸ P. S. Drzaic, *J. Appl. Phys.*, 60, 2142 (1986).

⁹ J. W. Doane, N. A. Vaz, B-G. Wu et S. Zumer, *Appl- Phys. Lett.*, QS, 269 (1986).

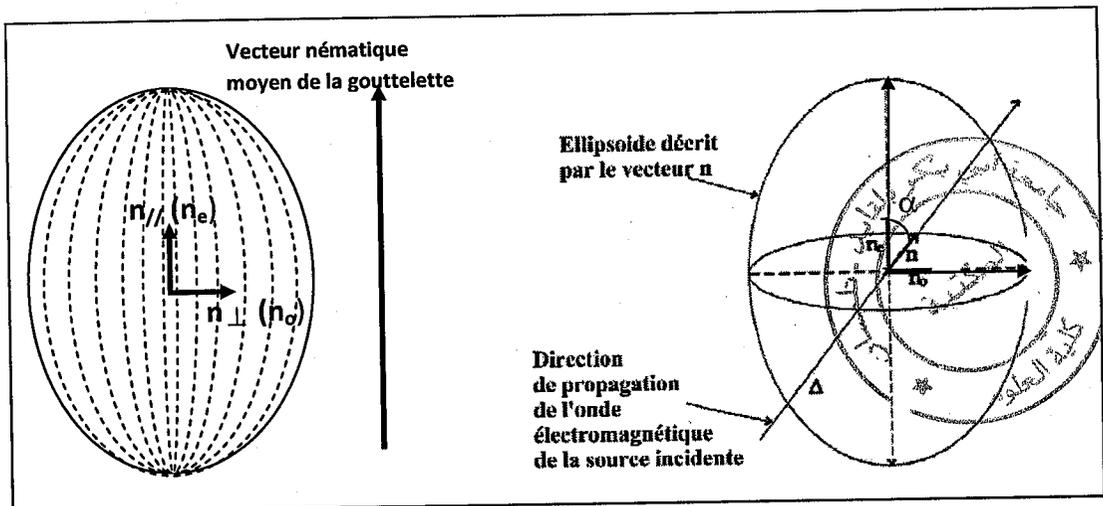
¹⁰ N. A. Vaz, G. W. Smith et G. P. Montgomery JR, *Mol. Cryst Liq. Cryst* 146, 17 (1987).

Pour une bonne compréhension du principe de fonctionnement d'une cellule PDLC, nous schématisons un film PDLC de façon suivante: des gouttelettes de cristal-liquide nématique de l'ordre du micron sont dispersées dans une matrice continue de polymère d'indice de réfraction n_p . Chaque gouttelette est équivalente à un milieu uniaxe caractérisé par deux indices de réfraction: l'indice ordinaire n_o dans une direction quelconque perpendiculaire à l'axe d'orientation moyenne des molécules et l'indice extraordinaire n_e parallèlement à cet axe. On identifie l'indice n_o à l'indice n_{\perp} et l'indice extraordinaire n_e à l'indice $n_{//}$ (figure 6.a).

Si un rayon lumineux incident arrive sur la gouttelette, en faisant un angle α avec l'axe nématique \vec{n} de la gouttelette, il voit un indice de réfraction apparent $n(\alpha)$ qui est la combinaison des deux indices et n_o et n_e et tel que (figure 6 b):

$$n(\alpha) = \frac{n_o n_e}{\left(n_e^2 \cos^2 \alpha + n_o^2 \sin^2 \alpha \right)^{1/2}}$$

Le principe de fonctionnement du mode électro-optique normal (nématique à anisotropie diélectrique positive) est illustré sur la figure 7.



a) Directeur nématique moyen d'une gouttelette de cristal liquide.
b) Ellipsoïde des indices de réfraction.

Le montage présenté ci-dessous est un film mince de PDLC inséré entre deux lamelles de verre recouvertes d'une couche d'électrode transparente. La mince couche d'électrode est

constituée d'un oxyde d'indium-étain (ITO). Il est par la suite possible d'appliquer un champ électrique d'un certain gradient à l'intérieur du montage. En se référant à la figure 6, voici les deux situations se présentant et dont le principe de fonctionnement est maintenant bien connu^{11,12,13}. Sans la présence d'un champ électrique «état OFF», il y a une forte diffusion de la lumière et le film mince présente un aspect opaque. Par contre, lorsque le montage est soumis à un champ électrique «état ON», celui-ci a pour effet d'aligner le champ de directeurs (toutes les molécules CL) parallèlement à la direction du champ appliqué.

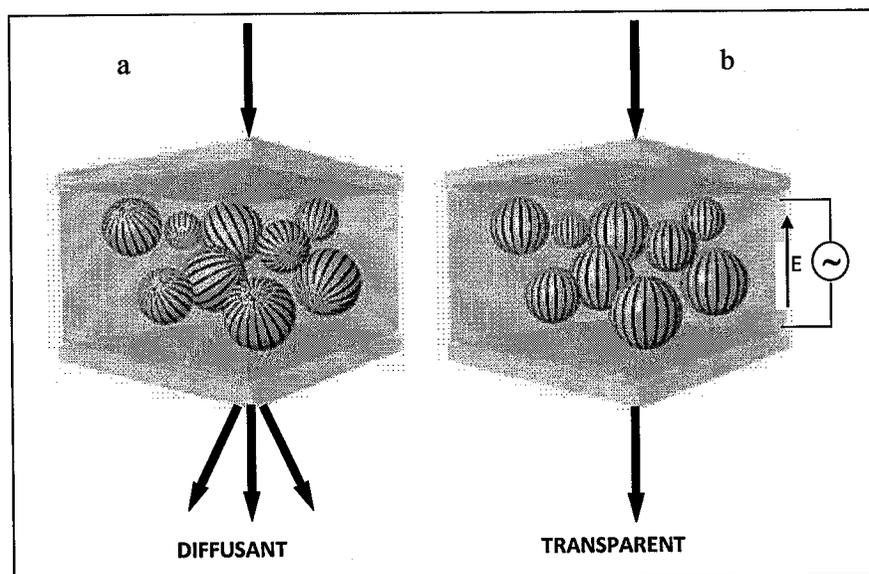


Figure 7: Illustration d'une cellule de cristal liquide dispersé dans une matrice de polymère.

III.2 Fonctionnement d'un film PDLC

- Absence du champ appliqué "état OFF" (figure 7a):

Les gouttelettes de cristal liquide ont, dans cet état non adressé, une orientation aléatoire. Elles présentent, par conséquent, des indices de réfraction \bar{n} différents entre elles par rapport

¹¹ J. W. Doane, N. A. Vaz, B-G. Wu et S. Zumer, Appl. Phys- LeK, 48, 269 (1986).

¹² B-G. Wu, J. L. West et J. W. Doane, J. Appl. Phys., 62 3925 (1987).

¹³ K, G. Craighead, J. Cheng et S. Hackwood, Appl- Phys. Lett., 40, 22 (1982)

au faisceau de lumière incident (perpendiculaire à la surface du film PDLC). Il en résulte une diffusion de celle-ci dans le milieu et donc une transmission limitée de la lumière à travers la cellule. Cet état OFF est caractérisé par l'opacité de la cellule.

• Application du champ électrique "état ON" (figure 7b)

Lors de l'application d'une tension supérieure ou égale à la tension seuil V_s , les molécules de cristal liquide s'orientent selon la direction du champ électrique imposé. Les gouttelettes présentent alors principalement l'indice de réfraction \bar{n}_0 (indice ordinaire moyen) par rapport à la lumière incidente. Il en résulte une transmission de la lumière d'autant plus grande que la différence $\Delta n = |n_p - n_0|$ est petite (n_p est l'indice de réfraction de la matrice). Cet état ON est caractérisé par la transparence de la cellule à la lumière incidente.

Les propriétés électro-optiques auxquelles s'intéressent les spécialistes sont nombreuses et certains paramètres électro-optiques sont prioritaires pour les diverses applications électro-optiques comme la tension de seuil, la tension de commande, le contraste de l'image et les temps de réponse.

La tension de commande ou tension de saturation est la tension qu'il faut fournir à l'écran pour assurer la commutation de l'état non adressé (opaque dans le cas des PDLC) vers l'état adressé (transparent). Cette tension, qui dépend de la nature des deux constituants, du pourcentage relatif du mélange ainsi que de la méthode de séparation de phase utilisée, est recherchée à être minimale.

• Pour une application de visualisation, le contraste de l'image qui est la différence visuelle entre les deux états optiques extrêmes, opaques et transparents, doit être maximale afin d'assurer une bonne qualité visuelle de l'écran.

La figure 8 montre un exemple typique de réponse électro-optique d'un film PDLC qui donne le pourcentage de lumière transmise en fonction de la tension appliquée à la cellule. La tension V_{90} est définie comme la tension correspondant à 90 % de lumière totale transmise et V_{10} comme celle correspondant à 10 % de lumière totale transmise. Un autre paramètre crucial est la tension de seuil V_s , tension à partir de laquelle les molécules de cristal liquide commencent à s'orienter, qui est recherchée à être la plus faible possible.

Notons qu'il existe un décalage entre les courbes électro-optique évaluées en augmentant ou en diminuant la tension. Cet hystérésis qui est plus ou moins important selon le composite étudié, la méthode d'élaboration utilisée ainsi que des conditions de mesures,

est dû à un effet de mémoire provenant d'une relaxation plus ou moins lente des molécules se trouvant près de l'interface.

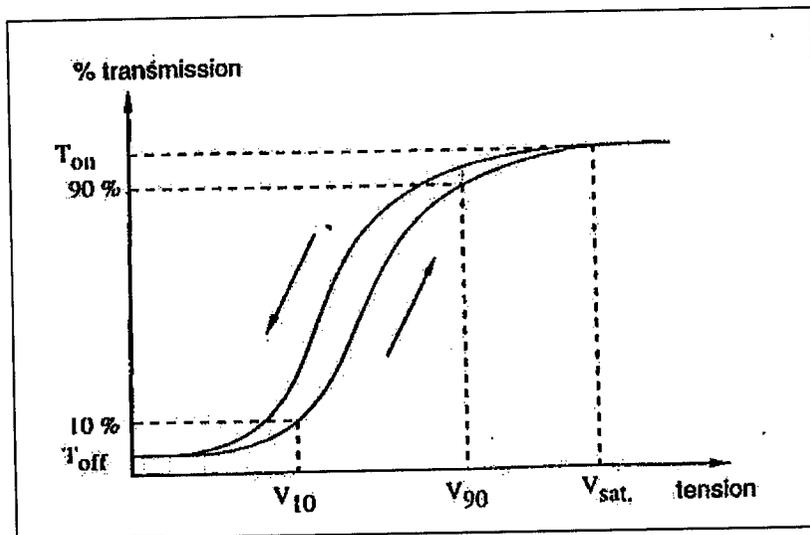


Figure 8: Exemple de réponse électro-optique d'un film PDLC.

III.3 Préparation de PDLC

Lors de la préparation de PDLC, la condition primordiale est d'obtenir une séparation de phases entre le CL et la matrice de polymère^{14,15,16}. Si cette condition n'est pas validée, le CL risque de se trouver solubilisé totalement dans la matrice et d'agir comme simple diluant. Généralement, même pour les PDLC bien connus et étudiés, la solubilité des CL qui est solubilisée dans le polymère lors de la séparation de phase et donc, qui n'intervient pas lors de la réorientation des molécules CL sous un champ électrique. La séparation de phases entraîne inévitablement la formation de fines gouttelettes CL de différentes tailles dispersées dans la matrice de polymère. La taille des gouttelettes CL est un des facteurs important à considérer face à l'orientation des gouttelettes soumises à un champ électrique^{15,17,18,19}. La cinétique de séparation de phases s'opérant dans le film influence grandement la taille des gouttelettes. Une cinétique de séparation de phases rapide a tendance à produire des gouttelettes plus petites tandis que le phénomène contraire survient lors d'une cinétique plus lente. Il existe

¹⁴ P. S. Drzaic, *Liquid crystals Dispersions*, World Scientific, (1995).

¹⁵ L. Bouteiller et P. le Barny, *Liq. Cryst.*, 21,2, 157 (1996).

¹⁶ G. P. Montgomery JR, G. W. Smith et N. A. Vaz, *Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers*, chap 5, (1993).

¹⁷ P. S. Drzaic, *Liquid crystals Dispersions*, World Scientific, (1995).

¹⁸ P. G. de Gennes et J. Prost, *The physics of liquid crystals*, 2e édition, Oxford, Clarendon, (1993).

¹⁹ P. S. Drzaic, *Proc SPIE*, I080, I147 (1989).

différentes méthodes d'obtention de films de PDLC ; celles-ci sont divisées en deux classes. La première consiste à obtenir un film par méthode d'émulsion²⁰. C'est une méthode qui consiste à disperser un CL dans solution aqueuse d'un polymère. Une fois que les particules colloïdales du CL sont bien dispersées dans la solution, celle-ci est coulée. Avec l'évaporation du solvant, à mesure que le film sèche, le polymère se solidifie en une phase solide emprisonnant les gouttelettes de CL. La deuxième classe regroupe toutes les méthodes faisant intervenir une séparation de phases du CL et de la matrice de polymère provenant d'une solution homogène²¹. La différence majeure par rapport à la méthode par émulsion se situe au niveau de la solution de départ. Celle-ci est constituée d'un mélange homogène miscible du CL et du polymère dissous dans un même solvant organique. Par contre, l'emploi d'un solvant organique compatible avec les deux réactifs limite le choix de celui-ci.

Pour cette deuxième classe de méthodes de préparation de PDLC, la séparation de phases peut être induite par trois modes différents : par polymérisation, par effet thermique et par évaporation du solvant. Les trois acronymes montrés dans la figure 9 désignent chacun des modes.

D'abord, « PIPS »^{22,23}, pour une séparation de phases induite par polymérisation, « TIPS »^{24,25,24,25,26}, pour une séparation de phase induite par effet thermique et finalement « SIPS »^{24,25,27,28}, pour une séparation de phases induite par une évaporation du solvant. Par ailleurs, peu importe la méthode utilisée, l'obtention de bons films minces est possible avec des concentrations de CL variant de 5 à 50% (et même jusqu'à 90% dans certains cas).

²⁰ J. L. Ferguson, SID Digest, 68, (1985).

²¹ J. W. Doane, N. A. Vaz, B-G. Wu et S. Zumer, Appl. Phys- Lett, 48, 269 (1986).

²² J. W. Doane, A. Golemme, J. L. West, J. B. Whitehead IR et B-G. Wu, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 165,511 (1988).

²³ J. L. West, J. W. Doane et S. Zumer, U. S. Patent 4,685771.

²⁴ J. L. West, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 157, 427 (1988).

²⁵ N. A. Vaz, G- W. Smith et G. P. Montgomery JR, Mol- Cryst. Liq. Cryst. 146, I (1987).

²⁶ J. W. Doane, G. Chidichimo et N. A. Vaz, U. S. Patent 4, 688, 900, (1987).

²⁷ J. L. West, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 157, 427 (1988).

²⁸ N. A. Vaz, G- W. Smith et G. P. Montgomery JR, Mol- Cryst. Liq. Cryst. 146, I (1987).

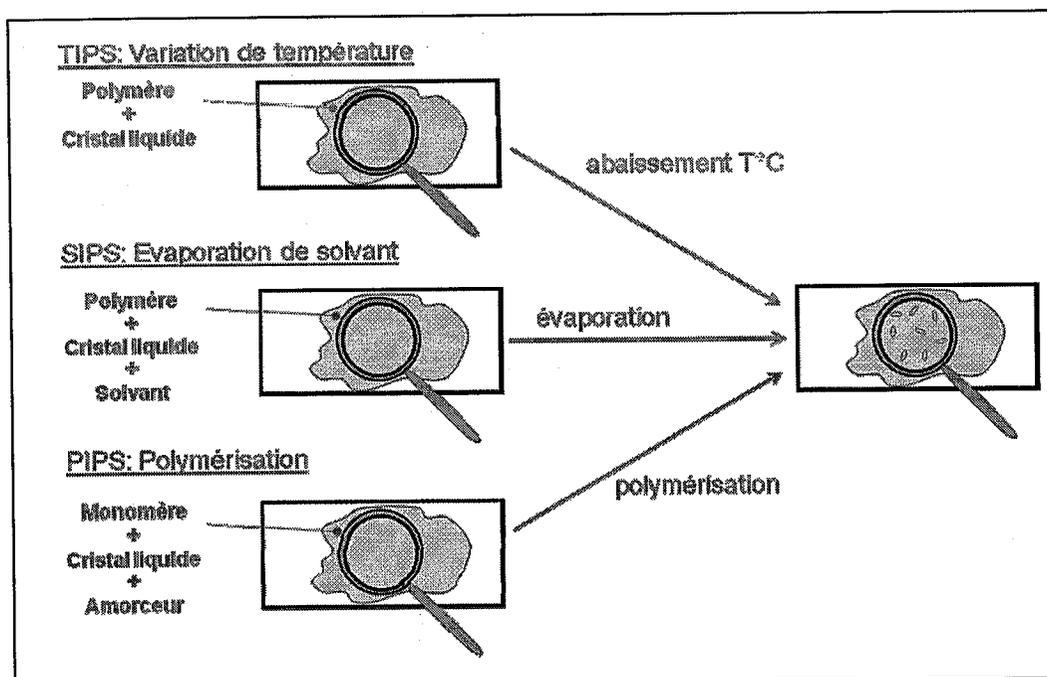


Figure 9: Les trois voies de préparation d'un film composite polymère/cristal liquide.

Dans le mode « PIPS », le cristal liquide est mélangé avec un monomère ou un oligomère servant de solvant face au CL. La séparation de phases est induite par une polymérisation du monomère (ou d'oligomère) amorcée soit par un chauffage, par la lumière ou par une radiation quelconque. La séparation de phases se produit soit par décomposition spinodale ou par germination et croissance des gouttelettes. La croissance des chaînes du polymère crée une matrice où les gouttelettes CL sont isolées, en très grande partie, de celle-ci. En ce qui concerne le mode « TIPS », le CL est d'abord miscible avec un polymère thermoplastique fondu à une température élevée. Le refroidissement de cette dernière solution, comme pour beaucoup de mélanges binaires formés d'un polymère et d'un composé de petites molécules, provoque une séparation de phases entre le CL et le polymère. Cette méthode est la moins utilisée pour la préparation de films de PDLC. Les propriétés des films obtenus par le mode « TIPS » sont souvent difficiles à produire et très instables à haute température, là où le CL et le polymère sont en fait miscibles.

Finalement, le dernier mode « SIPS » réfère à une situation où le CL et le polymère sont mélangés et dissous ensemble dans un solvant organique dans le but de former une seule phase. L'évaporation du solvant lors de la formation du film provoque une séparation de

phases entre les gouttelettes CL et la matrice. Un fait intéressant est que si le polymère utilisé dans le mode « SIPS » est un polymère thermoplastique, il est possible de jouer sur la taille des gouttelettes CL en utilisant subséquentement le mode « TIPS ». Le film mince est chauffé jusqu'à ce que le CL soit miscible avec le polymère. Par la suite, le refroidissement contrôlé provoque la séparation de phases voulue et par le fait même, un contrôle sur la taille des gouttelettes CL formées.

Contrairement aux modes « TIPS » et « SIPS », le mode « PIPS » est un processus irréversible en considérant l'obtention de points de réticulation du réseau formé au cours de la polymérisation. La matrice formée est durable et mène à une bonne stabilité au niveau des propriétés électro-optiques. Dans le mode « SIPS », le précurseur liquide subit de très grandes variations de volume au cours de la séparation de phases. Par ailleurs, les films formés par les modes « PIPS » et « TIPS » ne subissent que de très faibles rétractions au niveau des chaînes de polymère lorsque celui-ci devient non miscible avec le CL. Donc, les gouttelettes ne sont que très peu touchées et l'alignement des molécules CL peu perturbé par la déformation.

Il existe d'autres méthodes pour la conception de film PDLC mais largement sont utilisées dans l'industrie, dont une qui consiste à synthétiser un polymère avec des billes dissolvables dans un solvant de tailles homogènes²⁹. Ces billes sont ensuite dissoutes dans un solvant adéquat, il reste alors le film polymérique avec des pores vides de tailles calibrées. Celui-ci est alors disposé en sandwich par deux lames de verre, et par capillarité, les pores sont remplis de CL (figure 10).

²⁹ B.J. Luther, G.H. Springer, D. A. Higgins, Chem. Mater, 13, 2281 (2001).

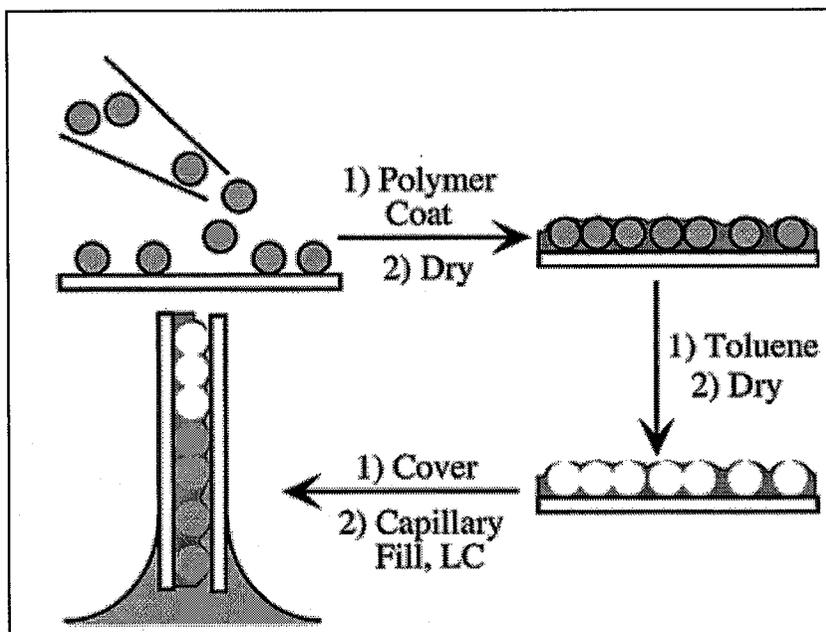


Figure IO: Préparation de film PDLC par calibration des pores.

III.4 Configurations et ancrages des gouttelettes

La taille et la forme des gouttelettes de cristal liquide à l'intérieur de la matrice polymère peuvent être observés et étudiés à l'aide de la microscopie optique³⁰, par diffusion de la lumière³¹, microscopie infrarouge³² ou bien par résonance magnétique nucléaire³³ sur de grosses gouttes nématiques sphériques. A l'échelle de la goutte, les molécules de cristal liquide s'adsorbent avec une orientation à l'interface avec la matrice polymère qui exerce des forces de rappel. C'est ce qu'on appelle l'ancrage.

Deux types d'ancrage représentés sur la figure 11 sont définis :

- ✓ Ancre homéotrope : où l'axe de molécules de CL ancrées est perpendiculaire à la surface de la goutte.
- ✓ L'ancrage planaire : les molécules à l'interface sont parallèles à la surface de la goutte.

³⁰ J. Ding, Y. Yang, Jpn. J. Appl. Phys. 31, 9A, 2837 (1992).

³¹ J. Ding, H. Zhang, J. Lu, Y. Yang, Jpn. J. Appl. Phys. 34, 4A, 1928 (1995).

³² C. A. Mc Farland, J. L. Koenig, J. L. West, Appl. Spectr. 47, 588 (1993).

³³ G. P. Crawford, D. K. Yang, S. Zumer, D. Finotello, J. W. Doane, Phys. Rev. Lett. 66, 723 (1991).

De plus, l'ordre de la mésophase est conservé par des forces élastiques qui existent entre les molécules de CL. Le cristal liquide va adopter une configuration qui minimise l'énergie entre les forces élastiques et de rappel présente à l'interface. La figure 11 montre quelques exemples de configuration pour une goutte sphérique de cristal liquide. La texture bipolaire, qui est la plus fréquente, est généralement rencontrée pour un ancrage planaire. Lorsque l'ancrage est homéotrope, on observe d'autres textures, comme les structures radiale et axiale. L'observation d'une configuration parmi celles qui ont été présentées dépend, entre autres, de la nature du cristal liquide, la température et la forme ou la taille des domaines ségrégués. Il est possible de transformer une configuration en une autre par l'application d'un champ suffisamment élevés^{34,35}

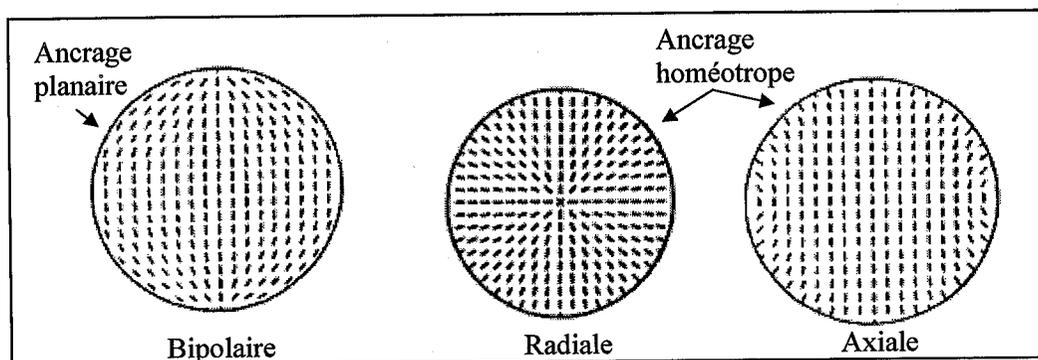


Figure II: Configurations pour une gouttelette sphérique de cristal liquide.

III.5 Applications des PDLC

Les matériaux PDLC présentent un intérêt considérable pour leurs nombreuses applications électro-optiques comme la visualisation, les fenêtres à opacité variable et les valves optiques. Ils existent d'autres applications potentielles tels que les fibres optiques³⁶, les capteurs optiques, l'holographie et le stockage optique qui peuvent être réalisées dans un film à nano-gouttes.

Les deux applications des composites polymère/cristal liquide, à microgouttelettes, les plus recherchées sont la visualisation et les vitrages à opacité contrôlée.

³⁴ E. Berggren, C. Zannoni, C. Chiccoli, P. Pasini, F. Seteria, Phys. Rev. E 49,614 (1994).

³⁵ F. Yamada, A. Nishikai, Y. Taira, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 329, 357 (1999).

³⁶ H. Ramanitra, P. Chanclou, B. Vinouse et L. Dupont, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 404: 57-73, (2003).

III.5.1 Visualisation

Dans la réalisation des écrans de visualisation à base de PDLC deux procédés optiques entrent en jeu: le procédé électro-optique diffusif et la modulation de l'absorption par un colorant dichroïque incorporé en faible pourcentage dans le film permettant d'avoir une visualisation en couleur.

Notons aussi que ces matériaux composites s'adaptent aisément à la technologie des matrices actives grâce à leurs faibles tensions de commande et leurs temps de réponse compatibles avec la vidéo.

III.5.2 Vitrage à opacité variable

La seconde grande application des PDLC est la fabrication de vitrages à opacité contrôlable électriquement. En fonction de l'utilisation souhaitée on peut utiliser le mode normal (stores extérieurs ou partition de bureaux) ou le mode inverse (pare-brise d'automobile par exemple). Les contraintes électro-optiques sont différentes de celles imposées par la visualisation : la tension seuil et les temps de réponse ont peu d'importance alors que l'angle de vue, la simplicité de la mise en œuvre sur de très grandes surfaces et le coût des matériaux sont cruciaux.

CHAPITRE II

*ELABORATION DES MATERIAUX ET
METHODES DE CARACTERISATION*

I Matériaux utilisés

Différents types de matériaux sont disponibles pour fabriquer des systèmes à base de matériaux PDLCs. Les photopolymères offrent l'avantage d'être relativement sensibles et permettent de travailler à basse intensité. Ils possèdent une haute résolution, une longue durée de vie et un coût de production très bas. Le choix des matériaux a un effet prononcé sur les propriétés optiques et électriques des composites formés. Par exemple, les mélanges destinés à la fabrication des Cristaux liquides dispersés dans une matrice de polymère sont typiquement une combinaison d'un monomère multifonctionnel, d'un photo amorceur et d'un co-amorceur dans certain cas, et d'un cristal liquide. Le choix d'un photo amorceur approprié pour une polymérisation radicalaire n'est pas évident du fait que peu de colorants sont disponible pour l'usage dans la gamme du visible (450-650nm).

I.1 Le cristal Liquide

Au cours de cette étude, nous avons utilisé le cristal liquide E7 qui est un mélange eutectique commercial fourni par Merck KG Darmstadt (Allemagne)¹. Ce cristal liquide a fait l'objet de nombreuses études sur des composites PDLC dans notre laboratoire. Il est caractérisé par une biréfringence élevée, un indice de réfraction ordinaire $n_o = 1,5216$ et un indice de réfraction extraordinaire $n_e = 1,7378$. C'est un mélange eutectique de trois cyanobiphényles et un cyanoterphényle dont la structure chimique, la composition massique ainsi que la température nématique-isotrope de chaque constituant sont représentées sur la figure 12.

¹ Merck Liquid Crystals, Licrilite Brochure (1994).

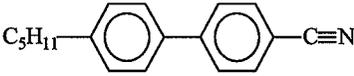
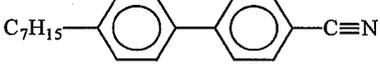
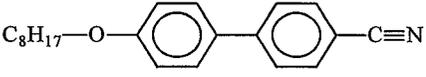
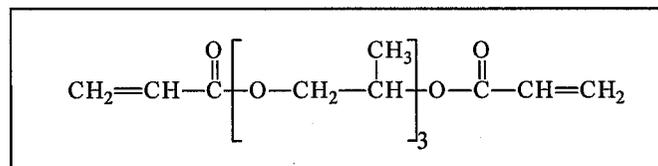
		% mass.	T _{NI} (°C)
5CB		51	35.5
7CB		25	42.8
8OCB		16	80.0
5CT		8	35.5

Figure I2: Structures chimiques des différents constituants de E7.

Le choix du cristal de liquide joue un rôle très important dans la performance des cellules électro-optique. Presque toutes les publications se rapportent sur l'utilisation du cristal liquide avec une anisotropie diélectrique positive ($\Delta\epsilon > 0$). Des valeurs élevées de la biréfringence optique Δn et de l'anisotropie électrique $\Delta\epsilon$ sont des paramètres importants dans le choix du cristal liquide car il donne une diminution des champs de commutation.

I. 2 Le monomère

Le monomère utilisé dans notre étude est un acrylate commercial fournis par Cray Valley (France) difonctionnel: le Tripropylène glycol-diacrylate *TPGDA*. Sa structure est présentée sur la figure 13. Ce dernier possède un indice de réfraction: $n(\text{TPGDA}) = 1,451$

Figure I3: Structure chimique du monomère: Tripropylène glycol diacrylate *TPGDA*.

I. 3 Le photo-amorceur

La fabrication des composites PDLCs a été faite en irradiant les mélanges en présence d'un photo-amorceur permettant d'amorcer la réaction de polymérisation.

- Le Darocur 1173 (figure 14), a été utilisée pour amorcer cette réaction avec une lampe UV « Philips TL08 » caractérisé par un domaine spectral étendue dans le visible comme il est montré sur la figure 14; sa longueur d'onde caractéristique est $\lambda = 365\text{nm}$ et son intensité est $I_0 = 1.5\text{Mw/cm}^2$.

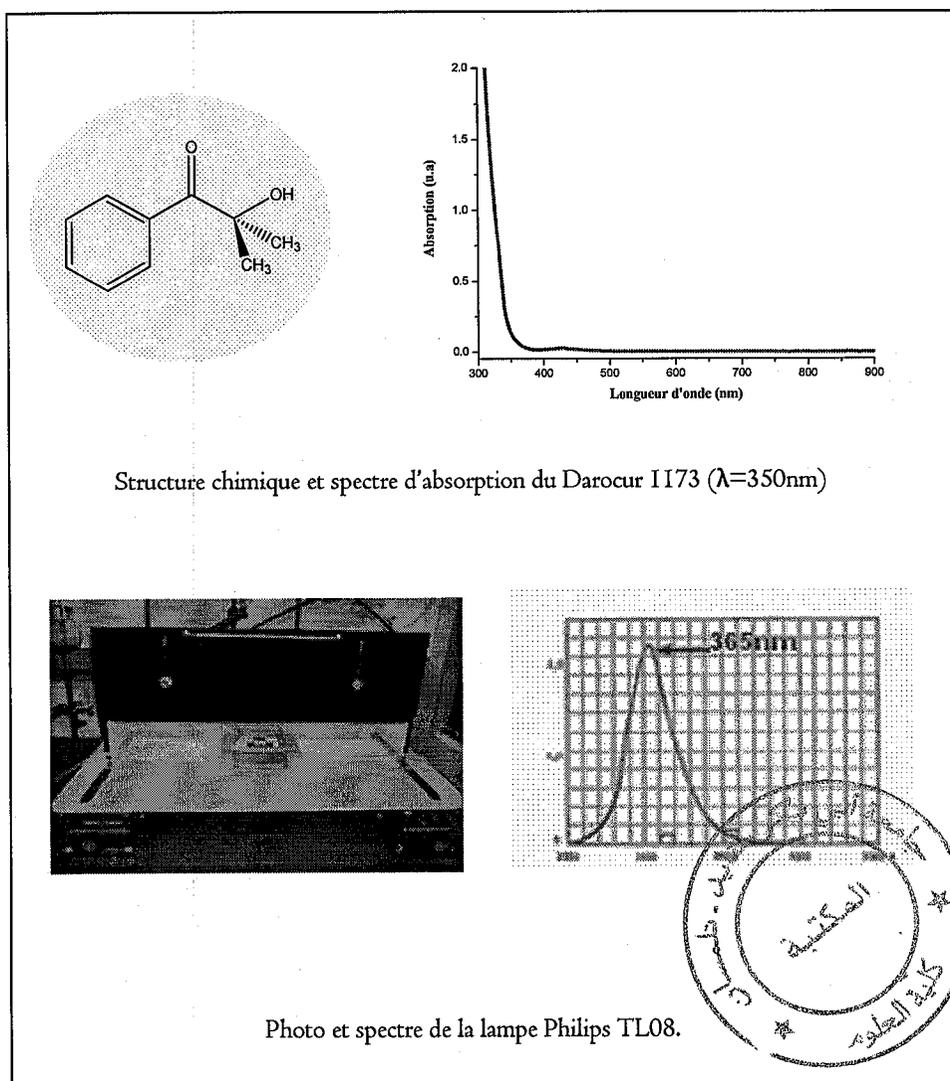


Figure I4. Structure chimique du photo-amorceur le Darocur 1173, Photo et spectre de la lampe Philips TL08.

La méthode de préparation adaptée aux matériaux PDLC à base du polymère TPGDA est la combinaison Monomère/Cristal liquide/Darocur a été établie après avoir fait plusieurs tests de miscibilité avec un pourcentage de 2% en Darocur 1173.

II Elaboration des composites polymère/cristal liquide

La préparation des matériaux PDLCs se fait par deux techniques différentes dont le principe de base se réfère à la méthode PIPS (pour Polymerization Induced Phase Separation) signifiant une Séparation de Phase induite par Polymérisation.

Les PDLCs diffusants s'obtiennent alors par la méthode PIPS, décrite au chapitre I, en exposant une goutte du mélange réactionnel (Monomère/CL/Photo-amorceur) à une source d'irradiation (lampe UV, figure 14). La gouttelette est emprisonnée entre deux plaques de verre dont l'épaisseur est contrôlée par un scotch double face de 25 μ m d'épaisseur.

D'autres détails concernant la préparation de ces matériaux seront décrits dans la suite.

Les mélanges monomère/E7 contenant des quantités $x\%$ de monomère et $(1-x)\%$ de CL, en poids, ont été agités mécaniquement durant la nuit à la température ambiante jusqu'à ce qu'ils soient devenus homogènes. Le Darocur 1173 a été ajoutée à 2% par rapport au poids du monomère.

Des tests préalablement réalisés au sein de notre laboratoire ont montré que l'oxygène de l'air n'avait aucune influence sur la polymérisation sous UV pour les deux types de PDLCs préparés.

Sur une lame de verre, on dépose une quantité de la solution homogène puis l'ensemble est recouvert d'un film plat de PET d'épaisseur 100 μ m. Cette lame de verre est exposée sous UV à l'aide d'un dispositif d'irradiation (figure 15). On obtient alors les films composites. Le dispositif d'irradiation ultraviolet est la lampe Philips TL08 de Primarc UV Technology (figure 14).

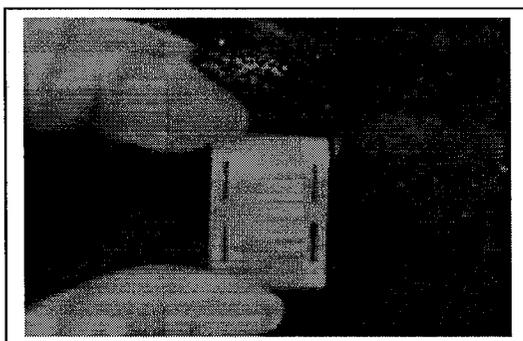


Figure I5 - Photo d'un échantillon «PDLC».

La dose d'UV reçue par l'échantillon est maîtrisée à l'aide d'une étude préalable du comportement de la dose en fonction du temps d'irradiation et en utilisant un dosimètre pour mesurer les doses d'irradiation.

III Méthodes de caractérisation

III.I Analyse par spectroscopie IRTF

III.I.I Introduction

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) est une technique couramment utilisée pour la caractérisation des polymères^{2,3}.

Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques.

Elle permet notamment de mesurer le degré d'avancement d'une polymérisation ou encore les modifications chimiques des systèmes polymères. C'est une méthode simple et directe pour le suivi des changements chimiques dans le film PDLC. Cette technique n'est utilisée que

² J. L. Koenig, Spectroscopy of Polymers, ACS Professional Reference Book, Washington DC (1992).

³ D. Campbell, J. R. White, Chapman and Hall, London (1989).

récemment pour l'étude des PDLC^{4,5,6,7}. Bentley et Koenig⁴ ont suivi la polymérisation d'un mélange de 4-4' bis (acroyl) biphenyl (BAB) et de E7 et plus récemment Barghava, Wang et Koenig^{5,7} ont étudié la formation de PDLC (NOA 65/E7) par cette méthode. Comparée à l'analyse enthalpique différentielle, cette méthode, qui permet de suivre les modifications chimiques dans les films PDLC, est rapide, pratique et non destructrice.

De nombreuses techniques d'analyse ont été développées comme la transmission, la réflexion totale atténuée ou la réflexion diffusée ou la RTIR (Real Time Infrared Spectroscopy)^{8,9}. Pour notre étude on a utilisé la spectroscopie en transmission. Cette technique s'applique principalement à l'étude de films minces (quelques dizaines de micromètres).

Les informations tirées des spectres IRTF sont de deux sortes :

i) **Informations qualitatives** : les longueurs d'onde, auxquelles l'échantillon absorbe, ses caractéristiques de groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.

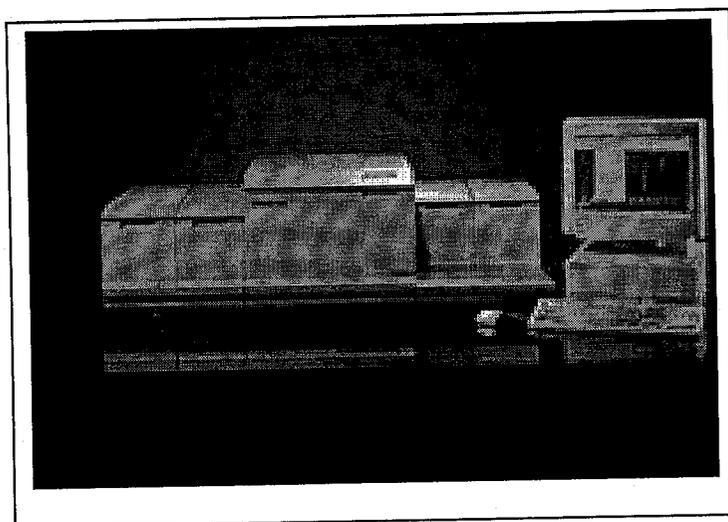


Figure I6 : Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Perkin Elmer, System 2000 FTIR).

⁴ W. Bentley, J. L. Koenig, *Appl. Spectroscopy* 51, 1453 (1997).

⁵ R. Barghava, Wang Shi-Qing, J. L. Koenig, *Macromolecules* 32, 8982 (1999).

⁶ R. Barghava, Wang Shi-Qing, J. L. Koenig, *Macromolecules* 32, 8989 (1999).

⁷ R. Barghava, S-Q. Wang, J. L. Koenig *adv. Polym. Sci.* 163, 137 (2003).

⁸ C. Decker, *Macromolecules* 23, 5217 (1990).

⁹ C. Decker, *J. of Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 30, 913 (1992).

ii) **Informations quantitatives** : l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption, cette relation s'exprime avec la loi de Beer-Lambert :

$$A = -\log\left(\frac{I_t}{I_o}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

Où A est l'absorbance, I_o l'intensité incidente, I_t l'intensité transmise par l'échantillon, ε le coefficient d'extinction molaire (l/mol/cm), l la longueur du trajet optique correspondant à l'épaisseur traversée (cm) et c la concentration en espèces absorbantes (mol/l).

En mesurant l'intensité du pic avant et après polymérisation, on peut calculer le taux de conversion. La disparition du pic à la longueur d'onde λ , lorsqu'on applique une dose D d'irradiation UV, peut être évaluée par :

$$\text{Conversion}(\%) = 100 \times \left[1 - \frac{A_{\lambda}^D}{A_{\lambda}^{D=0}} \right]$$

L'expérience réalisée dans cette étude est cinétique : il s'agit de suivre la polymérisation sous rayonnement UV du TPGDA. Les expériences ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformé de Fourier modèle Perkin Elmer 2000. La spectroscopie en transmission a été utilisée. Cette technique s'applique principalement à l'étude des films minces (quelques micromètres). Le monomère est pris en sandwich par deux faces NaCl, l'épaisseur étant maîtrisée avec un espaceur de 25 μ m.

III.1.2 Préparation des cellules

Les cellules à analyser sont préparées, suivant l'état physique du matériau à analyser, à température ambiante. Pour les matériaux liquides à température ambiante, on utilise souvent deux faces de NaCl transparente en Infrarouge. Le matériau est alors mis en sandwich entre les deux faces. Pour les matériaux solides à température ambiante, on réalise une pastille de KBr par compactage à la presse (1 à 5% en masse de matériaux à analyser sous forme de poudre dans du KBr).

L'échantillon liquide est généralement réalisé en confinant celui-ci entre deux faces NaCl. Nous avons préféré fermer la cellule à l'aide du film PET (utilisé pour les cellules électro-optiques) malgré les difficultés qu'il apporte dans l'analyse du spectre infrarouge. Le but était de :

- S'affranchir d'une éventuelle différence d'absorption entre les cellules de mesure infrarouge et électro-optiques due à l'absence ou la nature différente d'un film de fermeture plus adaptée à l'analyse.
- Reproduire les mêmes épaisseurs que pour la cellule électro-optique, ce qui aurait été difficile en l'absence de fermeture.

Au cours de cette étude, l'objectif est de suivre la conversion du système qui est composé de matrice/cristal liquide: Le TPGDA/E7 et les compositions préparées ici seront des variations de la concentration massique en cristal liquide utilisé.

Afin de se placer dans les conditions les plus proches possibles des conditions de polymérisation des cellules PDLC fabriquées pour l'étude électro-optique, les cellules de mesures infrarouges ont été inspirées de ces premières.

L'analyse par spectroscopie infrarouge d'un échantillon liquide est généralement réalisée en confinant celui-ci entre deux faces NaCl, comme c'est déjà mentionné auparavant. Dans cette étude l'échantillon est emprisonné entre une face NaCl et une feuille de PET d'épaisseur 100 μ m appliquée, sur la surface de l'échantillon, collé à la face de NaCl par un adhésif double face (épaisseur 25 μ m, 3M), comme il est montré dans la figure 17. La dose utilisée pour le système TPGDA/E7 est contrôlée avec la mesure de temps d'application des rayonnements.

La mesure de l'avancement de la polymérisation se fait par la disparition d'une ou plusieurs bandes d'absorption.

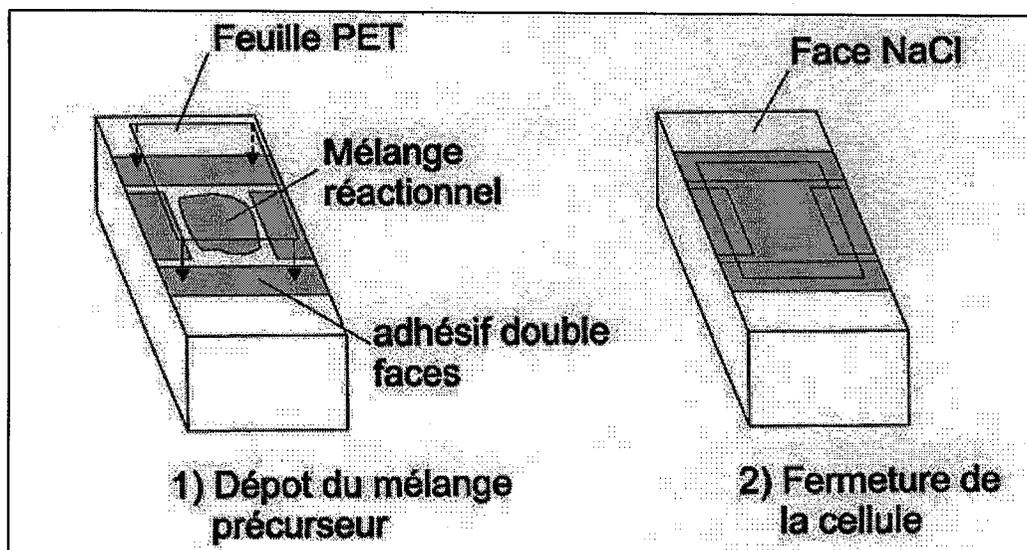


Figure I7 : Méthode de préparation des cellules de mesure infrarouge.

Dans ce système on va suivre la disparition des bandes d'absorption de la double liaison acrylique à 810 et à 1637 cm^{-1} . Dans le cas où il y a une forte concentration massique du cristal liquide dans la formulation, la bande d'absorption à 810 cm^{-1} était inutilisable pour le calcul du taux de conversion des doubles liaisons. Elle était en effet masquée par des bandes provenant des molécules de cristaux liquides.

Chaque point de ces résultats, présenté dans cette partie, est la moyenne de 5 expériences réalisées dans les mêmes conditions.

III.1.3 Analyse des spectres IRTF

Les spectres IRTF des monomères et de cristaux liquides purs ont été enregistrés pour pouvoir attribuer les bandes d'absorbance pour les mélanges polymère/cristal liquide. Dans ce cas, la cellule de mesure était constituée par le précurseur exceptionnellement confiné entre deux faces NaCl.

On a présenté le spectre du E7 qui montre une bande caractéristique du groupement cyanure ($\text{C}\equiv\text{N}$) à 2227 cm^{-1} (figure 18).

Le cristal liquide E7 étant un mélange eutectique de 4 molécules de cristal liquide, il est difficile d'attribuer les bandes de l'ensemble des groupements. Il est plus simple de détaillé les bandes observées de l'un des constituants majeurs du E7 dans le tableau suivant:

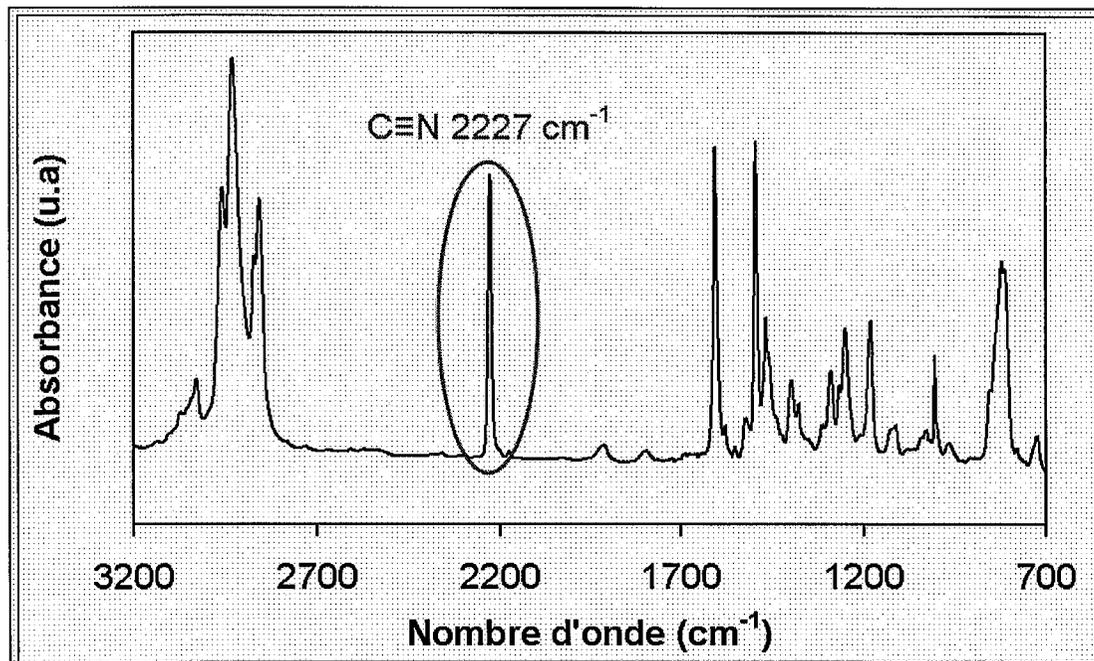


Figure I8: Spectre du cristal liquide E7 pur.

ande	ν (cm^{-1})	Description des vibrations
$\nu\text{C-H}$	3072, 3053, 3041, 3029	Elongation du C-H aromatique
$\nu\text{C}\equiv\text{N}$	2226	Elongation de cyanure CN
	1941	Bande de combinaison
$\nu\text{C}=\text{C}$	1607, 1494	Bandes d'élongation du phényle
$\delta_s\text{CH}_2, \delta_{\text{asym}}\text{CH}_3$	1468, 1458	déformation symétrique du CH_2 et déformation asymétrique du CH_3
$\delta\text{C-H}$	1399	Déformation C-H de la chaîne latérale
$\delta_s\text{CH}_3$	1380	Déformation symétrique du CH_3
$\nu\text{C-C}$	1291	Elongation de C-C du biphenyle
$\delta\text{C-H}$	1181, 1007	Déformation dans le plan du C-H aromatique
ρCH_3	968	Balancement du CH_3 terminale

Tableau I: Attribution des bandes de vibration observées pour le 5CB.

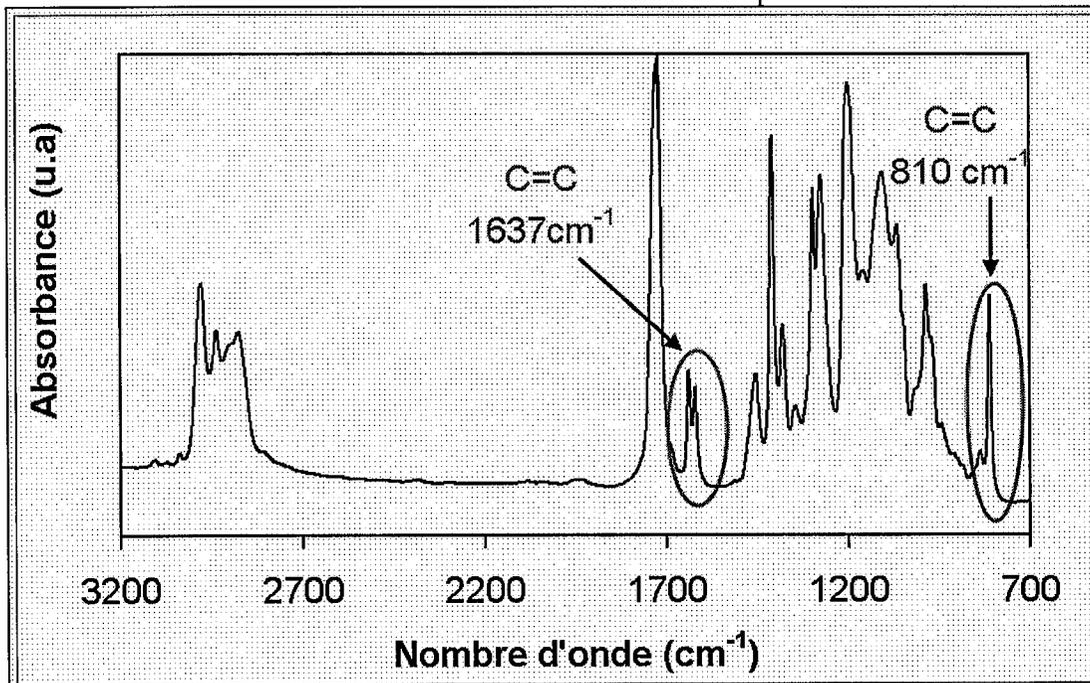


Figure 19: Spectre du monomère TPGDA pur.

Bande	ν (cm ⁻¹)	Description des vibrations
$\nu_{\text{asym}}\text{CH}_3$	2960	Elongation asymétrique du CH ₃
$\nu_{\text{asym}}\text{CH}_2$	2937	Elongation asymétrique du CH ₂
$\nu_{\text{sym}}\text{CH}_2$	2875	Elongation symétrique du CH ₂
$\nu \text{C}=\text{O}$	1731	Elongation du C=O
$\nu_{\text{asym}}\text{CH}_3$	1466	Déformation asymétrique du CH ₃
$\nu_{\text{sym}}\text{CH}_3$	1387	Déformation symétrique du CH ₃
$\nu_{\text{asym}}\text{CCO}$ et νCO	1272	Elongation du CO et asymétrique du CCO
$\nu \text{C}-\text{C}$	1177	Elongation du squelette C-C, torsion du CH ₂ , déformation du CH et balancement du CH ₂
$\nu \text{C}=\text{C}$	1637-810	Elongation de l'acrylate

Tableau 2: Attribution des bandes de vibration observées pour le TPGDA.

La figure 19 représente le spectre du TPGDA pur non irradié et on montre les bandes qu'on va observer dans ce cas où on a des acrylates à chaîne carbonée. Comme on le remarque sur le spectre on utilise souvent les doubles liaisons acryliques à 1637 et 810 cm⁻¹. Cette dernière bande n'est pas visible une fois réalisé le mélange car elle est caché par les bandes d'absorption du cristal liquide.

Sur le tableau 2 sont reportées les bandes présentes dans le monomère pur.

La figure 20 illustre un exemple de spectre infrarouge du mélange TPGDA/E7 (30/70) avant polymérisation et le zoom fait sur la bande marquée en rouge (1637 cm⁻¹) avant, après quelques minutes et à la polymérisation totale a été utilisé pour le calcul du taux de conversion du monomère en polymère (figure 21).

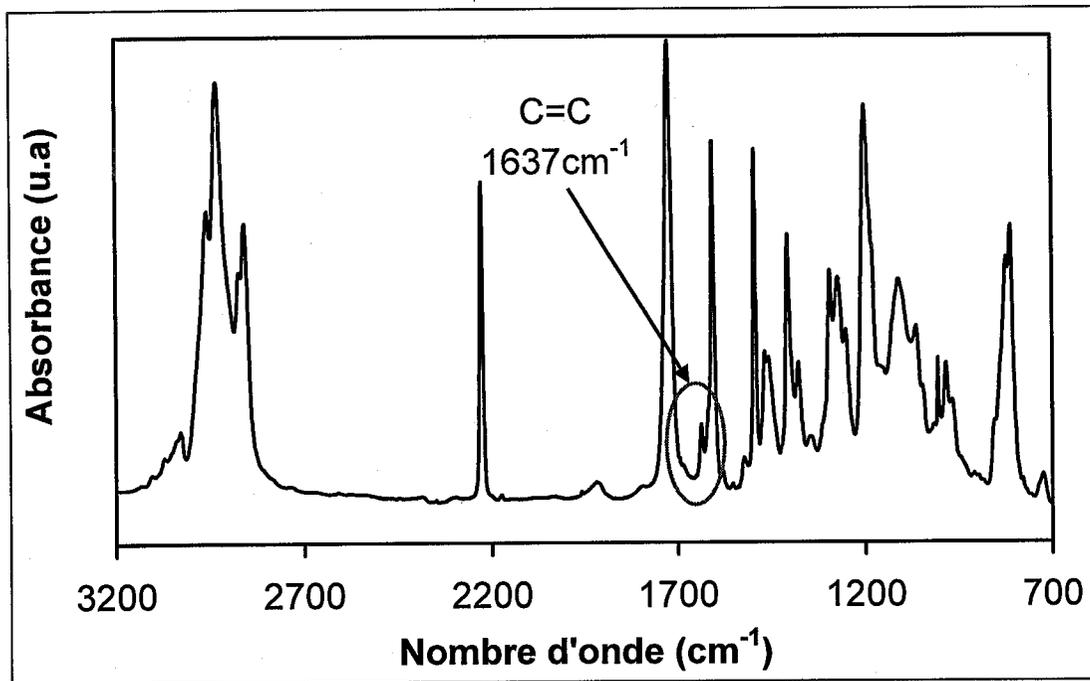


Figure 20: Spectre du mélange TPGDA/E7 (30/70) avec 2% Darocur II73.

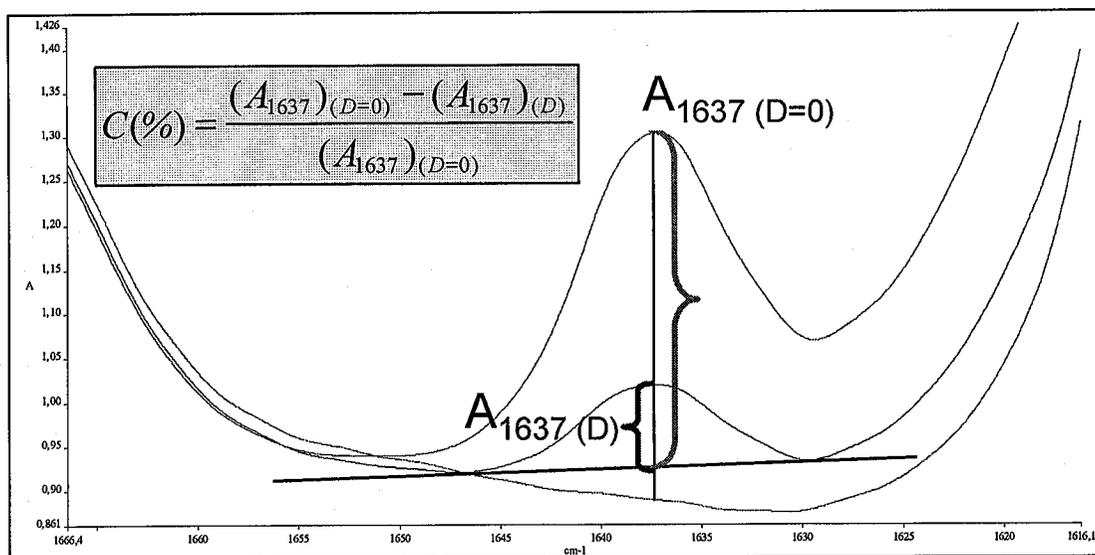


Figure 2I: Méthode de calcul du taux de conversion d'un mélange TPGDA/E7 (30/70)

2% Darocur avant, après 10minutes et à la conversion totale du monomère.

L'étude porte alors, sur la transformation de la liaison C=C des fonctions acrylates. Au fur et à mesure que la polymérisation se déroule, l'intensité de la bande d'absorption diminue.

La méthode représentée sur un agrandissement du spectre IR-TF à 810cm^{-1} du TPGDA est illustré sur la figure 22. C'est un type d'irradiation de l'échantillon dite à «dose cumulée», c'est-à-dire qu'un même échantillon est irradié plusieurs fois avec des incréments de doses réguliers. Cette étude permet de calculer les taux de conversion des fonctions acryliques en fonction du temps/la dose d'irradiation.

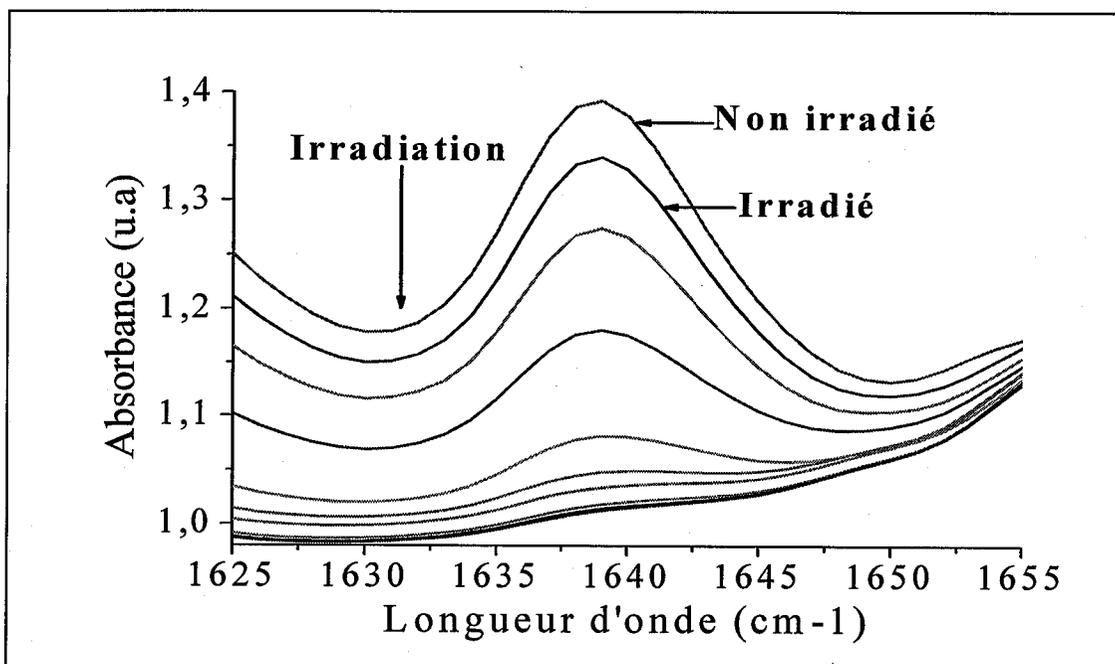


Figure 22: Agrandissement du spectre IR-FT d'un mélange TPGDA/E7 (30/70) 2%

Darocur II73 après différentes doses d'irradiation.

III.I.4 Résultats et discussions

III.I.4.1 Composites polymères/cristaux liquides irradiés sous UV

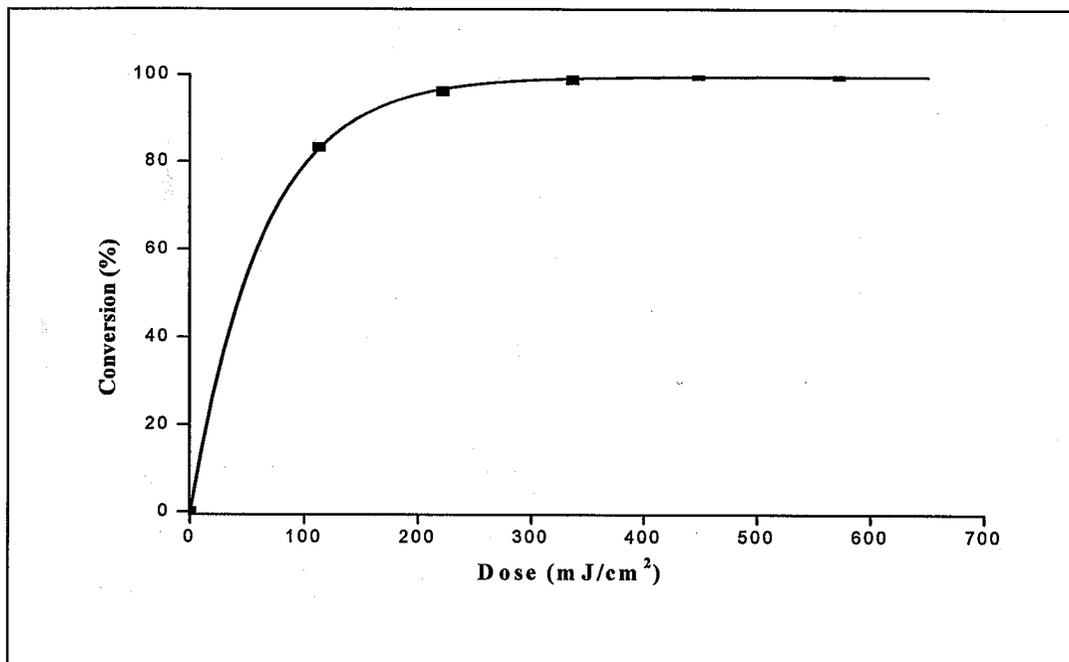


Figure 23: Taux de conversion en doubles liaisons du système TPGDA/E7 (30/70) en fonction de la dose d'irradiation UV (Longueur d'onde $\lambda = 365\text{nm}$ et $I_0 = 1.5\text{mW/cm}^2$).

Chaque point représenté sur cette figure est le résultat de plusieurs passages de différents échantillons soumis chaque fois à la même dose. La figure 23 montre le suivi cinétique de la polymérisation du système TPGDA/E7 (30/70) exposé aux différents incréments de dose.

On remarque que la pente est bien inclinée vers la gauche et que le taux de conversion tend vers un plateau de saturation à partir d'une dose de 450mJ/cm^2 pour atteindre un taux maximal de conversion de 100% ou elle continue d'être constante au de là.

III. I.4.2 Etude en fonction de la concentration du cristal liquide

On a vu auparavant que l'introduction du cristal liquide peut avoir plusieurs effets sur la cinétique de polymérisation. Donc il est intéressant de suivre les conversions des doubles liaisons acryliques en fonction de la concentration du cristal liquide dans les mélanges

précurseurs. L'étude présentée sur la figure 24 est réalisée pour le type de rayonnement UV TL08.

On observe une augmentation de la conversion en fonction de la concentration du E7 de 0 à 70% jusqu'à atteindre le plateau de conversion totale avec un décalage progressif de la dose à partir de laquelle un plateau, où la valeur de conversion est de 100%, est atteint. Ce taux de conversion est par ailleurs inversement proportionnel à la concentration du cristal liquide. L'effet de dilution du cristal liquide n'est pas très visible dans la variation du pourcentage du E7 ajouté à la matrice polymère sauf dans le cas de 90% ou on voit une diminution importante du taux de conversion. Pour les autres valeurs de cristal liquide, cet effet n'est pas observé puisque généralement dans le cas du rayonnement UV le processus de polymérisation et de séparation de phases se passent dans la même échelle de temps.

La conversion pour le TPGDA pur est plus faible car la transition vitreuse de la matrice polymère formée (T_g) est plus élevée que la température ambiante. Quand on ajoute le cristal liquide, la T_g diminue et la mobilité des espèces réactives augment donnant lieu à des forts taux de conversion.

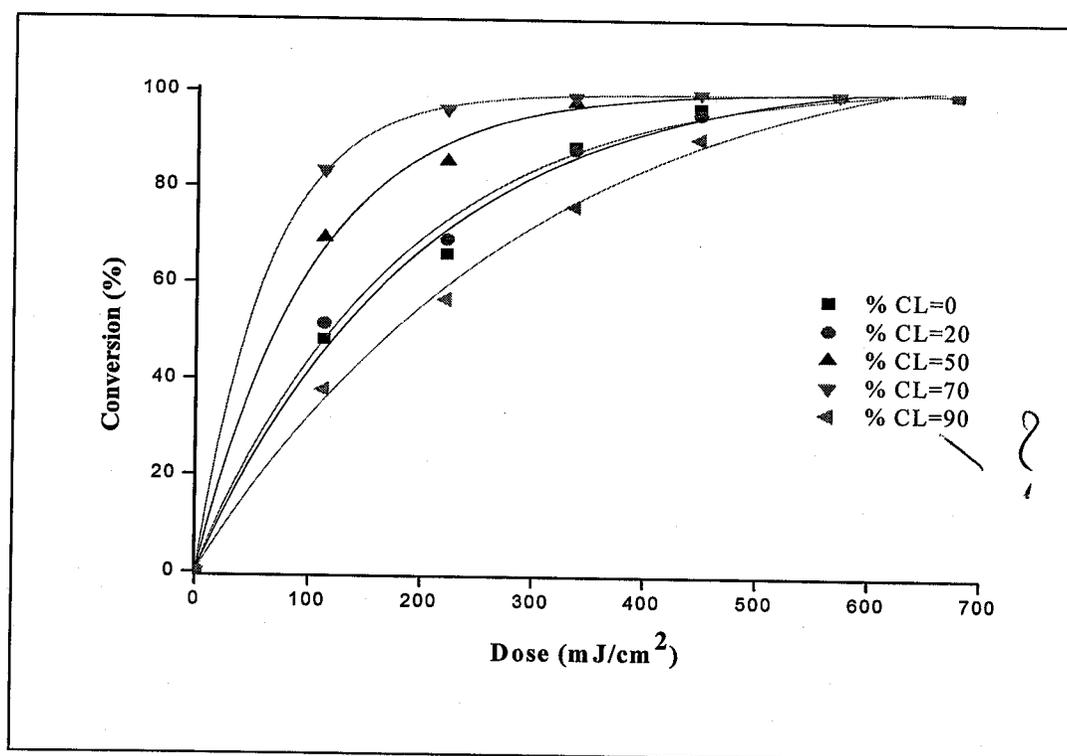


Figure 24: Taux de conversion en doubles liaisons du système TPGDA/E7 en fonction de la concentration de cristal liquide ajoutée dans le mélange.

III. 2 Etude électro-optique

III.2.1 Introduction

Parmi les techniques de caractérisation qui permettent d'atteindre une connaissance approfondie des matériaux fonctionnels, et d'envisager leur optimisation en vue d'applications, la technique UV/visible est une méthode éprouvée, simple et rapide, qui fournit des informations sur la nature chimique, les propriétés physico-structurales, et les caractéristiques optiques des matériaux. Elle permet également l'analyse de routine de films minces destinés à des applications en optiques ou en microélectronique (estimation du gap de films semi-conducteurs, des pertes optiques par diffusion ou absorption d'un dépôt, ...).

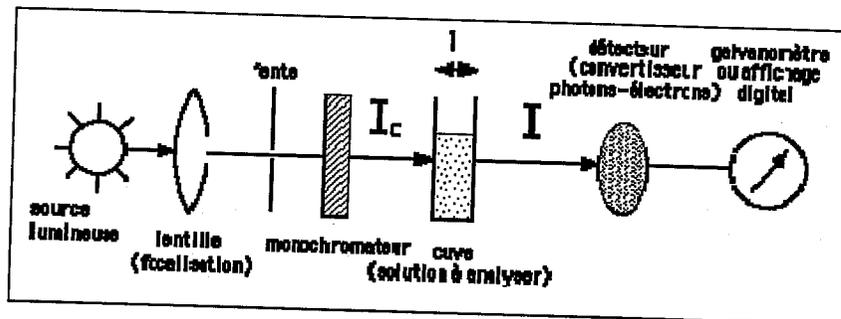


Figure 25: Montage et Principe du spectrophotomètre UV-Visible.

Le principe du spectrophotomètre, tel qu'il est donné sur la figure, est basé sur la détermination de l'intensité transmise par l'échantillon pouvant être estimée par les lois suivantes :

- ✦ Transmittance ou Transmission: $T = (I/I_0) \times 100$.
- ✦ Absorbance ou Densité optique ou Extinction: $A = \text{Log}_{10} (I/I_0)$.
- ✦ Loi de Beer-Lambert : $A = \epsilon \cdot l \cdot c$, d'où:

I_0 : Intensité du faisceau incident.

I: Intensité du faisceau transmis.

ϵ : Coefficient d'absorption moléculaire ou coefficient d'extinction molaire ($\text{l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ou $\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$).

l: Trajet optique (cm).

c: concentration de la substance dans la solution (mol/l).

Le tableau 1 regroupe la variation des trois unités I, T et A, mises en évidence par cette technique selon la nature du matériau analysé.

	I	T	A
Milieu transparent	I_0	100%	0
milieu opaque	0	0%	infinie

Tableau 3. Variation de I, T, A selon la nature du milieu analysé.

La spectrométrie UV/visible (figure 26) est donc complémentaire d'autres méthodes de mesure optique.

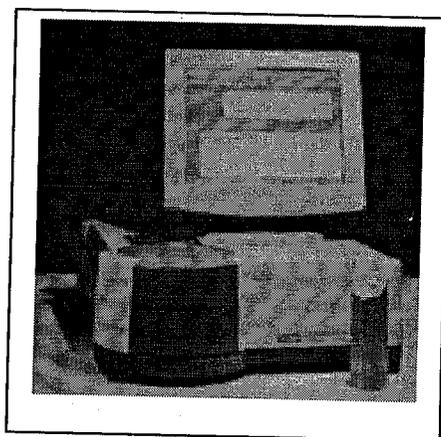


Figure 26 : Spectromètre UV/Visible (Varian Cary 50).

Cette partie concerne l'étude électro-optique de films PDLC préparés à partir du mélange TPGDA/E7 (30/70) par polymérisation sous rayonnement UV. Nous utilisons 2% de Darocur 1173 comme amorceur de polymérisation pour la photo-polymérisation.

Tous les constituants qu'on utilise se présentent sous forme de liquide. Chaque mélange est préparé dans un pilulier et laissé sur un mélangeur vibreur pendant au moins cinq heures, à température ambiante. Tous les mélanges ont une apparence homogène au moment de leur utilisation.

La figure 27 montre la méthode utilisée pour préparer les films à polymériser. Sur une lame de verre recouverte d'une couche électroconductrice d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) de quelques Angstrom, on applique quatre morceaux d'adhésive double face (de $25\mu\text{m}$ d'épaisseur). On dépose ensuite une goutte du mélange précurseur et on vient dérouler sur l'ensemble une feuille de PET, également recouverte d'une couche électroconductrice d'ITO. La disposition des morceaux d'adhésifs permet à l'excès de mélange précurseur de s'échapper sur les côtés.

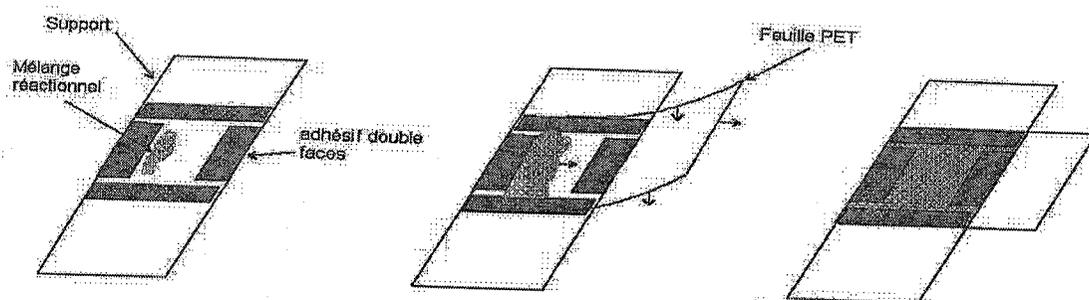


Figure 27: Méthode de préparation des cellules PDLC

Pour la polymérisation sous rayonnement UV, nous avons utilisé un PET de $100\mu\text{m}$. Ce dernier fournit une bonne stabilité mécanique des cellules.

La dose appliquée, en rayonnement UV, est mesurée à l'aide du radiomètre décrit dans la partie méthode de caractérisation. Comme dans la littérature, nous avons considéré la mesure lue directement sur le radiomètre (dose d'exposition). En effet, les auteurs ne tiennent

pas compte de l'effet de l'écran crée par la lame de verre ou dans notre cas par le film de PET de 100 μ m. Nous avons néanmoins calculé la dose effective reçue en fixant un film PET directement sur la cellule du radiomètre. Elle est représentée sur le graphe 28. Elle est environ 0,5 fois moins importante avec la feuille de PET/ITO; la dose mesurée avec PET ne présageant en rien de la manière dont le PET coupe le spectre initial de la lampe.

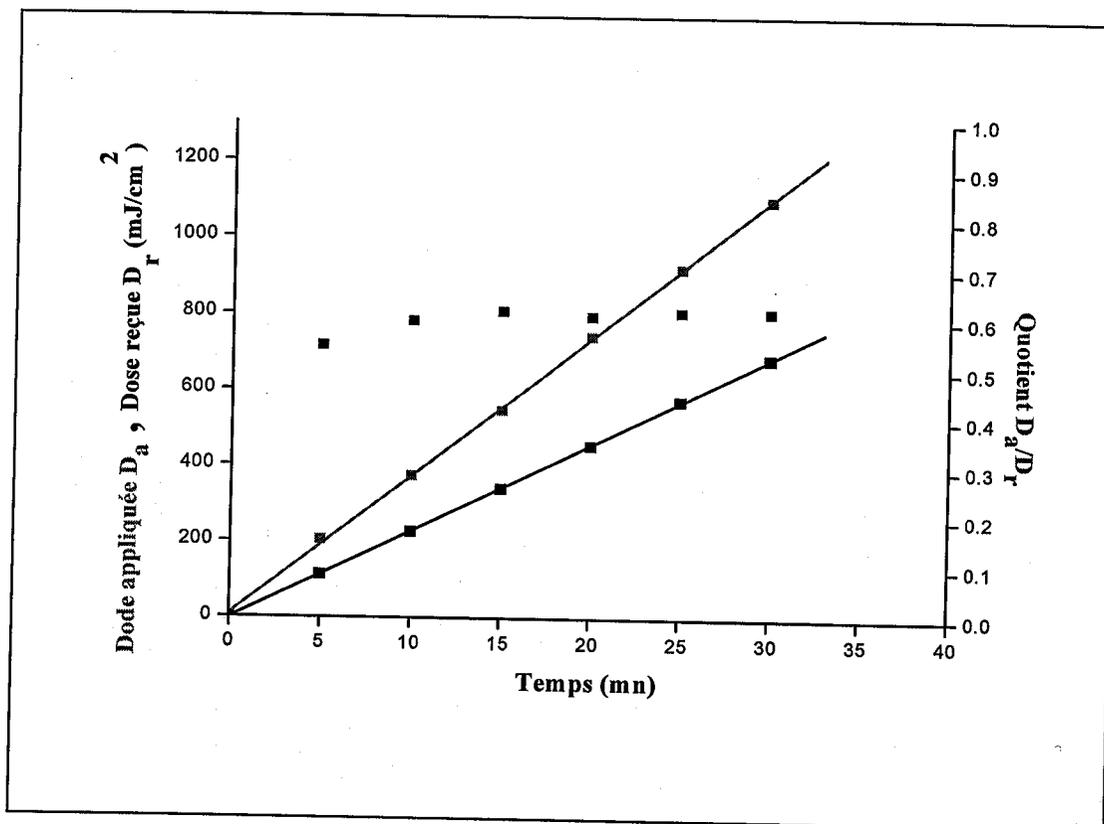


Figure 28 : Mesure de la dose UV réellement reçue par les échantillons

Tous les résultats électro-optiques présentés ont été calibrés par rapport à la transmission maximale d'une cellule constituée par une lame de verre ITO, une feuille PET/ITO (100 μ m) collée avec l'adhésif double face et en remplaçant le mélange précurseur par la glycérine. En effet, la Glycérine, transparente pour la lumière visible, évite les réflexions air/verre et air/PET pendant les mesures de calibration.

La figure 29 représente le schéma du montage que nous avons utilisé pour cette étude. L'échantillon, à étudier, est placé sur un support. Le faisceau d'un laser monochromatique UV-visible traverse l'échantillon perpendiculairement à sa surface et une photodiode recueille l'intensité lumineuse transmise à l'angle zéro (angle de collection de +/- 1°). On applique une

tension sinusoïdale de fréquence 200Hz aux bornes de l'échantillon à l'aide d'un générateur de fonction et un amplificateur et l'acquisition et la mesure se fait par un logiciel dédié à ce type d'étude contrôlé par l'ordinateur.

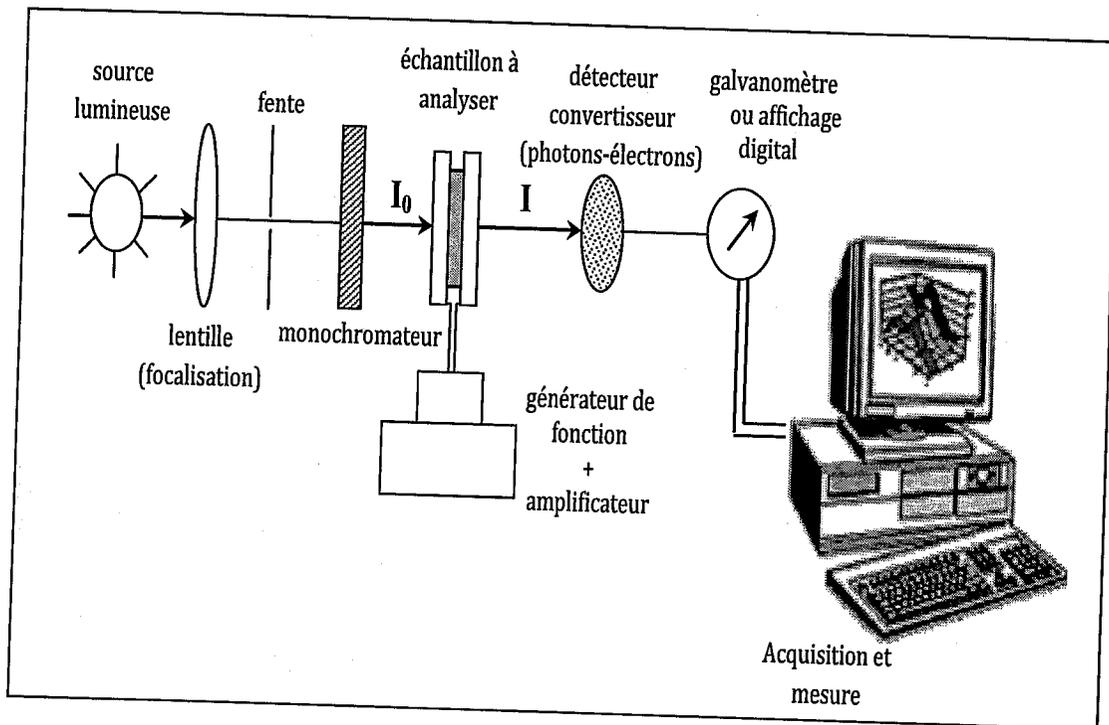


Figure 29 : Schéma du montage utilisé pour l'étude électro-optique.

Après le positionnement de l'échantillon sur le support de l'échantillon, on utilise la rampe indiquée sur la figure 30.

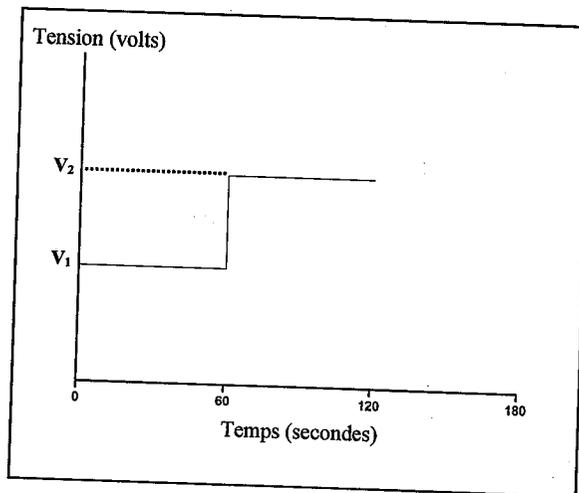


Figure 30: Echelon de tension appliquée.

Pour chaque mesure on applique la tension voulu pendant 60 secondes et après on lance le spectre. La tension appliquée varie de 0 à la tension maximal de nôtre générateur utilisé 350 volts avec un pas de 20 volts et jusqu'à atteindre le plateau de saturation.

Pour chaque échantillon nous avons appliqué le cycle d'étude suivant:

- ⇒ Mesure du Toff initial
- ⇒ Application successive et suivi de la réponse électro-optique pour les valeurs croissantes de la tension suivant la rampe ci-dessus, jusqu'à ce qu'on observe un plateau de transmission.

Nous avons retenu les échantillons qui conduisent à une forme de courbe électro-optique présentant un plateau et qui étaient donc complètement commutés où presque cause qu'on ne peu pas aller au delà de la tension 350 volts avec ce générateur. Les autres échantillons plus épais n'ont pas été retenus dans les résultats présentés ici.

Les mesures d'épaisseurs des cellules ont été effectuées aux endroits où le faisceau a traversé l'échantillon lors de l'étude électro-optique. Elles ont été réalisées avec un micromètre (Mitutoyo, précision $\pm 1 \mu\text{m}$).

Tous les échantillons PDLC réalisés montrent une bonne reproductibilité de l'uniformité de l'opacité après polymérisation, aussi bien pour le système. Dès que les

échantillons sont récupérés à la sortie du dispositif d'irradiation UV la séparation de phases s'est déjà produite : cela atteste de la rapidité avec laquelle la séparation de phases se produit, en l'occurrence en moins de 1s. Bien évidemment cela ne signifie pas pour autant que le système n'évolue plus après sa sortie de la chambre d'ionisation.

Enfin, toutes les polymérisations ont été effectuées à température ambiante.

III. 2. 2 Description d'une réponse électro-optique des PDLCs

Un grand nombre d'études électro-optiques ont été réalisées concernant le rayonnement UV. Nolan et al ont étudié la variation de la tension de saturation en fonction de la température et de la puissance de la lampe UV d'un système acrylique avec le cristal liquide TL205. Leurs résultats montrent qu'à une épaisseur donnée et pour certaines plages de température de polymérisation, la tension de saturation augmente avec l'intensité de la lampe donc avec la dose et passe par un maximum avant de prendre une valeur plateau inférieure à ce maximum.

Les performances électro-optiques des films PDLC préparés par UV, comme les tensions de seuil et de saturation, la transmittance à l'état off et l'état on, le temps de réponse et le contraste dépendent de plusieurs paramètres comme la taille, la forme des gouttelettes et en particulier l'architecture du réseau polymère. Ces paramètres sont influencés par les conditions d'irradiation UV comme la dose d'irradiation et le temps d'exposition au rayonnement.

La figure 31 représente la réponse électro-optique «classique» d'un film PDLC fonctionnant en mode normal. Nous observons au début un plateau où la transmission (T_{OFF}) est très basse, l'échantillon reste opaque. A partir d'une certaine tension appelée tension seuil (V_{10}), la transmittance commence à s'élever jusqu'à atteindre une valeur maximale plateau où l'échantillon est complètement transparent (T_{ON}).

A partir de cette courbe, nous pouvons définir différentes grandeurs caractéristiques:

● **La transmittance T_{OFF}** : C'est la valeur de l'intensité de la lumière transmise par l'échantillon sans application de la tension (état OFF).

● **La transmittance T_{ON}** : C'est la valeur plateau où la transmittance est maximale (état

ON) et est obtenue en appliquant une tension maximale au film.

- **Les transmittances T_{10} et T_{90} :** Elles correspondent respectivement à 10% et 90% de la transmittance maximale de l'échantillon.
- **La tension seuil V_{10} :** C'est la tension à appliquer pour obtenir T_{10} .
- **La tension seuil V_{90} :** C'est la tension qu'il faut fournir pour assurer 90% de la transmittance maximale T_{90} , ce qui signifie pratiquement la commutation à l'état transparent du film.
- **Le contraste CR:** Il estime la différence entre l'état opaque et l'état transparent du film. Il est souvent défini par le rapport de T_{ON} sur T_{OFF} .

III. 2. 3 Paramètres influençant les réponses électro-optiques

La qualité d'un matériau PDLC peut être évaluée par sa réponse électro-optique. Cette dernière dépend de la longueur d'onde de la source lumineuse (lumière mono ou polychromatique). Ainsi, il est possible d'obtenir des courbes électro-optiques différentes pour une même cellule étudiée avec un laser monochromatique pour différentes valeurs de longueur d'onde. De même, la nature du détecteur, la fréquence et la forme du signal appliqué, la température et bien d'autres paramètres sont variables. Elle dépend principalement de:

a) Opacité du film à l'état OFF

La transmittance à l'état OFF d'un composite PDLC en mode normal est gouvernée par la diffusion de la lumière incidente à travers la cellule. Elle est influencée par:

‡ **La biréfringence An du CL:** Plusieurs auteurs^{10,11,12} ont constaté que l'augmentation de l'anisotropie optique du CL améliore l'opacité de l'échantillon PDLC. Dans l'état OFF, les directeurs sont orientés au hasard d'une gouttelette à l'autre avec un indice compris entre les valeurs des indices extraordinaires n_e et ordinaire n_o . Par conséquent, plus la biréfringence est grande moins la chance d'égaliser l'indice de la goutte et l'indice du polymère n_p est probable.

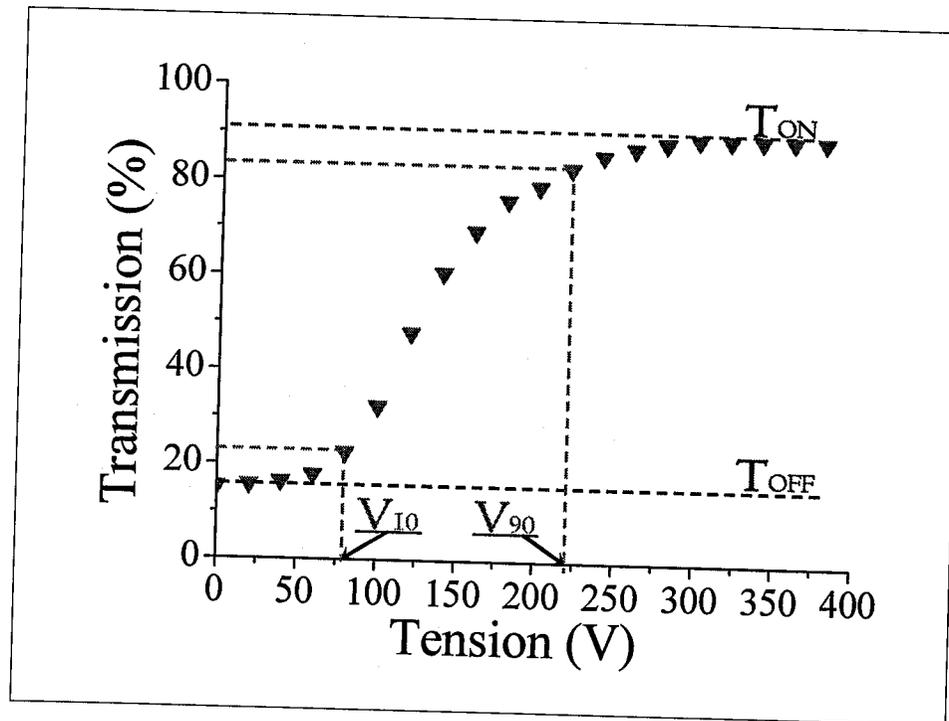


Figure 3I: Courbe électro-optique «modèle» obtenue pour un film PDLC fonctionnant en mode normal.

‡ **Le diamètre et la densité des gouttes:** de nombreux travaux concluent qu'il existe une taille optimale de gouttelettes^{13,14}. En dessous et au dessus de ce diamètre, les objets trop petits ou trop gros par rapport à la longueur d'onde de la lumière diffusent moins bien ou peu. Ils montrent également que plus le nombre d'objets est plus important, moins la lumière est transmise.

¹⁰ H Nomura, S Suzuki, Y Atarashi, *Jpn. J. App. Phys.*, 29, 522 (1990).

¹¹ D Coates, S Greenfield, IC Sage, G Smith, *Proc. SPIE*, 1257, 37 (1990).

¹² PS Drzaic, AM Gonzales, *Appl. Phys. Lett.*, 62, 1332 (1993).

¹³ JW Han, TJ Kang, G Park, *J. the Korean Physical Society*, 36, 156 (2000).

¹⁴ A Miyamoto, H Kikuchi, Y Morimura, T Kajiyama, *New Polymeric Mater.*, 2, 1, 27 (1990).

En variant la concentration en CL, nous trouvons un compromis entre la densité et la taille des gouttelettes et une opacité optimale de l'échantillon.

b) Epaisseur des films

Plus l'épaisseur de l'échantillon augmente plus la tension à appliquer pour avoir une transmission maximale est importante. Cette dépendance est théoriquement linéaire dans le cas de gouttelettes de forme oblongues avec un ancrage planaire^{15,16,17}.

c) Tension de réponse électro-optique

De nombreux modèles théoriques permettent d'expliquer le comportement d'un cristal liquide nématique sous l'action d'un champ électrique d'un champ électrique extérieur selon la configuration de la gouttelette et la forme de la cavité. Les paramètres qui influencent la tension de saturation sont:

✦ **La résistivité:** Différentes approches ont été proposées afin d'essayer de contrôler ce paramètre et ont fourni les infirmations suivantes: la résistivité de la matrice polymère est fonction du taux de réticulation du polymère¹⁸. Une dose de rayonnement ultraviolet (UV) trop élevée peut conduire à la formation excessive de porteurs de charges qui affaiblit la résistivité du CL et entraîne une augmentation de la tension de saturation¹⁹.

✦ **La forme et la taille des gouttes:** Une étude sur les films préparés par cisaillement ou par laminage²⁰ a montré que plus les gouttes sont allongées, plus la valeur V_{90} est grande. La commutation de l'échantillon devient également plus difficile lorsque le diamètre des gouttes

¹⁵ U Maschke, X Coqueret, C Loucheux, *Nucl. Instr. And Meth. Phys. Res.*, B 105, 262 (1995).

¹⁶ U Maschke, X Coqueret, C Loucheux, *J. Appl. Polym. Sci.*, 56, 1547 (1995).

¹⁷ AM Lackner et al., *Japan Display*, 400 (1989).

¹⁸ J Erdmann, JW Doane, S Zumer, G Chidichimo, *SPIE*, 1080, 32 (1989).

¹⁹ BG Wu, JH Erdmann, JW Doane, *Liquid Crystals*, 5, 1453 (1989).

²⁰ PS Drzaic, A Muller, *Liquid Crystals*, 5, 1467 (1989).

diminue^{21,22,23,24} (augmentation des forces d'ancrage). Cependant ce résultat reste valable tant que la taille des gouttes est petite devant l'épaisseur du film.

■ **L'épaisseur du film:** Pour les échantillons très fins, il est possible d'observer une augmentation de la tension de saturation à cause de l'aplatissement des gouttes aux bords des électrodes²⁵.

III. 2.4 Paramètres expérimentaux

➤ Choix de la concentration du CL

Le choix de la concentration du E7 joue un rôle important pour les applications électro-optiques. Dans l'intervalle de 60 à 80% en E7 en poids massique, les résultats ont montrés que les films sont quasiment opaques et présentent de meilleures réponses électro-optiques. La séparation de phases est complète et les films diffusent fortement la lumière incidente²⁶. En se référant à ces données, notre étude électro-optique est partie sur une concentration de 70% en E7.

Les investigations électro-optiques sont faites en utilisant le photo-amorceur: le Darocur 1173 à la concentration «2%». Les mélanges initiaux sont préparés dans des piluliers et laissés agités pendant 24 heures, à températures ambiantes. Tous les mélanges ont une apparence homogène au moment de leur utilisation.

Cette étude est faite, également, en fonction de l'épaisseur des films. Différents épaisseurs sont utilisées.

²¹ H Murai, T Gotoh, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 226, I3 (1993).

²² JH Erdmann, AM Lackner, E Sherman, JD Margerum, *SID*, I, 57 (1993).

²³ CA Mc Farland, JL Koenig, JL West, *Appl. Spectr.*, 47, 588 (1993).

²⁴ AM Lackner, JD Margerum, E Ramos, KC Lim, *SPIE*, I080, 53 (1989).

²⁵ R Atkins, J West, *SPIE*, I665, 280 (1992).

²⁶ U Maschke, A Traisnel, JD Turgis, X Coqueret, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 299, 371 (1997).

Une étude préliminaire par spectroscopie IR-TF a été établie pour déterminer le temps d'exposition nécessaire pour arriver au plateau du taux de conversion. Le temps est défini pour 15 minutes.

Nous avons alors appliqué une tension sinusoïdale de fréquence 200Hz aux bornes de l'échantillon qui est placé à l'analyse UV-Visible.

Comme la réponse électro-optique est faite en combinaison avec l'étude de la transmission en fonction de la longueur d'onde, les valeurs de la transmission figurées en fonction de la tension appliquée correspondent toutes à 900nm. La figure 32 illustre le comportement de la réponse électro-optique en fonction du voltage appliqué et de la longueur d'onde de la lumière traversant le film PDLC.

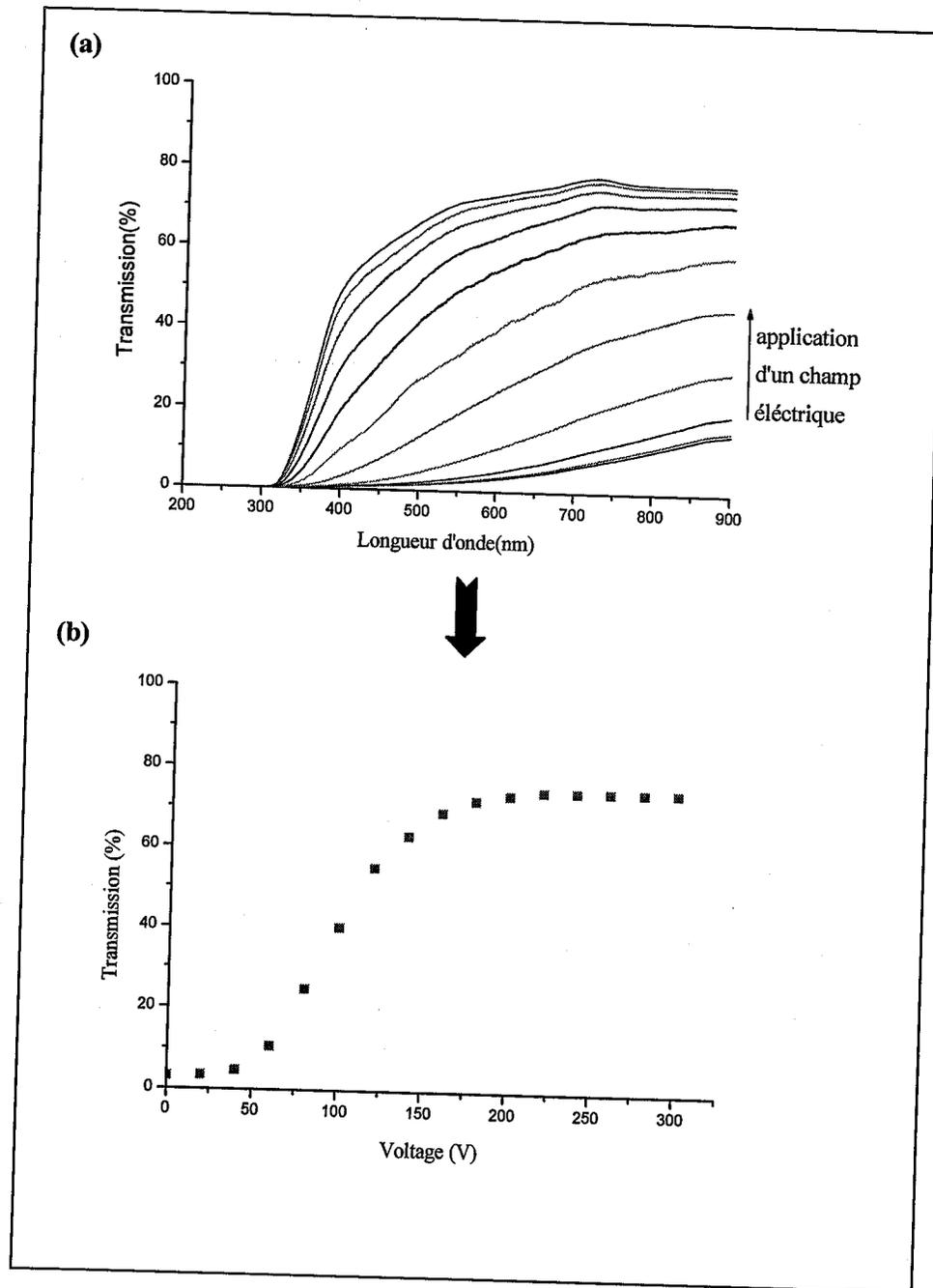


Figure 32: Couplage de l'étude de la transmission et l'étude électro-optique des films PDLCs, (a): Spectres de transmission UV-visible en fonction de la longueur d'onde lors de l'application d'un champ électrique et (b): Transmission du film, déterminée à 900nm, en fonction du champ.

➤ Diffusion de la lumière

Dans les applications scientifiques et technologiques, la diffusion de la lumière est d'un grand intérêt^{27,28}. Le contrôle de cette diffusion est à la base de plusieurs systèmes faits de PDLC dont les affichages à CLs.

Les propriétés de diffusion d'un film PDLC dépendent de plusieurs facteurs, dont la taille des gouttelettes, leur forme, leur densité, les indices de réfraction de CL et du polymère et la longueur d'onde de lecture²⁹. Cependant, ce qui détermine principalement le comportement de nos échantillons est l'orientation moyenne des molécules de CL. Trois situations peuvent se présenter:

- ◆ Les directeurs sont orientés de façon totalement aléatoire. La lumière traversant l'échantillon passe par un grand nombre de gouttelettes et de zones de polymères. L'indice de réfraction varie rapidement d'une gouttelette à une autre et la lumière est fortement diffusée.
- ◆ Seulement certaines molécules sont orientées selon une direction donnée.
- ◆ Toutes les molécules sont alignées selon une direction donnée. Si la polarisation incidente ressent l'indice ordinaire près de l'indice de polymère, la diffusion sera relativement faible (voir nulle pour une correspondance parfaite des indices). Pour une polarisation perpendiculaire, l'échantillon va diffuser et paraîtra plus embrouillé.

Dans cette partie la dose utilisé dans la polymérisation est fixe et égal à 450 mJ/cm² équivalent en terme de temps à 15 minutes sous rayonnement UV.

²⁷ S Zumer, JW Doane, *Phys. Rev. A: Gen. Phys. Phys.*, 34, 3373 (1986).

²⁸ OA Aphonin, *Liquid Crystals*, 19, 4, 469 (1995).

²⁹ OA Aphonin, *Proceedings of SPIE*, 2731, 168 (1996).

III.2 5 Résultats et discussions

Le composite PDLC assimilé à un ensemble de gouttelettes de CL dispersées dans une matrice de polymère isotrope subit un champ électrique qui apporte des effets qui font changer la configuration des gouttes. A l'état *OFF* (sans champ électrique), nous considérons que la distribution des directeurs est complètement aléatoire (voir figure 7a dans *Chapitre I*). Toutefois, il peut y avoir une direction privilégiée des nématiques selon les conditions expérimentales. A l'état *ON* (sans champ électrique), toutes les molécules de chaque gouttelette s'alignent parallèlement au champ. En se basant sur la loi de Beer Lambert, il est toujours possible d'étudier la transmission des composites selon les deux états et l'influence de quelques paramètres principaux.

La figure 33 est représentative de la réponse électro-optique du système TPGDA/E7/Darocur 1173 (30/70/2) pour des épaisseurs différentes (4,9,24 et 35 μ m).

Cette figure montre l'évolution de la transmission issue de l'analyse UV-Visible en fonction de la tension appliquée.

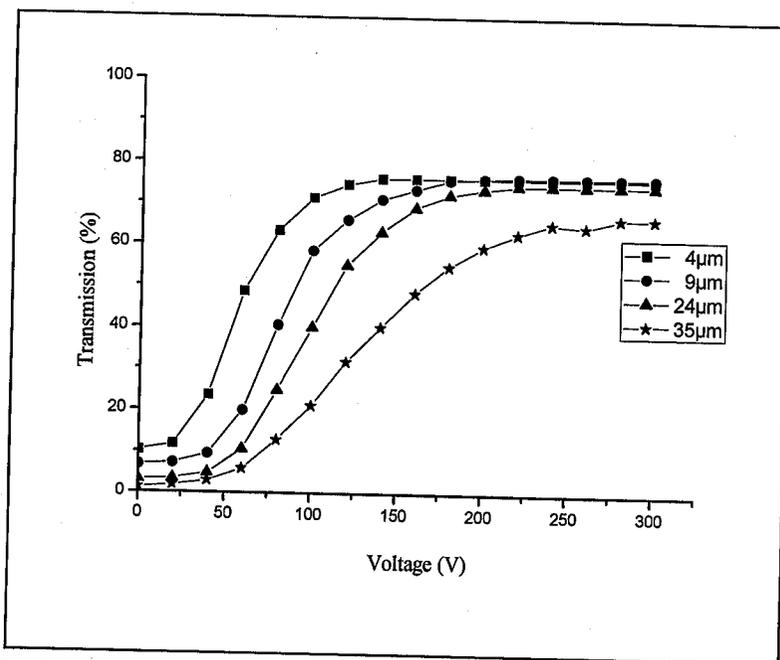


Figure 33: Réponses électro-optiques des films TPGDA/E7 en fonction de la tension électrique appliquée à 4, 9, 24 et 35 μ m d'épaisseur.

Nous observons que les films ayant des épaisseurs différentes sont sensibles à l'application du champ électrique.

Les films à faibles épaisseurs (4, 9 μm) sont plus facilement commutables électriquement et nécessitent des tensions de saturation plus faibles (100 et 150 volts) que les films épais (200 et 260 volts).

A l'état *OFF*, les films avec des grandes épaisseurs donnent lieu à des transmissions plus basses que celles des films de faibles épaisseurs.

A l'état *ON*, la transmission de saturation (plateau) pour les faibles épaisseurs est plus importante que celles pour les fortes épaisseurs (35 μm).

Sur la figure 34 sont représentées les variations des T_{off} et des T_{on} en fonction de l'épaisseur des échantillons de film PDLC TPGDA/E7/Darocur1173 (30/70/2).

On voit que le T_{off} , pour toutes les gammes des épaisseurs, reste inférieur à 50%, ce qui montre une bonne séparation de phases constatée visuellement par la forte opacité des échantillons après polymérisation. Une diminution de la transmittance à l'état off en fonction de l'augmentation des épaisseurs est logique du fait qu'on a plus de longueur de trajet optique à traverser dans l'échantillon; ce qui fait augmenter l'absorption et diminuer par conséquent la transmission en accord avec la loi de Beer-Lambert.

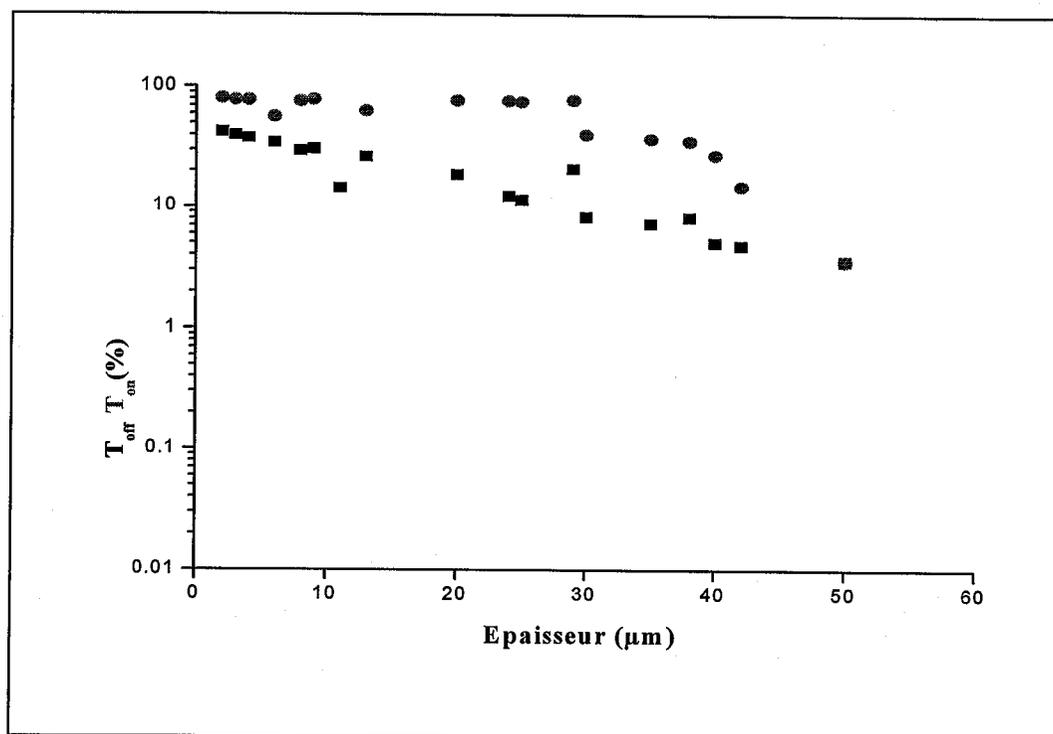


Figure 34: Variation du T_{on} et du T_{off} en fonction de l'épaisseur d'un film PDLC.

La transmission à l'état on diminue légèrement de 90% pour les petites épaisseurs jusqu'à 40% pour une épaisseur de $30\mu\text{m}$ suivie par une forte diminution au delà de cette épaisseur jusqu'à 5% de transmission.

Comme l'accord entre les indices de réfraction n'est pas parfait, l'augmentation de l'épaisseur conduit à une augmentation des effets de diffusion multiple, ce qui peut expliquer la diminution de la valeur du T_{on} avec l'épaisseur.

On montre dans la figure 35 les variations de la tension de seuil (V_{10}) et la tension de saturation (V_{90}) en fonction de l'épaisseur.

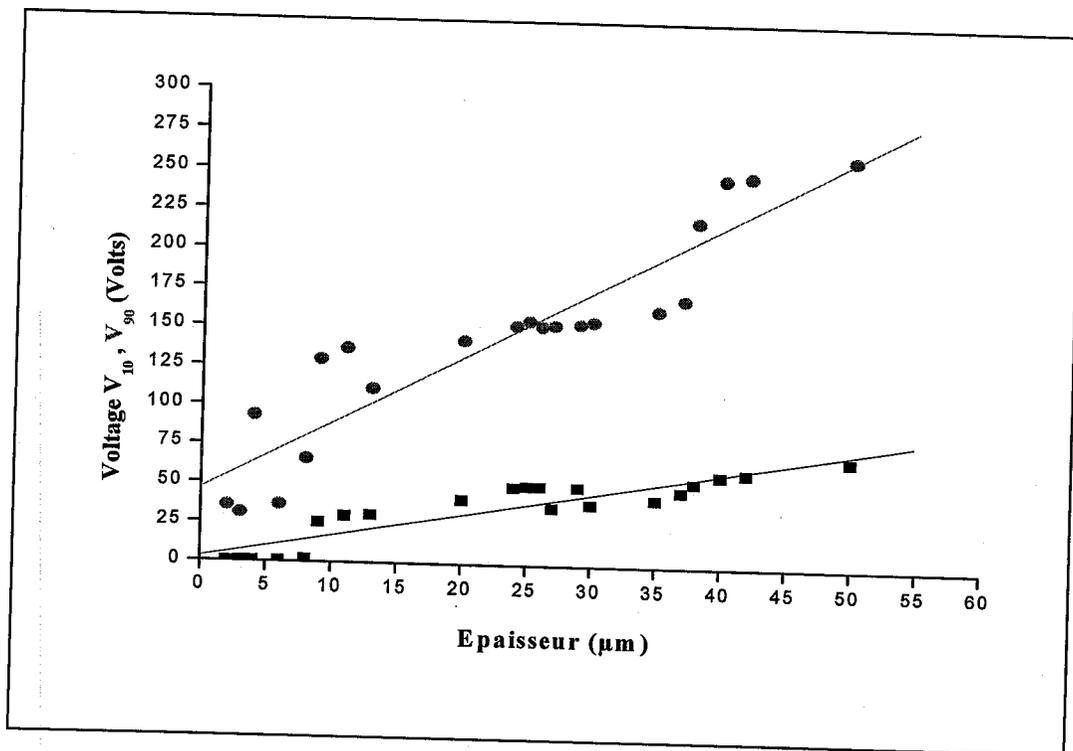


Figure 35: Variation de la tension seuil V_{10} la tension de saturation V_{90} en fonction de l'épaisseur d'un film PDLC.

Les valeurs de V_{90} sont très élevées et augmentent linéairement avec l'épaisseur alors que avec les valeurs de V_{10} suivent la même loi mais a faible échelle et avec moins de dispersion par rapport à V_{90} .

Sur la figure 36 est représentée la variation de $V_{90}-V_{10}$ en fonction de l'épaisseur des films. Cette différence qui exprime une caractéristique de forme de la courbe électro-optique obtenue. Plus cette différence est faible, plus la réponse électro-optique est élevée, c'est-à-dire que la valeur de V_{90} est éloignée par rapport à la valeur de V_{10} ; on a un allongement de la courbe. C'est notamment ce qu'on peut constater sur la figure 36 où on a une augmentation des valeurs de $\Delta V = V_{90} - V_{10}$ avec l'augmentation des épaisseurs du film PDLC.

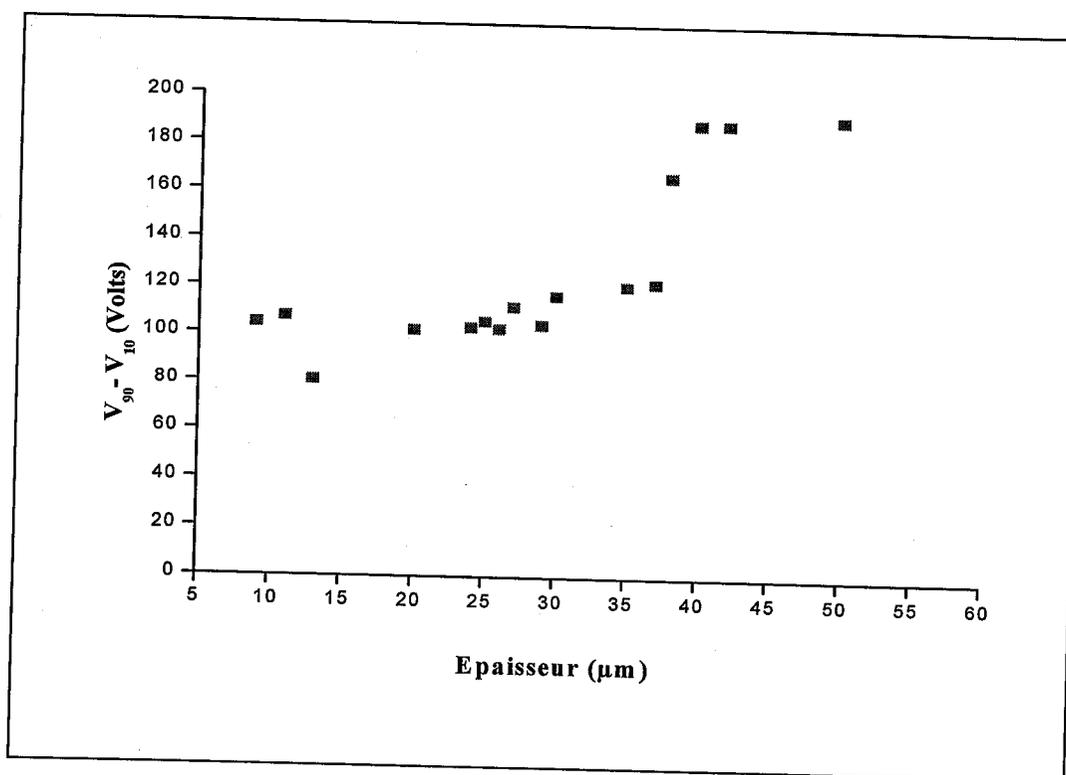


Figure 36: $\Delta V = V_{90} - V_{10}$ en fonction de l'épaisseur d'un film PDLC.

Pour ce type de rayonnement UV les courbes sont allongées et la réponse électro-optique s'étend sur une gamme de tension plus importante. Cette caractéristique peut s'expliquer par une distribution des tailles et de la forme des domaines des CL ségréguées différentes. Une analyse plus détaillée de la morphologie par microscopie électronique à balayage sera donnée dans le prochain chapitre.

Ces résultats sont en bon accord avec les travaux de F. Gyslink qui traite les mélanges acrylates/E7^{30,31}.

³⁰ F. Gyselinck, PhD thesis, Université de Lille I (1999).

³¹ U Maschke, F Benmouna, F Roussel, A Daoudi, F Gyselinck, JM. Buisine, X Coqueret, M Benmouna, *Macromolecules*, 32, 8866 (1999).

III.3 Microscopie Optique à lumière Polarisée (MOP)

III.3.I Introduction

La microscopie optique à lumière polarisée est un outil idéal pour déterminer les transitions de phases^{32,33} ainsi que la morphologie des composites, la limite d'observation des objets est de l'ordre du micromètre. La connaissance des températures de transitions en fonction de la composition du PDLC permet alors de tracer le diagramme de phases correspondant.

Le dispositif de l'étude thermo-optique qui va permettre de déterminer les températures de transition et la morphologie des échantillons^{34,35}, est représenté dans la figure 37.

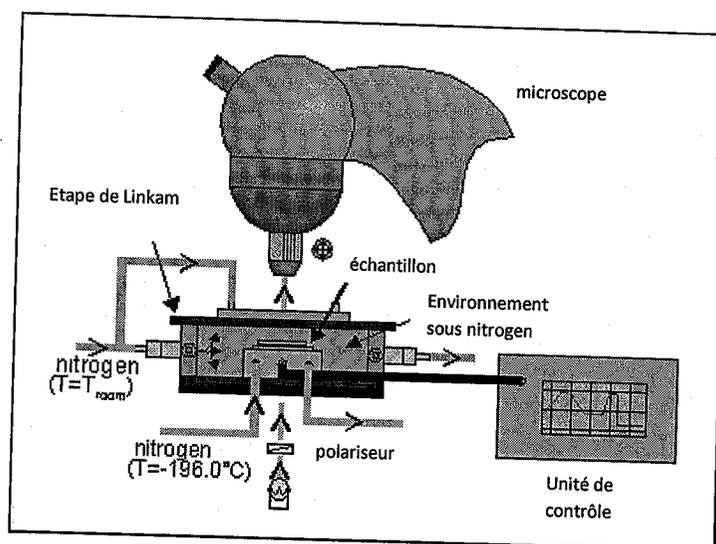


Figure 37: Dispositif de mesure pour analyse thermo-microscopique.

Pour l'étude des échantillons préparés par la méthode PIPS, le mélange, posé sur une lame de verre, est chauffé au dessus de la température menant à la phase isotrope. Une seconde lame est déposée au dessus de la première. L'ensemble est maintenu dans l'état isotrope environ 20 minutes.

³² F. Benmouna et al., *J. Polym. Sci. B* 37, 1841 (1999).

³³ F. Roussel et al., *Physical Review E* 65, 11706 (2001).

³⁴ U. Maschke, F. Roussel, J.M. Buisine, X. Coqueret, *J. Thermal Anal.* 51, 737 (1998)

³⁵ V. Allouchery, F. Roussel, J.M. Buisine, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 329, 227 (1999).

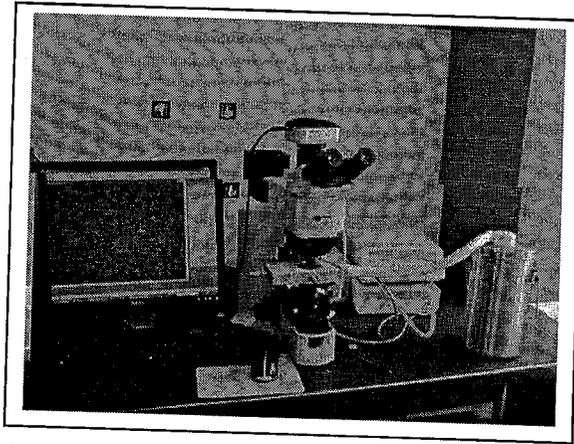


Figure 38: Appareillage de Microscope Optique à lumière Polarisée.

Finalement, le sandwich est refroidi et laissé au repos 5 minutes à température ambiante. L'échantillon est alors prêt pour l'analyse microscopique dont l'appareillage utilisé est présenté sur la figure 38. Dans le but de vérifier la reproductibilité des résultats, trois échantillons ont été préparés de façon indépendante pour une même composition.

Tous les échantillons ont subi le même traitement thermique représenté par la figure 39. Ils subissent trois cycles de montée et descente en température durant lesquels les mesures sont réalisées.

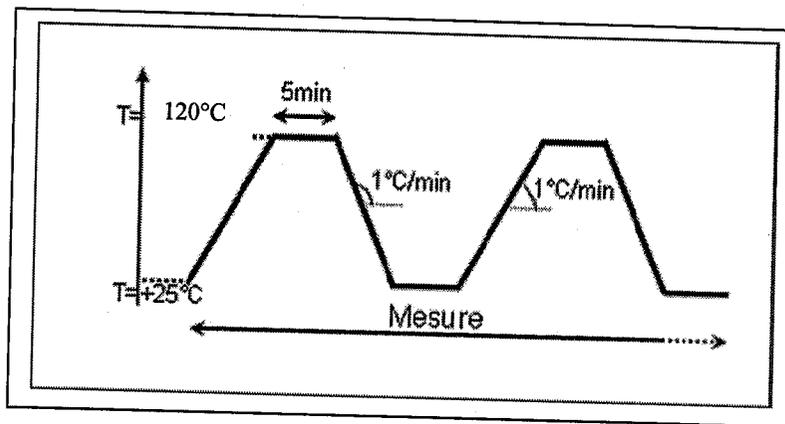


Figure 39: Variation de la température appliquée durant les mesures au MOP.

III.3.2 Résultats et discussions

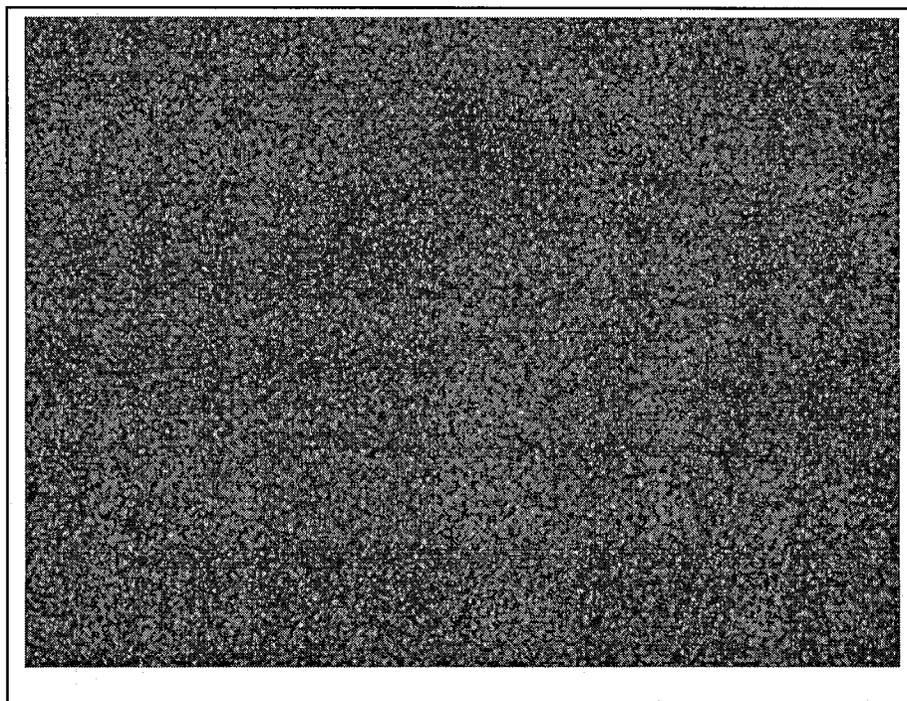


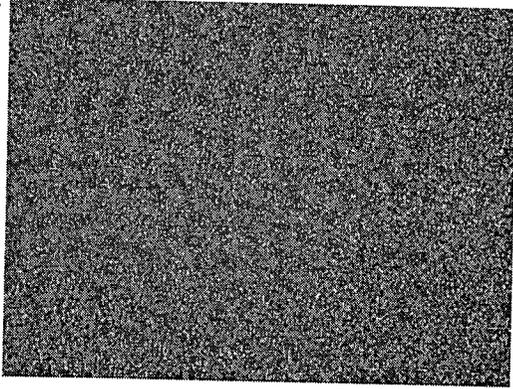
Figure 40: Exemple d'une vue microscopique d'un film PDLC d'épaisseur $15\mu\text{m}$ avec un agrandissement de $\times 50$ à 25°C .

La figure 40 montre une photo microscopique d'un mélange constitué de (30/70) TPGDA/E7 avec un agrandissement $\times 50$ et à la température ambiante. On remarque la présence de couleurs multiples causées par la présence du cristal liquide puisque ce dernier est biréfringent; les directeurs nématiques des objets peuvent changer d'orientation avec la lumière selon que le polariseur et l'analyseur sont parallèles ou croisés.

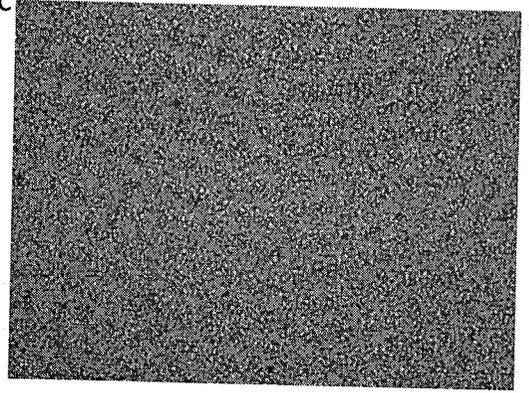
Une idée sur la température T_{NI} du cristal liquide E7 est montré sur les clichés reportés sur la figure 41 en faisant chauffer le système de la température ambiante jusqu'à la température 120°C . On remarque le commencement de la disparition de la phase nématique au dessus de la température 50°C et la transformation de l'état nématique vers l'état isotrope se fait à la température $53,3^\circ\text{C}$, ce qui est en accord avec les résultats trouvés avec l'analyse enthalpique différentielle.

La figure 42 montre les observations par MOP qui ont été effectuées en faisant varier la concentration du E7 dans le mélange initial.

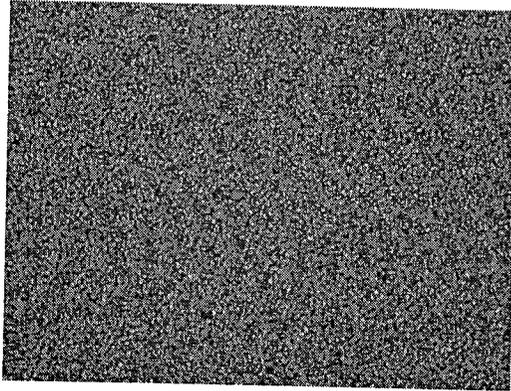
T=30°C



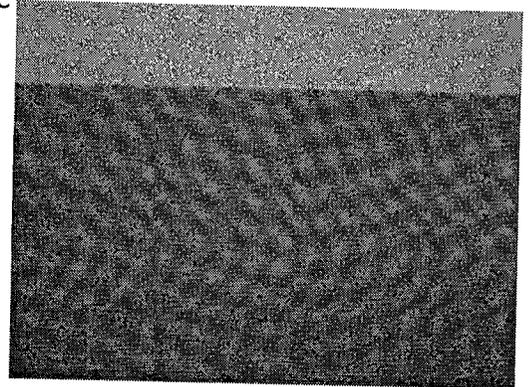
T=50°C



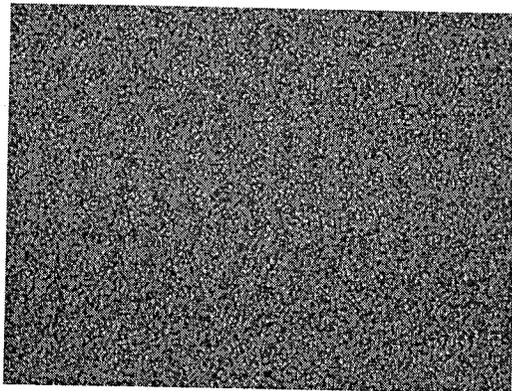
T=45,5°C



T=51°C



T=48°C



T=53,3°C

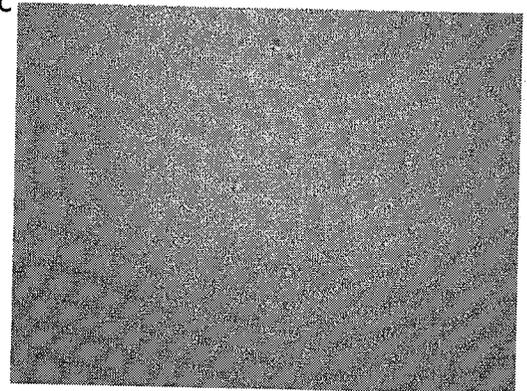
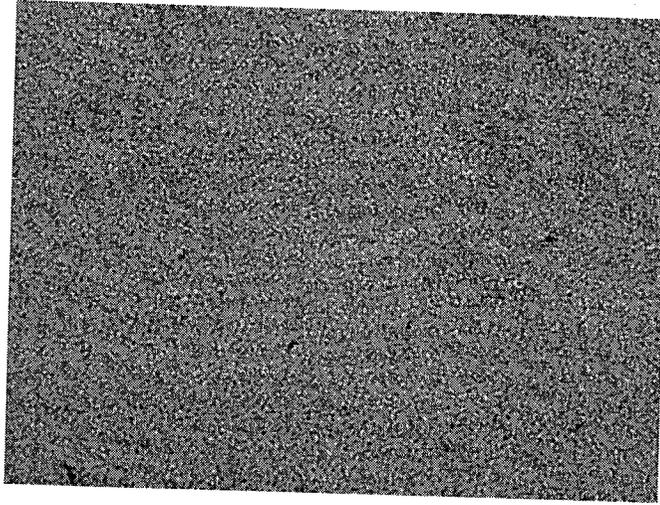
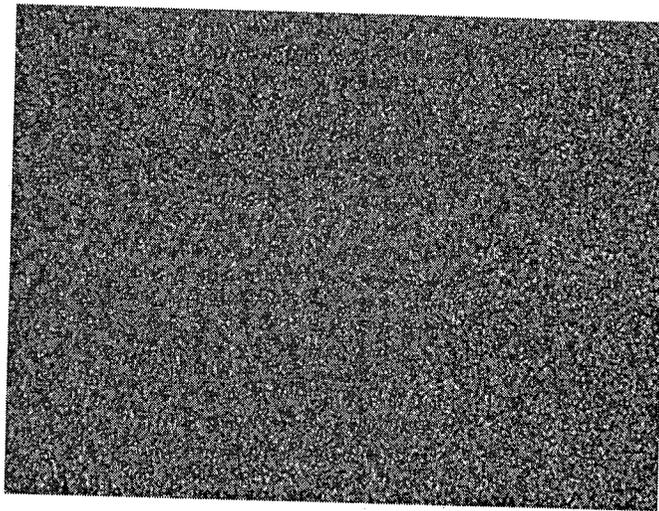


Figure 4I: Exemple d'une vue microscopique d'un film PDLC d'épaisseur 15 μ m avec un agrandissement de x50.

50% E7



70% E7



85% E7

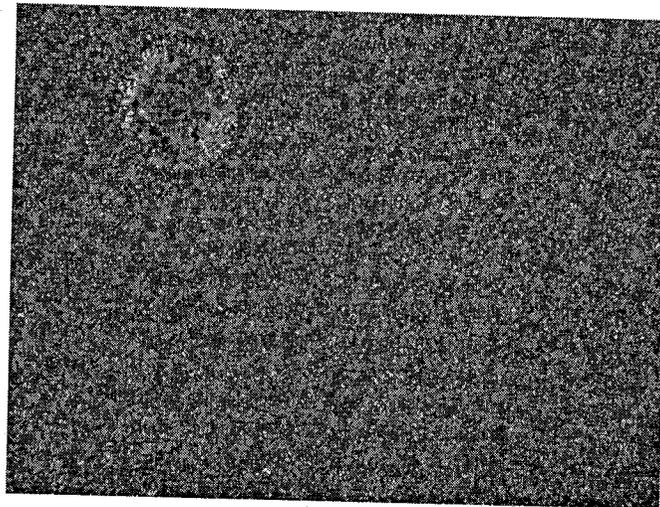


Figure 42: microscopie d'un film PDLC d'épaisseur $15\mu\text{m}$ avec un agrandissement de $\times 50$ pour différentes concentration du cristal liquide E7.

III. 4 Analyse Enthalpique Différentielle

L'analyse Enthalpique Différentielle (DSC en anglais pour Differential Scanning Calorimetry) est une technique utilisée pour étudier les propriétés thermophysiques du polymère. En d'autres termes, cette analyse nous renseigne sur les transitions thermiques (cristalline, fusion, vitreuse,...) qui interviennent dans un polymère quand il est chauffé. Les transitions cristalline et de fusion sont des transitions du premier ordre qui implique respectivement un dégagement ou une absorption de chaleur. Dans le cas de la transition vitreuse, il y a aucune chaleur latente impliquée mais seulement un changement de la capacité calorifique. Cette transition est du second ordre. La figure 43 présente le dispositif utilisé pour l'analyse enthalpique différentielle.

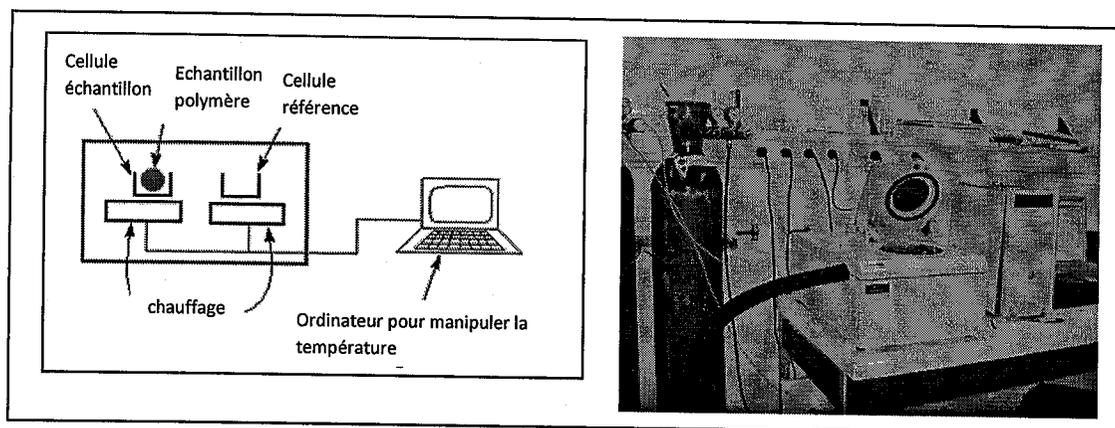


Figure 43: Illustration de l'appareillage de DSC.

Pour un cristal liquide, elle permet la détermination des températures de transition de phases (passage de l'état nématique à l'état isotrope). L'enthalpie de changement d'état doit être suffisamment élevée pour être décelée en DSC. Elle se traduit dans le thermogramme par un pic endothermique (fusion) ou exothermique (cristallinité). La transition vitreuse se traduit par un décrochement de la ligne de base correspondant à un saut de la capacité calorifique du matériau.

Cette méthode peut permettre d'estimer le pourcentage de cristallinité³⁶ dans un polymère semi-cristallin et est particulièrement utilisée dans les composites polymères/cristaux liquides pour quantifier la fraction massique du cristal liquide ségrégué^{37,38}.

Cette méthode a été largement utilisée dans la littérature pour étudier les composites polymères / cristaux liquides^{39,40}.

La figure 44 représente deux exemples de thermogrammes obtenus lors de la deuxième montée en température pour deux types de matériaux: Le TPGDA polymérisé sous rayonnement UV à la même dose de 450mJ/cm^2 qui a été utilisée dans la préparations des échantillons pour les précédentes méthodes de caractérisation qui ont données une température de transition vitreuse de 40°C , et le cristal liquide de faible masse molaire E7 synthétisé au laboratoire de chimie organique et macromoléculaire de Lille1.

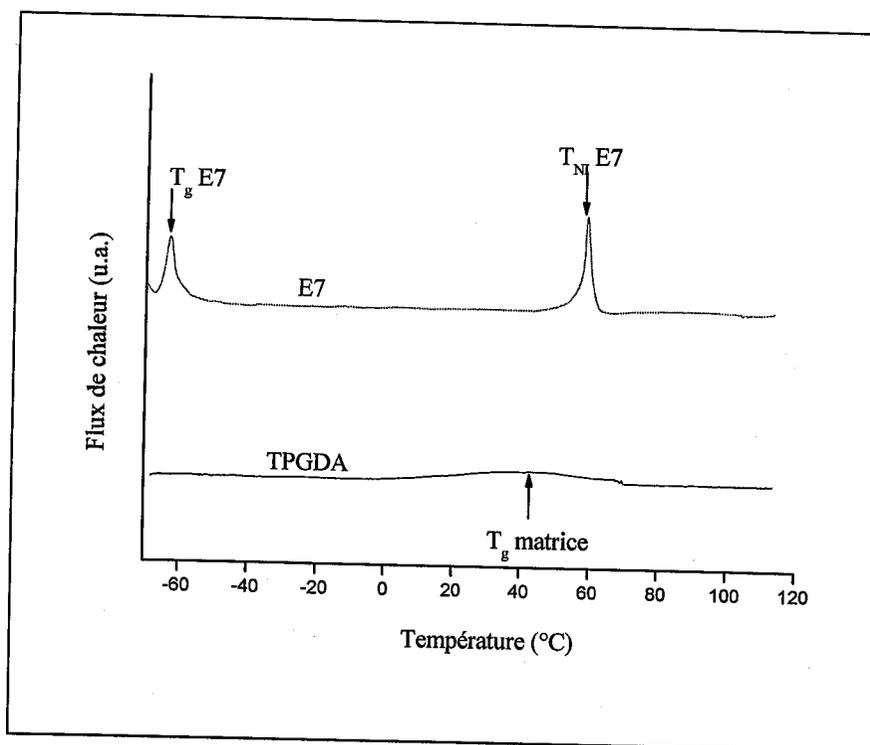


Figure 44: Thermogrammes obtenus pour deux types de matériaux, le TPGDA soumis au rayonnement UV, et le cristal liquide E7.

³⁶ CM Roland, CA Aronson, Polymer Bulletin 45, 439 (2000).

³⁷ V Allouchery, F Roussel, JM Buisine, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 329, 227 (1997).

³⁸ GW Smith, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 196, 89 (1991).

³⁹ SR Challa, SQ Wang, JL Koenig, Journal of thermal Analysis 45, 1297 (1995).

⁴⁰ T Bouchaour, F Roussel, F Benmouna, JM Buisine, X Coqueret, U Maschke, Polymer 42, 1663 (2001).

On observe pour ce dernier deux phénomènes, une transition vitreuse à -61°C et également un événement au voisinage de 59°C correspondant à la transition nématique-isotrope du cristal liquide.

Comme la technique de spectroscopie infrarouge, la DSC permet aussi de suivre la conversion des doubles liaisons, en particulier en fonction du temps d'irradiation sous UV, en utilisant un dispositif photo-UV adapté à l'appareillage DSC. Un temps de polymérisation plus long (PIPS-UV) donne des valeurs de T_{NI} qui augmentent, ceci provient du fait que la polymérisation plus complète donne un réseau plus dense; l'augmentation de l'enthalpie est due à la plus grande proportion de cristal liquide présent sous forme de phase séparée.

Dans le domaine des matériaux biphasiques, comme celui des composites polymères/cristaux liquides, on peut rencontrer des problèmes de détection ou d'interprétation de différentes transitions. Par exemple, les transitions du cristal liquide et du polymère peuvent se superposer ou le système binaire donne un signal trop faible pour être correctement analysé sur le thermogramme (problème de sensibilité de détection).

Comme dans les méthodes précédentes de caractérisation on a étudié le système TPGDA/E7 (30/70) préparés sous rayonnement UV et nous avons analysé en plus le système en fonction de la composition. La dose qu'on a choisie est de $450\text{mJ}/\text{cm}^2$ dose nécessaire pour polymériser compétement le système.

Cette méthode va être une étude complémentaire à celle de Infrarouge et de l'électro-optique en commençant par décrire nos systèmes puis par exploiter leurs thermogrammes pour différentes concentrations de cristal liquide. Nous calculons également la proportion de cristal liquide ségréguée sous forme de gouttelettes dans la matrice ainsi que la solubilité limite du cristal liquide dans le polymère.

III.4.I Elaboration

Pour une caractérisation complète on a analysé, dans un premier temps, le précurseur de la matrice, le monomère TPGDA et le cristal liquide E7 indépendamment. Ensuite on a préparé des films polymères/ cristal liquide par rayonnement UV avec différentes concentrations de cristal liquide pour les analyser par DSC.

Pour les précurseurs du film polymère/cristal liquide tel que le cristal liquide E7 et le monomère TPGDA qui se trouve dans un état liquide, on introduit environ de 6 à 10mg avec une pipette très fine dans une petite capsule d'aluminium. Quand il s'agissait des films polymère/cristal liquide TPGDA/E7, on a coupé des petites parties du film à étudier ayant des

surfaces de 25mm^2 , qui ont des masses proches de 10mg. Ensuite la capsule a été scellée avant de procéder à l'analyse par DSC.

Les échantillons ont été réalisés en déposant le mélange TPGDA/E7, avec 2% de photo-amorceur Darocur 1173, sur une lame possédant une couche conductrice et en ajoutant une feuille de PET avec un espaceur de $25\mu\text{m}$. Ces échantillons sont en suite soumis au rayonnement UV avec une dose de $450\text{mJ}/\text{cm}^2$. On s'est mis dans les mêmes conditions de préparations, des échantillons utilisés, pour les autres caractérisations pour pouvoir comparer et compléter cette étude.

III.4.2 Principe de fonctionnement de la DSC

Un calorimètre classique est constitué d'un four à l'intérieur duquel se trouvent deux cellules qui mesurent le flux de chaleur nécessaire pour maintenir l'échantillon et la référence à la même température. Il est en général piloté par un ordinateur et équipé d'un système de refroidissement à l'azote liquide. Dans notre étude, nous avons utilisé un calorimètre de type PYRIS Diamond DSC (Perkin Elmer Instruments). La plage de température de fonctionnement de cet appareil est comprise entre -72°C et $+600^\circ\text{C}$.

Comme pour la microscopie optique, il convient d'adapter la vitesse de refroidissement et de chauffage aux types d'échantillons et aux phénomènes à étudier. Par exemple, dans certains cas, la transition vitreuse lors du chauffage est uniquement observée après un refroidissement très rapide (trempe) de l'échantillon. Les rampes de chauffage et de refroidissement ont été choisies de façon à faire apparaître chaque contribution ; elles ont été fixées à $10^\circ\text{C}/\text{minute}$. Dans le domaine des matériaux complexes, comme celui des PDLC, l'analyse du thermogramme peut parfois être rendue difficile par une éventuelle superposition entre les pics de transition de la partie riche en polymère et du domaine en cristal liquide ou par un signal trop faible d'un des constituants en petite proportion dans le mélange.

III.4.3 Résultats et discussions

a) Thermogrammes

La figure 45 montre les différents thermogrammes obtenus par DSC du système TPGDA/E7 préparés sous rayonnement UV avec la dose de 450mJ/cm^2 dans toute la gamme de composition de 0% (matrice de polymère pure) à 100% du cristal liquide E7 (cristal liquide pur) avec un incrément en pourcentage de 10%. Cette série de thermogrammes couvre une large gamme de températures dans lequel on peut distinguer les différentes transitions caractéristiques de tels mélanges.

Le cristal liquide présente deux transitions : une transition vitreuse à $T_g(\text{CL}) = -61^\circ\text{C}$ et une transition nématique-isotrope $T_{\text{NI}}(\text{CL}) = 59^\circ\text{C}$ alors que le polymère ne présente qu'une seule transition vitreuse T_g à 40°C . On peut obtenir une sorte de diagramme de phase à l'aide de ces températures pour différentes concentrations de cristal liquide.

On remarque l'absence de transition nématique-isotropique pour des concentrations au dessous de 40% expliquée par la solubilité limite du E7 dans la matrice polymère.

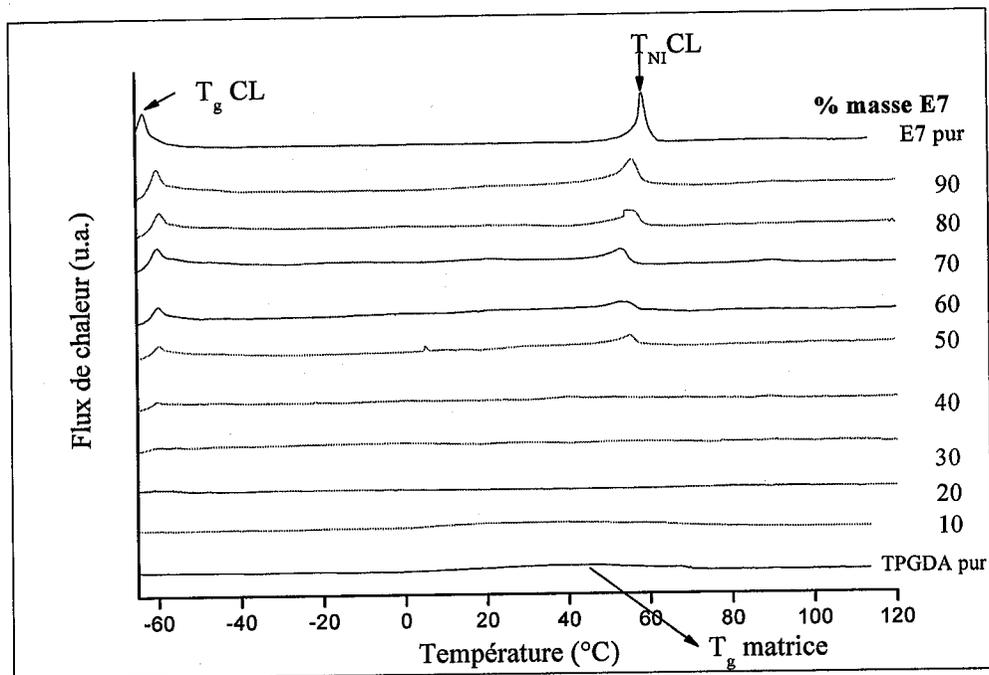


Figure 45: Thermogrammes du système TPGDA/E7 polymérisé sous rayonnement UV en fonction du pourcentage massique en E7

On observe une forte diminution de la transition nématique-isotrope du cristal liquide pur de 59°C pour le E7 pur à 37°C pour le mélange à 40% en E7. Ce cristal liquide ne se sépare pas

du polymère au-dessous de cette concentration et forme une phase homogène avec le polymère d'après l'analyse par Microscopie Optique effectuée dans notre laboratoire.

On peut, dans ce cas, distinguer trois principales phases ; Au-dessous de la T_{NI} c'est la phase nématique plus isotrope (N+I), qui correspond au cristal liquide séparé en phases avec le polymère. On peut supposer l'existence d'une phase immiscible (I+I) au-dessus de la T_{NI} pour les fortes concentrations en cristal liquide. La troisième phase complètement miscible est la phase isotrope (I).

b) Température de transition

La variation de température de la transition vitreuse T_g peut être expliquée par le phénomène de plastification du TPGDA par le CL. La figure 46 montre les variations de la T_g de la matrice polymère et de transition T_{NI} du E7 pour le système TPGDA/E7 en fonction de la concentration en cristal liquide. On observe une faible diminution de la T_g du polymère de $T=39.11^\circ\text{C}$ pour le TPGDA pure à $T=34.64^\circ\text{C}$ pour une concentration de 30% de E7, due au fait qu'une partie du cristal liquide reste dissoute dans la matrice polymère et joue par conséquent le rôle de plastifiant. Au delà de cette concentration on retrouve une température de transition

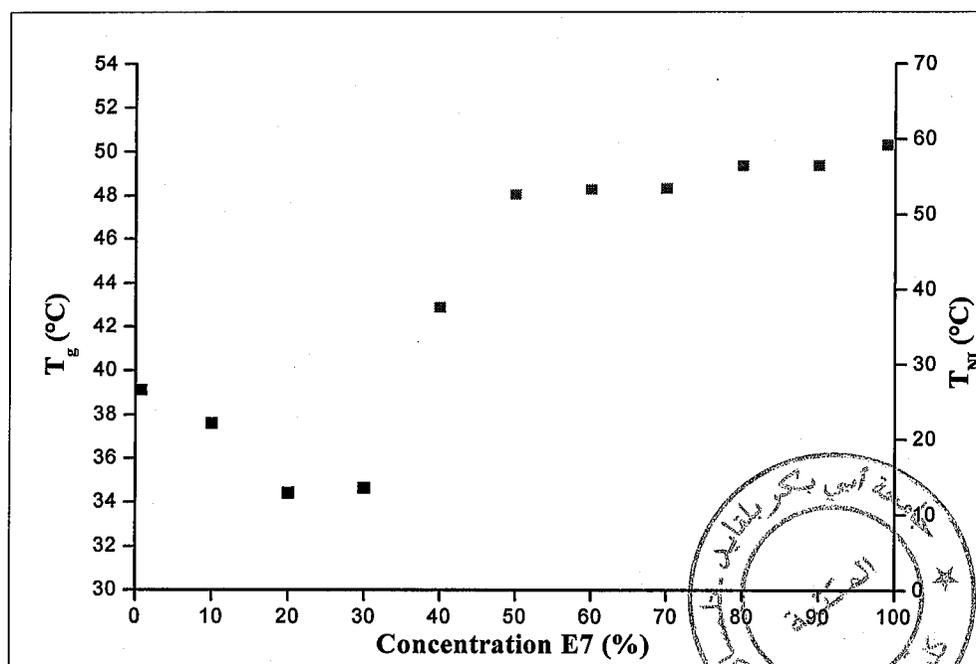


Figure 46: Variation de la T_g du TPGDA et de la T_{NI} du E7 en fonction du pourcentage massique en E7 du système TPGDA/E7

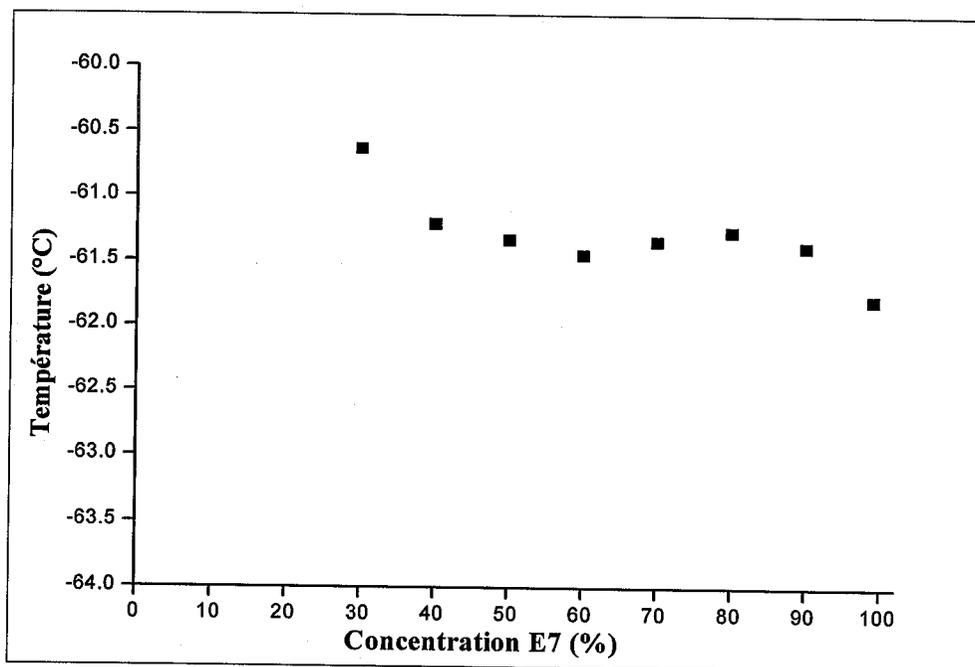


Figure 47: Variation de la T_g de l'E7 en fonction du pourcentage massique en cristal liquide du système TPGDA/E7.

vitreuse de la matrice constante à cause de la solubilité limitée du cristal liquide dans le TPGDA polymérisé. Une fois la solubilité limitée atteinte, on observe un plateau pour la T_g .

La température nématique-isotrope qui correspond aux domaines confinés augmente fortement de la concentration de 40% en cristal liquide jusqu'à 50% où elle présente un plateau de valeurs proches de la T_{NI} de l'E7 pur.

La figure 47 montre la transition vitreuse de l'E7 en fonction de la concentration de cristal liquide. Les valeurs de la T_g de l'E7 dans la matrice polymère sont proches de celles du cristal liquide pur (-61°C). Cela signifie que la phase liquide cristalline ségréguée contient certainement peu ou aucune chaîne de polymère.

c) Enthalpie libre et calcul de la fraction de cristal liquide ségréguée

La figure 48 présente la variation de la transition nématique-isotrope exprimée en terme d'enthalpie libre en fonction de la concentration de l'E7 dans le mélange.

La fraction de CL α ségréguée sous forme de gouttelettes dans les composites polymères/cristaux liquides⁴¹ est un paramètre thermophysique très important dans l'étude de ces systèmes qu'on peut facilement estimer grâce à la DSC. D'après la littérature^{42,43}, on obtient une dépendance linéaire suivant le modèle de Smith de $\Delta H_{NI}(\varphi_{CL})$ en fonction de la fraction volumique α du CL définie par :

$$\alpha = \frac{\Delta H_{NI}(\varphi_{CL})}{\Delta H_{NI}(\varphi_{CL}=1)} = \frac{(\varphi_{CL} - \beta)}{(1 - \beta)}$$

Avec $\varphi_{CL} > \beta$ sinon $\alpha = 0$. La quantité β correspond à la solubilité limite du CL dans le polymère à la température T_{NI} et sa valeur est déterminée pour $\alpha = 0$, c'est-à-dire par la lecture directe de φ_{CL} à l'intersection entre la droite $\Delta H_{NI}(\varphi_{CL}) = f(\varphi_{CL})$ et l'axe des abscisses.

Ce formalisme est basé sur les conditions suivantes :

- Le polymère et la fraction de cristal liquide dissoute dans celui-ci ne contribuent pas à l'enthalpie libre de la transition nématique – isotrope.
- Les densités du polymère et du CL sont semblables.
- Les CL à l'intérieur des domaines nématiques montrent les mêmes propriétés thermophysiques que dans les phases pures.
- La température de la transition nématique – isotrope est constante quelle que soit la fraction volumique du CL et n'est pas influencée par la présence du polymère dans les domaines nématiques.

Lorsque le E7 est mélangé au TPGDA, la droite représentant les ΔH_{NI} intercepte l'axe des abscisses à une valeur proche de la composition $\varphi_{CL} = 36\%$, qui selon le modèle de Smith, correspond à la solubilité limite β . Pour avoir une idée de la valeur de la solubilité limite de ce système, le mélange TPGDA/E7 a été analysé. Les résultats des mesures de ΔH_{NI} est retranscrit à la figure 48, la limite de solubilité de système acrylate est environ 40%. La limite de solubilité du E7 dans le TPGDA est en accord avec les observations des parties précédentes, puisque l'analyse MEB montrera à la suite qu'un échantillon composé de 40% de E7 dans la matrice génère des objets de très petites tailles, reflétant ainsi la séparation de phases.

⁴¹ G.W. Smith, G.M. Ventouris, J.L. West, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 213, 11 (1992).

⁴² G.W. Smith, N.A. Vaz, *Liquid Crystal*, 3, 543 (1988).

⁴³ G.W. Smith, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 180B, 201 (1990).

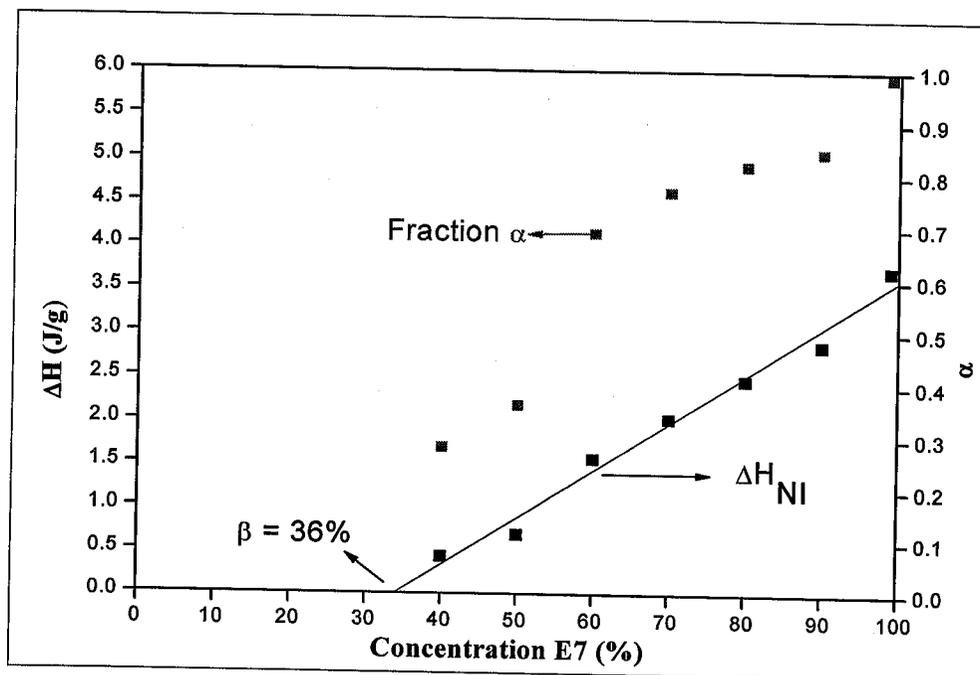


Figure 48: Variation du ΔH_{NI} et de la fraction α du E7 en fonction du pourcentage massique en E7 du système TPGDA/E7.

Les données et les courbes du graphe de la figure 48 fournissent directement la quantité de cristal liquide dans les domaines nématiques et informent de l'augmentation non linéaire de cette quantité avec la concentration du E7 dans le mélange. La limite d'utilisation de α est $\Delta H_{NI}(\Phi_{CL}) \leq \Delta H_{NI}(\Phi_{CL}=1)$ interdit à α de prendre des valeurs supérieures à un. Les valeurs montrent bien que la fraction de cristal liquide dans les gouttelettes augmente très rapidement avec la concentration en cristal liquide dans le mélange. La taille et la densité des inclusions de cristal liquide sont étroitement liées à la masse de mésogène ségréguée car, comme titre d'exemple pour le système TPGDA/E7 à 70% de E7 polymérisé sous rayonnement UV avec une dose de 450 mJ/cm^2 pour l'analyse électro-optique, 77% du cristal liquide est séparé en phases sous forme de gouttelettes.

III.5 Microscopie Electronique à Balayage

III.5.I Introduction

Le Microscope Electronique à Balayage⁴⁴ «MEB» est un instrument d'analyse de la surface mais aussi l'observation peut se faire à travers l'épaisseur. Le MEB a plusieurs avantages car on a la possibilité d'observer une large surface de quelques mm² dans un temps très court et possède une résolution de l'ordre de 5nm

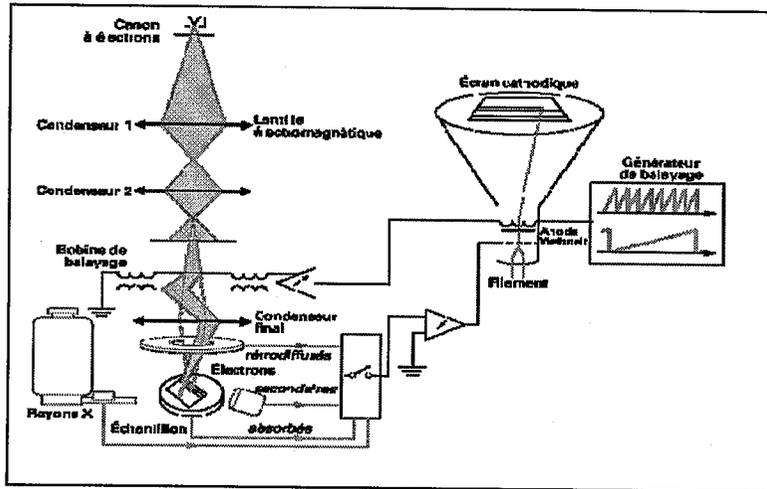


Figure 49: Principe de fonctionnement d'un Microscope Electronique à Balayage «MEB».

L'analyse par le MEB permet de révéler la morphologie intime de matériaux complexes. C'est une technique puissante permettant l'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée principalement sur la détection d'électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un faisceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée (Figure 49). Elle a été largement utilisée dans l'étude de composites polymères/cristaux liquides^{45,46,47}.

Les composites en étude étant des matériaux non conducteurs, ils doivent subir au minimum une métallisation de surface avant toute étude au MEB. Cependant, une simple métallisation ne permettra pas de faire la différence entre l'endroit où est situé le cristal

⁴⁴ CV Rajaram, SD Hudson, LC Chien, *Chemistry of Materials*, 8, 2451 (1996).

⁴⁵ K Amundson, AV Blaaderen, P Wiltzius, *Phys. Rev.*, E55, 1646 (1997).

⁴⁶ AD Kiselev, OV Yaroshchuk, L Dolgov, *Cond. Mat.*, 0406005 (2004).

⁴⁷ M Wang, W Li, Y Zouand, C Pany, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 30, 1815 (1997).

liquide et celui où est situé le polymère. Pour observer ces lieux dans le matériau, les scientifiques ont le plus souvent choisi d'éliminer le CL du PDLC, puis de métalliser l'échantillon (carbone, or/palladium ou chrome) afin d'éviter une surcharge d'électrons rendant la microscopie impossible. Dans la plupart des instruments MEB disponibles, on place l'échantillon dans une atmosphère de vide poussé. Le cristal liquide peut ainsi s'évaporer et gêner les observations, l'image devient floue, d'où la nécessité de l'enlever avant. L'exploitation des images obtenues dépend alors de la trace laissée par le cristal liquide dans le polymère.

Les échantillons peuvent être préparés sur un support en laissant une face libre, ou bien effectuer une trempe dans l'azote liquide et faire une fracture de l'échantillon. La première méthode donne un renseignement sur la morphologie de surface et la seconde sur la morphologie dans l'épaisseur des échantillons. La manière adoptée pour la préparation des échantillons est celle basée sur l'élimination du CL par utilisation de solvant. HR Wilson⁴⁸ a choisi l'éthanol comme solvant avant de procéder à une métallisation de nature Or-Palladium. D'autres auteurs^{49,50} ont choisi le méthanol. L'hexane a été également utilisé^{51,52}. Dans cette étude, les auteurs avaient placé l'échantillon fraîchement polarisé pendant quelques jours dans une enceinte fermée contenant de l'hexane. L'échantillon a ensuite été placé dans une enceinte sous vide afin d'être séché et de laisser s'évaporer l'hexane. Il est important de mentionner que l'utilisation d'un solvant risque de modifier la morphologie initialement obtenue après la polymérisation. Selon la nature du solvant, le réseau polymère peut être par exemple gonfler ou les trous peuvent aussi disparaître ou diminuer en taille.

Pour nos matériaux, nous avons procédé à plusieurs tests afin de déterminer le bon solvant permettant d'éviter tout gonflement des échantillons ou d'introduire des modifications sur la morphologie initiale. Les échantillons n'ont été ni gonflés, ni dégradés dans l'éthanol.

L'image est formée en balayant un faisceau d'électrons accéléré par une tension d'accélération et focalisé sur la surface. On se sert habituellement du signal associé aux électrons rétro-diffusés (contraste topologique et/ou topographique). Le MEB utilisé est un HITACHI S4700 avec un canon à émission de champs (FEG). Il est équipé d'une

⁴⁸ HR Wilson, *Solar Energy*, 49 N°5, 435 (1992).

⁴⁹ RA Vaia, DW Tomlin, MD Schulte, TJ Bunning, *Polymer*, 42, 1055 (2001).

⁵⁰ RT Pogue, LV Natarajan, SA Siweckia, VP Tondiglia, RL Sutherland, TJ Bunning, *Polymer*, 41, 733 (2000).

⁵¹ DK Yang, LC Chien, YK Fung, *Chap. 5, Materials and Applications*, 103 (1996).

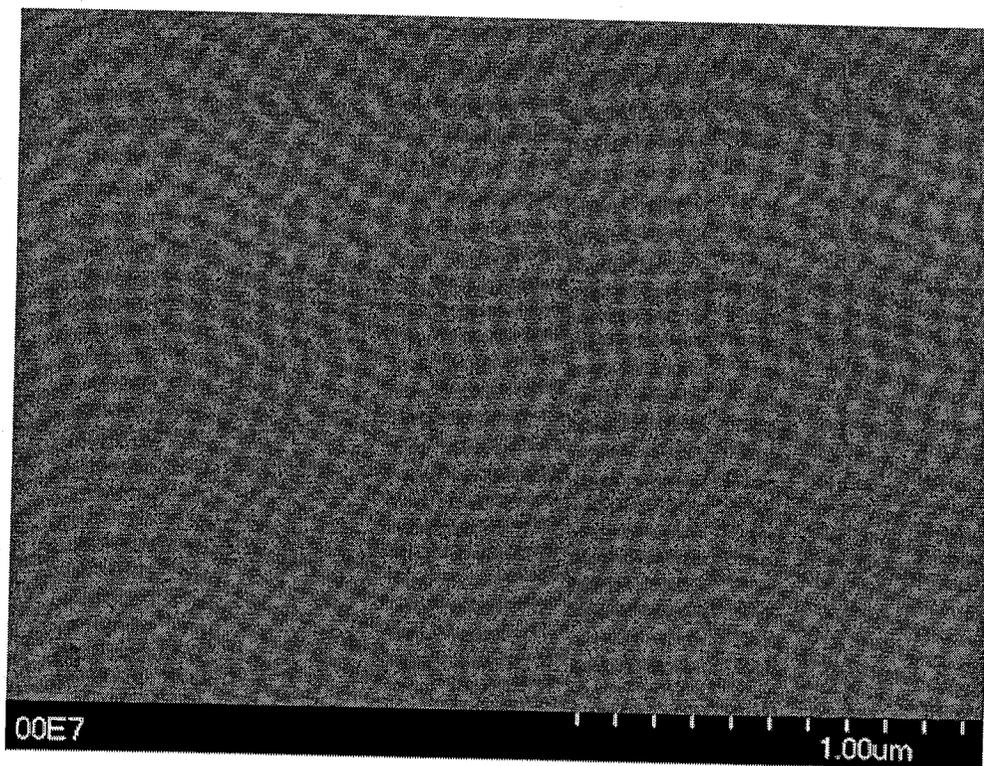
⁵² HA Wilderbeek, MG M Vander Meer, CW M Bastiaansen, DJ Broer, *J. Phys. Chem. B*, 106, 12874 (2002).

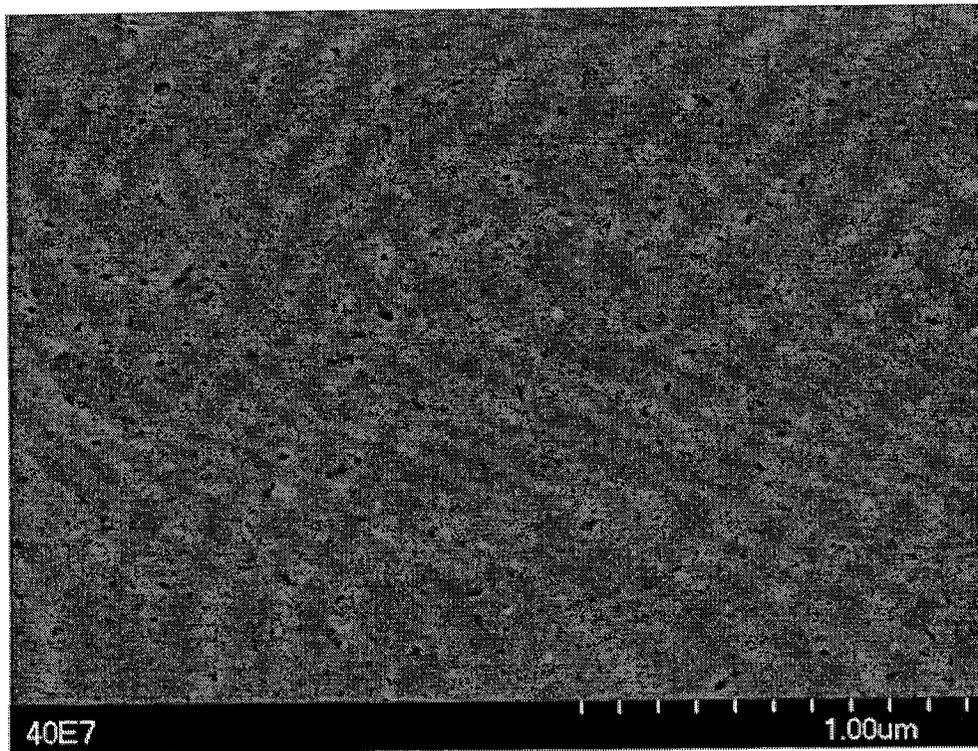
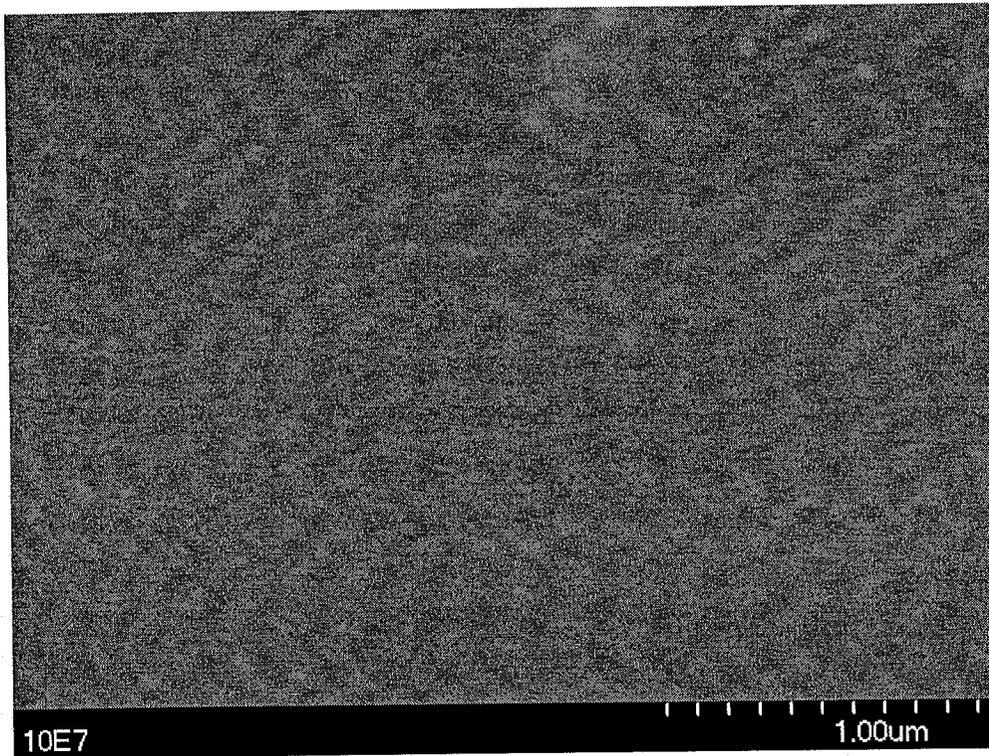
microanalyse EDS (Energy Dispersive Xray Spectroscopy). C'est un MEB basse tension, on a notamment une résolution suffisante avec une faible tension d'accélération.

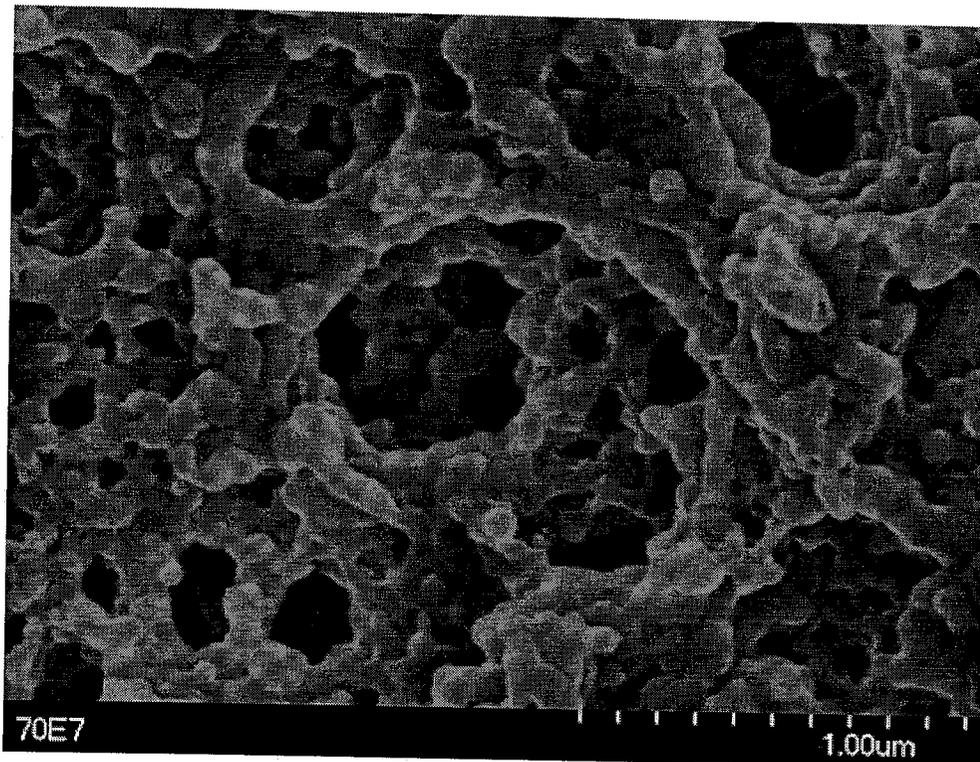
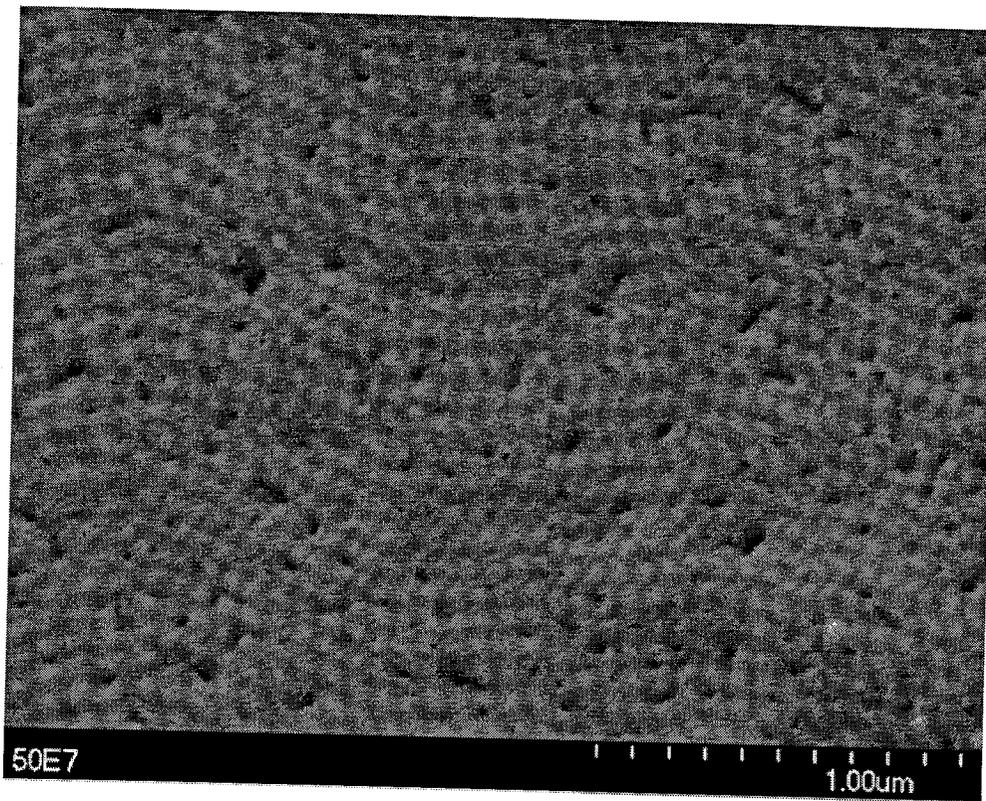
La tension d'accélération utilisée pour l'ensemble des clichés est de 3kV. Il est notamment nécessaire d'utiliser une tension d'accélération faible pour ne pas endommager le polymère car des études préalables ont montré ces phénomènes d'endommagement lors de l'utilisation de tension supérieur de 3kV.

III.5.2 Analyse de la morphologie d'échantillons préparés sous UV

Cette étude conduit, après acquisition et traitement informatique des images (figure 50), à la détermination des principaux paramètres morphologiques comme la densité, la taille, la forme, la surface et la distribution des gouttelettes, ainsi que la corrélation entre la morphologie des films et leurs propriétés électro-optiques.







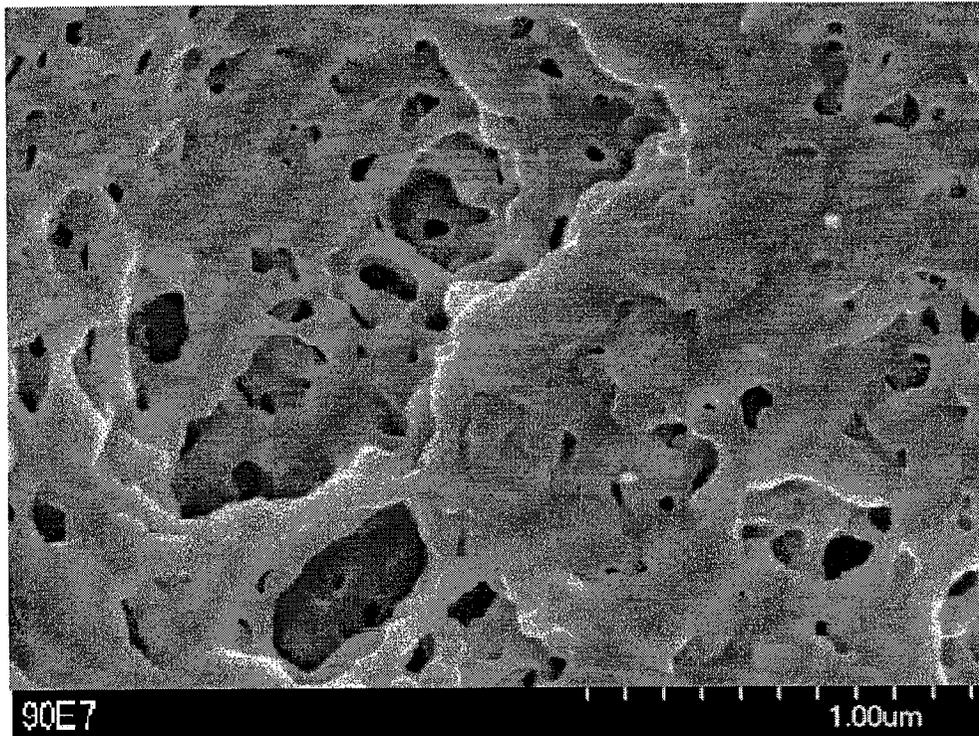
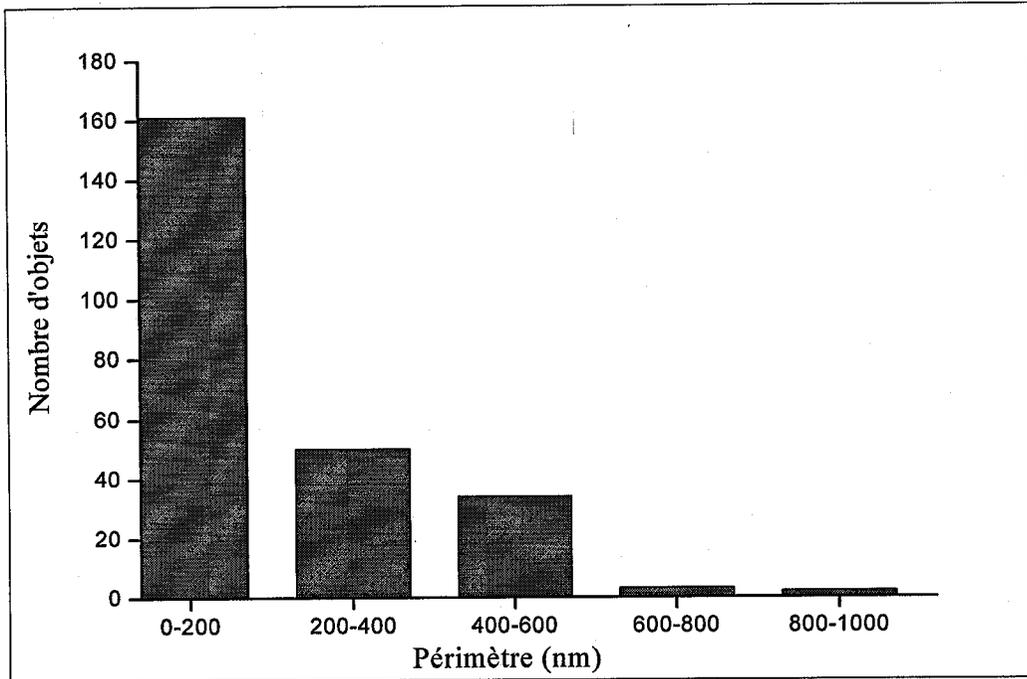
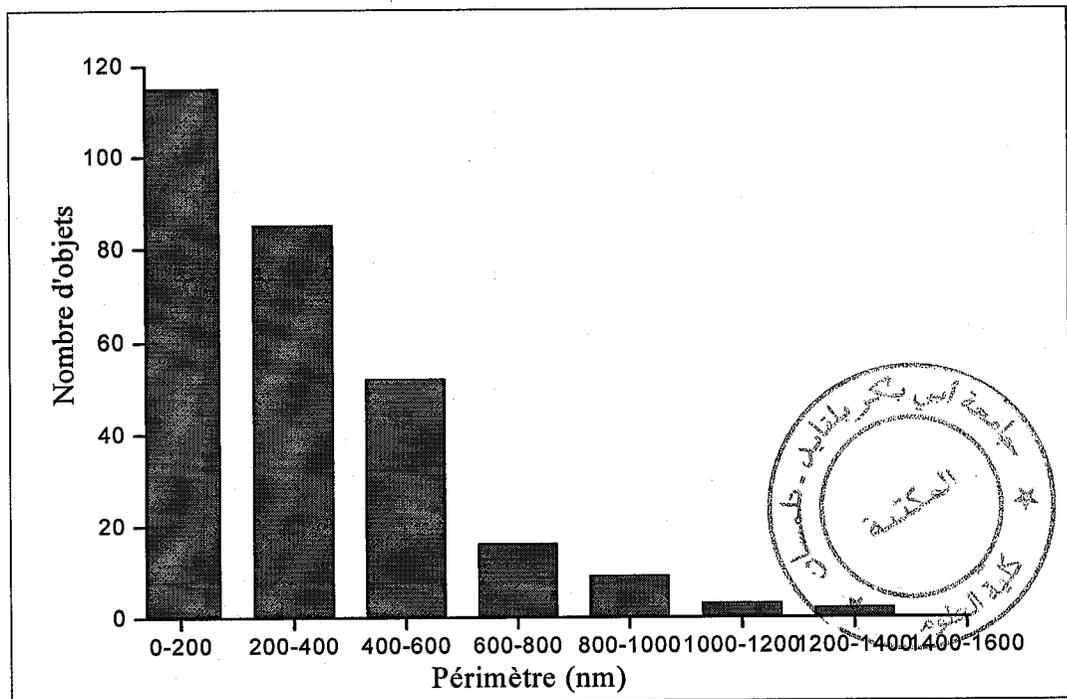


Figure 50 : Photos MEB des matériaux PDLCS à base de TPGDA pour différentes concentration de cristal liquide E7.

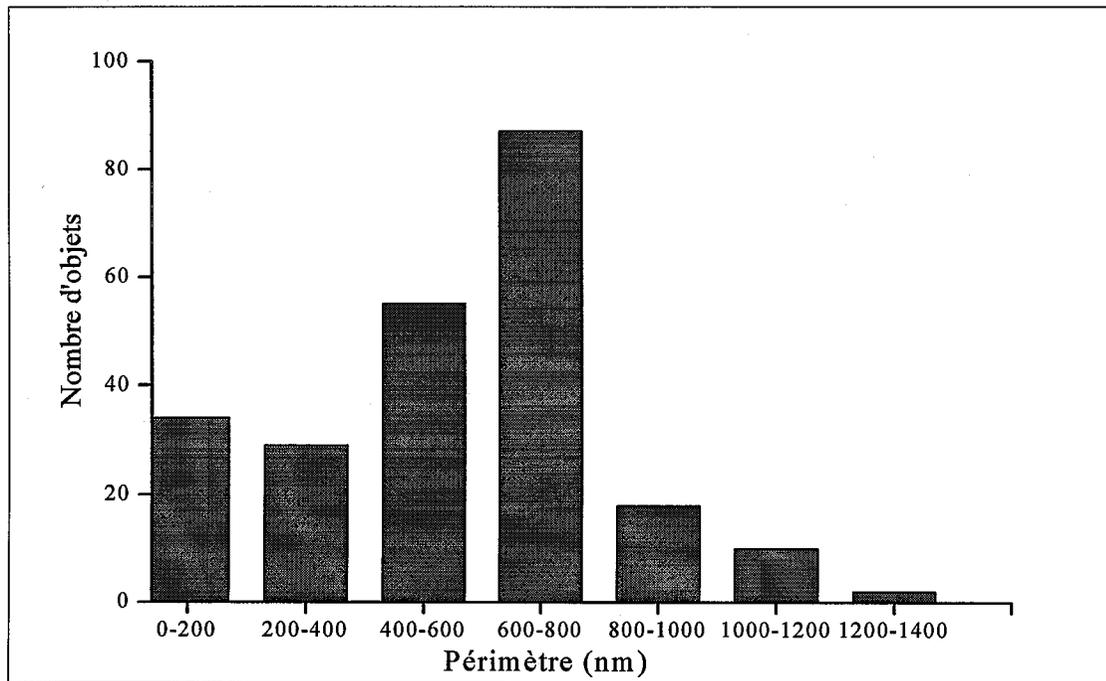
L'analyse qualitative de ces images nous donne l'évolution des tailles des domaines ségrégués dans la matrice polymère. Les distributions des tailles des films en fonction de la concentration sont données sur la figure 51. Les histogrammes montrent que quand la concentration du cristal liquide augmente, le nombre d'objets de petite taille (périmètre inférieur à 700nm) diminue, en contre partie le nombre d'objets de périmètre supérieurs à 700nm augmente. La composition de 40% indique la présence de peu d'objets avec des tailles plus petites dans la gamme de 20 à 50nm avec une faible distribution de taille des domaines de périmètre supérieur à 300nm. Pour le mélange 50% de cristal liquide on voit que le nombre d'objets, pour des gouttelettes de périmètre autour de 700nm, diminue et apparaît dans des intervalles de tailles plus grandes couvrant un intervalle de périmètre entre 300nm et 1100nm. Pour le mélange à 70% de cristal liquide, on observe une augmentation du nombre d'objets des domaines possédant des périmètres supérieurs à 500nm.



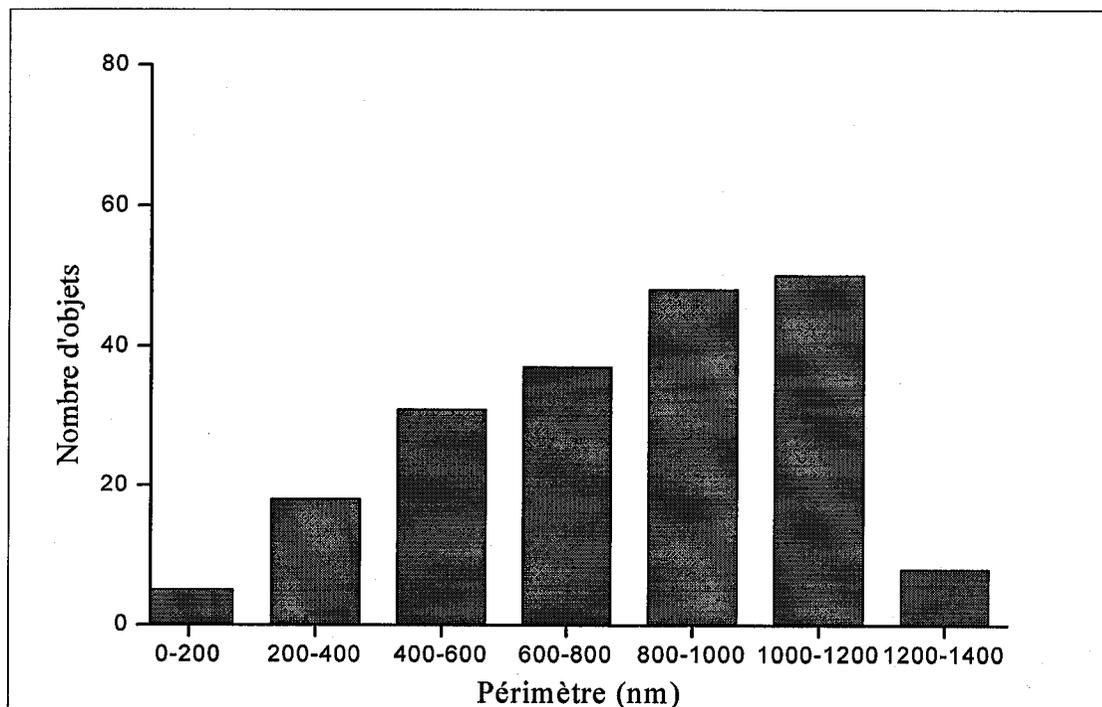
a) 40% E7



b) 50% E7



c) 70% E7



d) 90% E7

Figure 5I : Histogrammes de la distribution des tailles des domaines de cristal liquide en fonction de la concentration en E7.

Quand aux échantillons de 90% de E7 il y a une forte diminution des gouttelettes de petites tailles pour laisser apparaître plus de domaines de cristal liquide de tailles plus grandes.

CHAPITRE III

*MODELISATION DE LA REPONSE
ELECTRO-OPTIQUE DES MATERIAUX
PDLC*

I Introduction

Les matériaux PDLC sont des matériaux hétérogènes, constitués d'une dispersion de très petites gouttelettes (micrométriques ou sub-micrométriques) de cristal liquide, de faible poids moléculaire et de large anisotropie diélectrique, dans un polymère^{1,2,3,4,5,6,7,8}. Ces matériaux sont, en général, élaborés par des méthodes de séparation de phase à partir d'un mélange homogène de cristal liquide-polymère^{9,10}, ou par l'encapsulation du cristal liquide par le polymère¹¹. Ces matériaux s'avèrent former une importante classe de nouveaux matériaux qui sont des systèmes très intéressants aussi bien d'un point de vue fondamental qu'appliqué.

Ils présentent un grand intérêt pour leurs nombreuses et intéressantes applications en tant qu'éléments électro-optiques ayant des caractéristiques qualitativement élevées. Ces matériaux ont, en effet, fait l'objet de beaucoup de recherches de par le monde car ils peuvent trouver une large utilisation dans les systèmes de visualisation, les télécommunications, l'optoélectronique, la photonique, les fenêtres à opacité contrôlée, les valves optiques et beaucoup d'autres applications¹².

Dans un matériau PDLC, les gouttelettes de cristal liquide qui adoptent une distribution aléatoire au sein de la matrice de polymère, possèdent des tailles de l'ordre de grandeur de la lumière visible. En l'absence d'un champ électrique, les vecteurs nématiques des différentes gouttelettes sont orientés aléatoirement donnant lieu à une importante diffusion de la lumière suite à la différence d'indices de réfraction entre la gouttelette de cristal liquide et le polymère. Dans cet état, appelé état OFF, le film paraît opaque.

Par contre en appliquant un champ électrique, les directeurs nématiques des molécules de cristal liquide s'alignent graduellement suivant la direction du champ et la lumière incidente n'est sensible qu'à l'indice de réfraction ordinaire n_0 de la gouttelette qui est choisi très proche

¹ G. P. Crawford and J. W. Doane. *Condensed Matter News*, 1, 5 (1992).

² J. W. Doane, *MRS Bulletin*, XVI,22 (1991).

³ S. Zumer. *Phys. Rev. A*, 37, (1987).

⁴ G. H. Meeten. *Opt. Acta.*, 29, 759 (1982).

⁵ G. H. Meeten and P. J. Navard. *Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 27, 2023 (1989).

⁶ M. Abramowitz and I. A. Stegun. *Handbook*, New York: Dover Publications Inc., p. 376 (1972).

⁷ U. Maschke, C. Derouard, N. Gogibus, X. Coqueret, M. Ismaili, G. Joly and N. Isaert, (2006).

⁸ D. A. Higgins, *Adv. Mater.* 14,251 (2000).

⁹ J. L. West. *Mol., Cryst. Liq. Cryst.*, 157,427 (1988).

¹⁰ N. A. Vaz, G. W. Smith and G. P. Montgomery, Jr. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 146,I (1987).

¹¹ P. S. Drazic. *J. Appl. Phys.*, 60, 2142 (1986).

¹² V. A. Loiko, U. Maschke, V. Ya. Zyryanov, A. V. Konkolovich, and A. A. Mischevich, *Journal of Experimental and theoretical Physics*, Vol. 107, NO. 4, pp. 692-698 (2008).

de celui de la matrice de polymère. Dans cet état, appelé état ON, le film qui ne diffuse que très faiblement la lumière, apparaît transparent.

Les caractéristiques électro-optiques de ces matériaux dépendent grandement de la méthode de leur élaboration. Elles sont déterminées par la taille, la forme et la structure des gouttelettes, leur concentration et orientation, l'indice de réfraction du polymère et du cristal liquide etc. En choisissant judicieusement une combinaison de ces paramètres, on peut améliorer de façon considérable les performances électrooptiques de ces matériaux qui reposent sur un procédé électrodifusif. L'intensité de la lumière diffusée par ces films peut être contrôlée par la valeur du champ électrique externe appliqué au film.

Il est par conséquent intéressant de faire une description théorique de ces structures PDLC dans le but de comprendre et d'améliorer leurs performances électrooptiques.

Une grande variété de structures est possible, selon les propriétés matérielles du polymère et du cristal liquide, de leurs concentrations ainsi que du procédé de séparation de phase utilisé. La majorité des applications électro-optiques de ces systèmes est due à l'orientation possible des molécules de cristal liquide à l'intérieur des gouttelettes sous l'effet d'un champ électrique externe appliqué au film PDLC.

La compréhension de la réponse optique de ces matériaux est importante du point de vue de leurs applications. De nombreux travaux ont été faits dans ce domaine en mesurant et en comprenant la réponse optique à des champs électrique^{13,14,15} ou magnétique¹⁶. La complexité structurale des molécules à l'intérieur des cavités (gouttelettes) pose un obstacle considérable à la modélisation de la réponse optique. Les films PDLC se composent, en plus, de cavités irrégulières plus ou moins aléatoirement distribuées. Le cœur du problème, quand le film est soumis à un champ électrique, est de déterminer ce champ et la configuration du cristal liquide partout dans le film. C'est une tâche compliquée pour un cristal liquide même dans les géométries les plus simples, et une solution exacte pour de tels systèmes semble difficile. Dans ce chapitre nous présentons un modèle simple de réponse électro-optique qui permet d'avoir une approche simpliste qui puisse donner une description convenable de la

¹³ B. G. Wu, J. Redmann and J. W. Doane. *Liq. Cryst.*, 5, 1453 (1989).

¹⁴ F. Basile, F. Bloisi, L. Vicari and F. Simoni, *Book of Abstracts, I4ILCC, J-P8, 776* (1992).

¹⁵ H. C. Van de Hulst, John Wiley and Sons, New York (1957).

¹⁶ Z. Li, J. R. Kelly, P. Palffy-Muhoray and C. Rosenblatt. *Appl. Phys. Lett.*, 60, 3132 (1992).

réponse optique de ces matériaux. L'hypothèse de base consiste à supposer que la configuration de la gouttelette ne subit pas un changement significatif quand le champ appliqué réoriente le cristal liquide à l'intérieur des inclusions.

Nous présentons, dans ce modèle, une hiérarchie de paramètres d'ordre¹⁷, et nous exprimons la réponse optique en termes de ces derniers. Dans ce modèle, la gouttelette de cristal liquide est supposée posséder une forme géométrique légèrement ellipsoïdale. Un paramètre d'ordre macroscopique moyen est obtenu par ce modèle, après minimisation de l'énergie totale comprenant l'énergie électrique et l'énergie élastique. Cette minimisation de l'énergie libre d'une gouttelette ellipsoïdale a été déjà effectuée¹⁸ en utilisant une approche moins générale que celle présentée ici. Cependant le résultat est essentiellement le même. La notion du directeur nématique de la gouttelette a été qualitativement présentée par Zumer et Doane¹⁹.

L'importance de ce modèle se trouve dans sa capacité de décrire physiquement le phénomène de la réponse optique de ces matériaux.

¹⁷ J. R. Kelly and P. Palffy-Muhoray. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 243, 11-29 (1995).

¹⁸ B. G. Wu, J. Redmann and J. W. Doane. *Liq. Cryst.*, 5, 1453 (1989).

¹⁹ S. Zumer and J. W. Doane. *Phys. Rev. A*, 34, 3373 (1986).

II Modèle de la réponse optique

Les propriétés d'anisotropie des nématiques proviennent de l'ordre d'orientation de leurs molécules. Celles des matériaux PDLC peuvent être liées à cet ordre d'orientation par l'intermédiaire d'une certaine hiérarchie de paramètres d'ordre de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique.

II.I Paramètres d'ordre

Le cristal liquide étudié ici est constitué de molécules qui possèdent une symétrie cylindrique c'est-à-dire une symétrie de révolution autour de leur axe de symétrie repéré par le vecteur unitaire \vec{l} . Ainsi si $\epsilon_{//}$ et ϵ_{\perp} sont respectivement les permittivités diélectriques moléculaire parallèle et perpendiculaire à \vec{l} , le tenseur permittivité qui est uniaxial s'écrit, en prenant l'axe de symétrie de la molécule parallèle à l'axe Oz :

$$\hat{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{//} \end{pmatrix} \quad (1)$$

Ce qui peut s'écrire par :

$$\hat{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\perp} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp} \end{pmatrix} \quad (2)$$

Ou encore

$$\hat{\epsilon} = \epsilon_{\perp} I + (\epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}) \vec{l} : \vec{l} \quad (3)$$

I étant le tenseur unité et $\vec{l} : \vec{l}$ est le tenseur de projection sur l'axe de symétrie moléculaire.

Introduisons la permittivité moyenne ϵ_m et l'anisotropie diélectrique moyenne ϵ_a définies par :

$$\epsilon_m = \frac{2\epsilon_{\perp} + \epsilon_{\parallel}}{3} \quad (4)$$

$$\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$$

En termes de composantes, le tenseur permittivité d'une molécule de cristal liquide peut se mettre sous la forme :

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \epsilon_m \delta_{\alpha\beta} + \frac{2\epsilon_a}{3} \frac{1}{2} (3l_{\alpha} l_{\beta} - \delta_{\alpha\beta}) \quad (5)$$

Les indices α et β parcourent les coordonnées x, y et z.

$\delta_{\alpha\beta}$ est le symbole de Kronecker :

$$\delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1 & \text{si } \alpha = \beta \\ 0 & \text{si } \alpha \neq \beta \end{cases} \quad (6)$$

Dans une phase nématique homogène, la permittivité de l'ensemble s'écrit :

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \rho\epsilon_m \delta_{\alpha\beta} + \rho \frac{2\epsilon_a}{3} \frac{1}{2} (3l_{\alpha} l_{\beta} - \delta_{\alpha\beta}) \quad (7)$$

ρ est la densité en nombre de molécules et $\langle \rangle$ dénote la moyenne d'ensemble.

L'équation 7 montre clairement que l'ordre nématique des molécules de cristal liquide, possédant une symétrie uniaxiale, peut être décrit par un paramètre d'ordre approprié

$Q_{\alpha\beta}$ défini par :

$$Q_{\alpha\beta} = \left\langle \frac{1}{2} (3l_{\alpha} l_{\beta} - \delta_{\alpha\beta}) \right\rangle \quad (8)$$

$Q_{\alpha\beta}$ est un tenseur symétrique de trace nulle et peut être diagonalisé. Si ses vecteurs propres sont \vec{l} , \vec{m} et \vec{n} , il peut être écrit en termes de composantes de ces derniers par :

$$Q_{\alpha\beta} = \left\langle \frac{1}{2} \left(3 \left(\vec{n} \cdot \vec{l} \right)^2 - 1 \right) \right\rangle \frac{1}{2} \left(3 n_\alpha n_\beta - \delta_{\alpha\beta} \right) + \frac{3}{4} \left\langle \left(\vec{l} \cdot \vec{l} \right)^2 - \left(\vec{m} \cdot \vec{l} \right)^2 \right\rangle \left(l_\alpha l_\beta - m_\alpha m_\beta \right) \quad (9)$$

D'autre part si la phase est uniaxiale, comme c'est le cas ici, les valeurs propres associées à \vec{l} et \vec{m} sont identiques $\langle \left(\vec{l} \cdot \vec{l} \right)^2 \rangle = \langle \left(\vec{m} \cdot \vec{l} \right)^2 \rangle$, et $Q_{\alpha\beta}$ se réduit à une forme simple :

$$Q_{\alpha\beta} = S \frac{1}{2} \left(3 n_\alpha n_\beta - \delta_{\alpha\beta} \right) \quad (10)$$

\vec{n} est le directeur nématique local

et

$$S = \left\langle \frac{1}{2} \left(3 \left(\vec{n} \cdot \vec{l} \right)^2 - 1 \right) \right\rangle \quad (11)$$

S est le paramètre d'ordre scalaire qui traduit l'ordre nématique local. La signification physique du directeur nématique local \vec{n} est qu'il est parallèle à la direction de l'orientation moyenne des axes de symétrie des molécules et S donne une mesure du degré de l'ordre d'orientation de ces molécules, localement.

Dans des matériaux composites PDLC, la majeure partie du cristal liquide est contenue dans les inclusions micrométriques qui se trouvent distribuées dans tout le volume de l'échantillon.

Nous simplifions le développement de ce modèle en supposant, par la suite, que l'échelle de longueur des variations spatiales du directeur \vec{n} , à l'intérieur des gouttelettes, est beaucoup plus grande que la longueur moléculaire, ce qui nous permet d'émettre l'hypothèse que le directeur nématique $\vec{n}(\vec{r})$ et le paramètre d'ordre scalaire $S(\vec{r})$ varient lentement et peuvent être clairement déterminés en chaque point du cristal liquide contenu dans les cavités.

II.2 Le champ électrique induisant l'ordre

II.2.1 Energie de champ et paramètres d'ordre

La densité de l'énergie libre provenant de la contribution de l'interaction d'un cristal liquide nématique avec un champ électrique \vec{E}_A est :

$$F_E = -\frac{1}{2} \vec{D} \vec{E}_A \quad (12)$$

\vec{D} est le vecteur déplacement électrique :

$$\vec{D} = \hat{\varepsilon} \vec{E}_A \quad (13)$$

L'énergie électrique s'écrit donc, en termes de composantes tensorielles :

$$F_E = -\frac{1}{2} \varepsilon_{\alpha\beta} E_{A\alpha} E_{A\beta} \quad (14)$$

En remplaçant $\varepsilon_{\alpha\beta}$ par son expression donnée par l'équation 5, on obtient :

$$F_E = -\frac{1}{3} \varepsilon_a E_{A\alpha} E_{A\beta} Q_{\alpha\beta} \quad (15)$$

Où $\varepsilon_a = \rho(\varepsilon_{//} - \varepsilon_{\perp})$ est l'anisotropie diélectrique moléculaire du cristal liquide.

(On adopte ici la notation d'Einstein qui stipule qu'il y a sommation sur tout indice répété).

La partie isotrope de la densité de l'énergie électrique, qui ne nous intéresse pas puisqu'elle est invariante par une opération de rotation, a été omise.

En utilisant l'expression de $Q_{\alpha\beta}$ donnée par l'équation 10, la densité de l'énergie libre électrique locale, s'écrit:

$$F_E = -\frac{1}{3} \varepsilon_a \left[S \frac{1}{2} (3 n_\alpha E_{A\alpha} n_\beta E_{A\beta} - 1) \right] \quad (16)$$

Explicitement, en termes d'angle entre le directeur nématique local \vec{n} et le champ électrique \vec{E} repéré par le vecteur unitaire \vec{u} , cette densité d'énergie devient :

$$F_E = -\frac{1}{3} \varepsilon_a E_A^2 \left[S \frac{1}{2} (3 (\vec{u}\vec{n})^2 - 1) \right] \quad (17)$$

Ou encore :

$$F_E = -\frac{1}{3} \varepsilon_a E_A^2 S P_2(\vec{u} \cdot \vec{n}) \quad (18)$$

$P_2(x)$ est le polynôme de Legendre de deuxième ordre :

$$P_2(x) = \frac{1}{2} (3x^2 - 1) \quad (19)$$

Les cristaux liquides utilisés ici possèdent une anisotropie diélectrique ε_a positive et préfèrent donc s'aligner avec leur directeur \vec{n} parallèle au champ appliqué \vec{E}_A .

La densité d'énergie électrique moyenne d'une gouttelette de cristal liquide de volume V_d , sous un champ électrique uniforme \vec{E}_A est :

$$F_E = -\frac{1}{3} \varepsilon_a E_{A\alpha} E_{A\beta} \frac{1}{V_d} \int_{V_d} Q_{\alpha\beta}(\vec{r}) d^3 \vec{r} \quad (20)$$

L'intégration est étendue sur le volume V_d de la gouttelette. Il est utile de définir maintenant un tenseur de paramètre d'ordre de gouttelette Q_d de façon analogue à celle faite pour le paramètre d'ordre nématique local :

$$Q_{d\alpha\beta} = \frac{1}{V_d} \int_{V_d} Q_{\alpha\beta}(\vec{r}) d^3 \vec{r} = \frac{1}{V_d} \int_{V_d} S \frac{1}{2} (3 n_\alpha(\vec{r}) n_\beta(\vec{r}) - \delta_{\alpha\beta}) d^3 \vec{r} \quad (21)$$

Le paramètre d'ordre $Q_{d_{\alpha\beta}}$ de la gouttelette est tout simplement la moyenne, sur le volume de la gouttelette, du paramètre d'ordre local $Q_{\alpha\beta}$.

Nous considérons par la suite la situation où les molécules de cristal liquide sont ordonnées tangentiellement à la surface des gouttelettes. Dans ce cas le champ du directeur nématique local $\vec{n}(\vec{r})$ forme, à l'intérieur de la gouttelette, une configuration bipolaire dont la structure moléculaire possède une symétrie cylindrique. La surface de la cavité possède deux points singuliers situés à ses pôles définissant l'axe de symétrie uniaxial \vec{N}_d de la gouttelette. Le paramètre d'ordre $Q_{d_{\alpha\beta}}$ est également symétrique, comme le paramètre d'ordre local. Sa trace est nulle et il peut être diagonalisé.

La gouttelette étant à configuration bipolaire, $Q_{d_{\alpha\beta}}$ est par conséquent un tenseur uniaxial, qui peut être écrit en terme de son vecteur propre \vec{N}_d , défini comme le directeur nématique de la gouttelette, lié à la valeur propre unique λ_d par :

$$Q_{d_{\alpha\beta}} = \lambda_d \frac{1}{2} \left(3 N_{d_\alpha} N_{d_\beta} - \delta_{\alpha\beta} \right) \quad (22)$$

La valeur propre associée est $\lambda_d = \langle S \frac{1}{2} \left(3 (\vec{N}_d \cdot \vec{n}(\vec{r}))^2 - 1 \right) \rangle_d$ et $\langle \dots \rangle_d$ dénote maintenant la moyenne sur le volume de la gouttelette.

Dans la théorie d'Oseen et Frank²⁰, qui est valide dans la limite des déformations de grandes longueurs d'onde, le champ du directeur $\vec{n}(\vec{r})$ varie lentement si bien qu'on peut supposer que le paramètre d'ordre orientationnel S est constant. Pour la simplicité, nous supposons également, qu'à l'exception des lignes et des points défauts dans les régions très près de l'interface, S peut être considéré comme constant à l'intérieur des gouttelettes. Ainsi la valeur propre λ_d peut être écrite par $\lambda_d = S S_d$ où $S_d = \langle \frac{1}{2} \left(3 (\vec{N}_d \cdot \vec{n}(\vec{r}))^2 - 1 \right) \rangle_d$ est le paramètre d'ordre scalaire de la gouttelette. La signification physique de ce directeur de gouttelette \vec{N}_d est qu'il est parallèle à la direction de l'orientation moyenne du directeur

²⁰ F. C. Frank. Discussions Faraday Soc., 25,19 (1958).

nématique \bar{n} alors que le paramètre d'ordre S_d de la gouttelette donne une mesure du degré d'ordre d'orientation du directeur nématique local \bar{n} dans le volume V_d de la gouttelette.

Le degré d'ordre d'orientation des molécules du cristal liquide dans une gouttelette est :

$$\frac{1}{2} \langle 3 (\bar{N}_d \cdot \bar{l})^2 - 1 \rangle_d = SS_d \quad (23)$$

Finalement, en supposant le paramètre d'ordre scalaire S constant, l'énergie électrique moyenne d'une gouttelette nématique à configuration uniaxiale s'écrit :

$$F_E = -\frac{1}{3} \varepsilon_a E_{A\alpha} E_{A\beta} Q_{\alpha\beta} = -\frac{1}{3} \varepsilon_a E_A^2 SS_d P_2(\bar{u} \cdot \bar{N}_d) \quad (24)$$

Comme $\varepsilon_a > 0$, le cristal liquide préfère s'aligner avec le directeur de gouttelette \bar{N}_d parallèle au champ appliqué \bar{E}_A .

II.2.2 Effet de la forme de la cavité

Considérons maintenant l'énergie élastique liée à la déformation du champ directeur nématique $\bar{n}(\mathbf{r})$. La densité d'énergie libre de Frank pour un champ de directeur arbitraire, en négligeant les termes de surface, est donnée par :

$$F_{el} = \frac{1}{2} K_1 (\nabla \cdot \bar{n})^2 + \frac{1}{2} K_2 (\bar{n} \cdot \nabla \times \bar{n})^2 + \frac{1}{2} K_3 (\bar{n} \times \nabla \times \bar{n})^2 \quad (25)$$

où K_1 , K_2 et K_3 sont les constantes élastiques associées aux trois déformations propres Splay, Twist et Bend respectivement (figure 52).

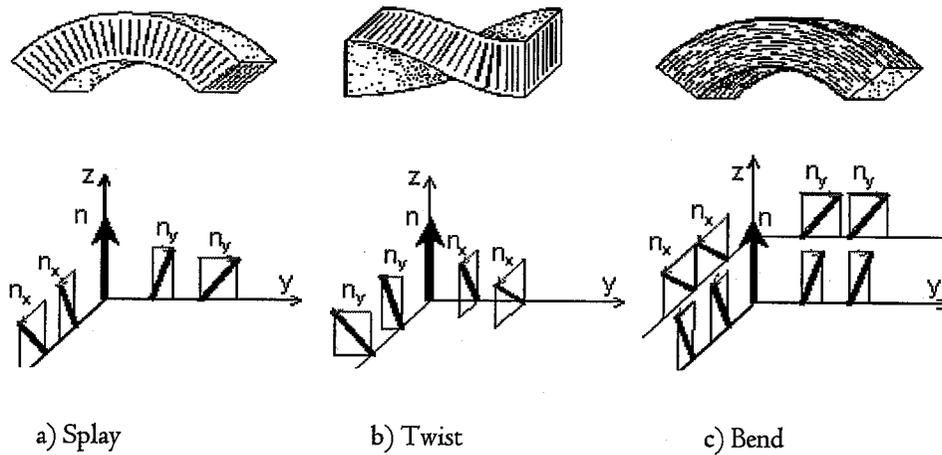


Figure 52: Les déformations propres dans un système nématique a) Splay, b) Twist et c) Bend.

En utilisant l'approximation de la constante unique, $K_1=K_2=K_3=K$, la densité d'énergie libre devient :

$$F_{el} = \frac{1}{2} K \left(\frac{1}{R_1^2} + \frac{1}{R_2^2} \right) \tag{26}$$

Où $R_1 = |\nabla \cdot \vec{n}|^{-1}$ et $R_2 = |\nabla \times \vec{n}|^{-1}$ sont les rayons de courbure du champ directeur associée à la divergence et au rotationnel de \vec{n} respectivement. En principe, en absence de champs externes, la configuration du directeur du cristal liquide nématique dans l'inclusion peut être déterminée en minimisant F_{el} en tenant compte des conditions aux limites (à l'interface)²¹. Dans la pratique, un tel calcul est difficile, et nous nous contentons donc d'une description analytique approximative.

Pour simplifier, nous supposons que la forme de la cavité contenant le cristal liquide est légèrement ellipsoïdale possédant une symétrie de révolution autour de son axe principal

²¹ S. Zumer, A. Golemme, and J. W. J. Doane. Opt. Soc. Am. A, 6, 403 (1989).

repéré par le vecteur unitaire \vec{L} (figure 53). Soit $\vec{r} = r \cdot \vec{r}_0$ le vecteur position d'un point M de sa surface par rapport à son centre, \vec{r}_0 est un vecteur unitaire le long de \vec{r} (figure 53) :

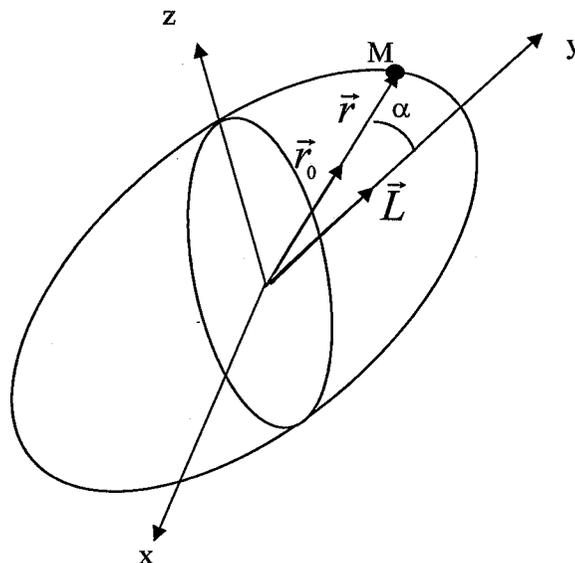


Figure 53: La forme ellipsoïdale de la gouttelette de cristal liquide

Si on note par α l'angle entre le vecteur position et l'axe de l'ellipsoïde, et si a et b sont les demi-axes de l'ellipsoïde selon l'axe de symétrie Oz et selon une direction perpendiculaire quelconque respectivement, l'équation de l'ellipsoïde est :

$$\frac{r^2 \cos^2(\alpha)}{a^2} + \frac{r^2 \sin^2(\alpha)}{b^2} = 1 \quad (27)$$

Cette équation peut s'écrire sous la forme :

$$r^2[(b^2 - a^2)\cos^2(\alpha) + a^2] = a^2 b^2 \quad (28)$$

Ou encore :

$$r^2\left[-\frac{1}{3} \frac{(a^2 - b^2)}{a^2} (3\cos^2(\alpha) + 1)\right] = b^2 \quad (29)$$

Si on note par ξ l'excentricité de l'ellipsoïde définie par :

$$\xi^2 = \frac{(a^2 - b^2)}{\frac{2a^2 + b^2}{3}} \quad (30)$$

et sachant que $\cos(\alpha) = \vec{L} \cdot \vec{r}_0$

L'équation de l'ellipsoïde peut se mettre sous la forme:

$$r^2 \left[1 - \frac{2}{3} \xi^2 \frac{1}{2} (3(\vec{L} \vec{r}_0)^2 - 1) \right] = \frac{3a^2 b^2}{2a^2 + b^2} \quad (31)$$

En termes de composantes, l'équation 31 s'écrit :

$$r_{\alpha\beta} \left[\delta_{\alpha\beta} - \frac{2}{3} \xi^2 \frac{1}{2} (3L_\alpha L_\beta - \delta_{\alpha\beta}) \right] = \frac{3a^2 b^2}{2a^2 + b^2} \quad (32)$$

$\alpha, \beta = x, y, z$.

Rappelons qu'il y a sommation sur tout indice répété.

$$\text{Finalement en posant } \mathfrak{R} = \sqrt{\frac{3a^2 b^2}{2a^2 + b^2}} \quad (33)$$

L'équation 32 s'écrit sous la forme :

$$\mathfrak{R}^2 = r_\alpha r_\beta \Lambda_{\alpha\beta} \quad (34)$$

$$\text{Où } \Lambda_{\alpha\beta} = \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{2}{3} \xi^2 \frac{1}{2} (3L_\alpha L_\beta - \delta_{\alpha\beta}) \right) \quad (35)$$

$\Lambda_{\alpha\beta}$ est le tenseur caractéristique de la gouttelette ayant la forme d'un ellipsoïde de révolution allongé.

On peut montrer que la densité de l'énergie libre élastique prend, dans ce cas, la forme suivante :

$$F_{el} = \frac{K}{R_c^2} \left(1 + \frac{1}{3} a_1 Q_{d_{\alpha\beta}} \Lambda_{\alpha\beta} + \dots \right) \quad (36)$$

Où $R_c^{-2} = \frac{1}{2} \langle R_1^{-2} + R_2^{-2} \rangle_d$ est la moyenne du carré de la courbure du champ de directeur à l'intérieur de la cavité et a_1 est une constante de l'ordre de l'unité. Le premier terme du membre de droite de l'équation 36 est la densité d'énergie élastique relative à une inclusion sphérique. Cette contribution est indépendante de l'orientation du directeur de la gouttelette. Le deuxième terme représente la contribution due à la forme non sphérique de la cavité. En ignorant le premier terme et en posant:

$$a_1 / R_c^2 = 1 / R_{\text{eff}}^2 \quad (37)$$

où R_{eff} est le rayon de courbure effectif, la densité d'énergie libre élastique peut être écrite comme:

$$F_{\text{el}} = -\frac{1}{3} \frac{K}{R_{\text{eff}}^2} \xi^2 \text{SS}_d P_2(\vec{L} \cdot \vec{N}_d) \quad (38)$$

$P_2(x)$ est le polynôme de Legendre du deuxième degré .

Ce résultat a été confirmé dans le cas de certaines configurations de directeurs²². La forme de la densité d'énergie élastique, exprimée par l'équation 38, montre ainsi, qu'aux premiers ordres, l'effet de la forme de la cavité sur le paramètre d'ordre de gouttelette est analogue à celui d'un champ externe. Ainsi pour une cavité à forme ellipsoïdale possédant une symétrie de révolution, le directeur nématique \vec{N}_d de la gouttelette préfère s'aligner parallèlement à l'axe \vec{L} de la cavité.

D'autres mécanismes, comme les interactions à l'interface de la cavité, qui doivent avoir une contribution significative sur la configuration d'équilibre, ne sont pas pris en compte ici. Cependant ces effets, pour des considérations de symétrie, donneront lieu à des énergies qui auront la forme de l'équation 38.

²² P. Palffy-Muhoray and J. L. West. Proc. Spie, 927, 226-34 (1988).

II.2.3 Orientation des gouttelettes dans l'échantillon

L'énergie libre par unité de volume d'une gouttelette placée dans un champ électrique s'obtient alors en faisant la somme des deux contributions, électrique et élastique:

$$F = -\frac{1}{3} \varepsilon_a E_A^2 SS_d P_2(\vec{u} \cdot \vec{N}_d) - \frac{1}{3} \frac{K}{R_{\text{eff}}^2} \xi^2 SS_d P_2(\vec{L} \cdot \vec{N}_d) \quad (39)$$

En supposant la gouttelette possédant un paramètre d'ordre Q_d constant, indépendant de l'orientation des champs externes \vec{E}_A et \vec{L} , alors la densité d'énergie libre d'une gouttelette peut être écrite, à une constante additive près, en unités de $K e^2 SS_d / 3 R_{\text{eff}}^2$, par :

$$F = -P_2(\vec{L} \cdot \vec{N}_d) - e^2 P_2(\vec{u} \cdot \vec{N}_d) \quad (40)$$

$$e = (E_A R_{\text{eff}} g / \xi) \sqrt{\varepsilon_a / K} = \left(\frac{V R_{\text{eff}} g}{d \xi} \right) \sqrt{\frac{\varepsilon_a}{K}} \quad (41)$$

V et d sont le voltage appliqué et l'épaisseur du film.

e est le champ appliqué, sans dimensions, appelé champ réduit. L'équation 40 montre clairement que le champ électrique \vec{E}_A et l'axe de symétrie de cavité \vec{L} , agissant tous les deux en tant que champs, qui en général, entrent en compétition dans l'alignement du directeur de gouttelette.

g est un facteur sans dimension qui traduit l'effet du champ de dépolarisation au niveau de l'ensemble des gouttelettes de l'échantillon. En principe ces gouttelettes ne doivent pas être considérées comme indépendantes à cause de leurs interactions mutuelles par l'intermédiaire de ce champ de dépolarisation; le champ qui existe réellement au niveau de la gouttelette de cristal liquide est différent du champ externe appliqué au film.

La configuration d'équilibre d'une gouttelette, d'axe de symétrie de forme \vec{L} bien défini, s'obtient en minimisant la densité d'énergie totale, donné par l'équation 40, par

rapport à \vec{N}_d . Un calcul simple montre que la configuration d'équilibre est régie par les deux conditions suivantes:

$$\vec{N}_d \cdot (\vec{E}_A \times \vec{L}) = 0 \quad (42)$$

et

$$P_2(\vec{u} \cdot \vec{N}_d) = \frac{1}{4} + \frac{3}{4} \frac{e^2 - 1 + 2(\vec{u} \cdot \vec{L})^2}{\sqrt{(e^2 - 1)^2 + 4e^2(\vec{u} \cdot \vec{L})^2}} \quad (43)$$

Si $e = 0$, on obtient :

$$P_2(\vec{u} \cdot \vec{N}_d) = P_2(\vec{u} \cdot \vec{L}). \quad (44)$$

Cette équation signifie, qu'en absence de champ externe appliqué, le directeur de gouttelette \vec{N}_d est parallèle à l'axe de symétrie de cavité \vec{L} .

Dans la limite où le champ réduit devient infini $P_2(\vec{u} \cdot \vec{N}_d)$, donné par l'équation 43, tend vers la valeur 1, ce qui veut dire que le directeur de gouttelette s'aligne le long du champ électrique.

L'équation 43 permet ainsi le calcul de la direction du directeur de gouttelette si e , \vec{E}_A et \vec{L} sont connus.

Cette équation donne l'orientation du directeur nématique \vec{N}_d , en présence d'un champ électrique externe, d'une gouttelette ayant une orientation géométrique, représentée par l'axe de symétrie \vec{L} (figure 54).

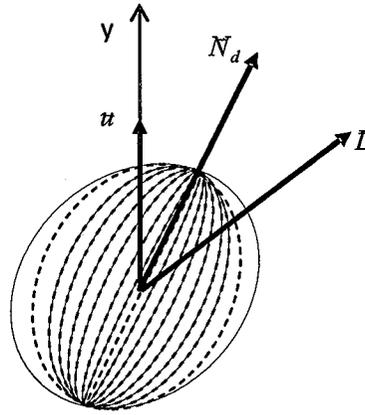


Figure 54: Orientation des molécules à l'intérieur des gouttelettes en présence d'un champ électrique externe.

Pour obtenir l'orientation moyenne du directeur nématique de l'échantillon, on définit le paramètre d'ordre d'échantillon S_s qui est tout simplement une moyenne de $P_2(\vec{u} \cdot \vec{N}_d)$ faite sur l'ensemble les gouttelettes constituant l'échantillon.

$$S_s = \langle P_2(\vec{u} \cdot \vec{N}_d) \rangle = \left\langle \frac{1}{2}(3 \cos^2 \eta - 1) \right\rangle \quad (45)$$

S_s donne une mesure de l'alignement des directeurs des gouttelettes dans l'échantillon; le degré d'alignement des molécules en cristal liquide dans l'échantillon entier sous le champ est:

$$\frac{1}{2} \langle 3(\vec{u} \cdot \vec{L})^2 - 1 \rangle_s = S S_d S_s \quad (46)$$

En supposant que, la distribution d'orientation des axes de symétrie \vec{L} des gouttelettes est aléatoire donc uniforme; on obtient :

$$S_s = \frac{1}{4\pi} \int P_2(\vec{u} \cdot \vec{N}_d) d\Omega_L = \frac{1}{4} + \frac{1}{16\pi} \int \frac{e^2 - 1 + 2(\vec{u} \cdot \vec{L})^2}{\sqrt{(e^2 - 1)^2 + 4e^2(\vec{u} \cdot \vec{L})^2}} d\Omega_L \quad (47)$$

Où $d\Omega_L$ est un élément d'angle solide associé à l'orientation de \vec{L} . L'intégration donne :

$$S_s = \frac{1}{4} + \frac{3(e^2 + 1)}{16e^2} + \frac{3(3e^2 + 1)(e^2 - 1)}{32e^3} \ln \left| \frac{e+1}{e-1} \right| \quad (48)$$

Cette équation qui exprime la dépendance du paramètre d'ordre de l'échantillon en fonction du champ appliqué est notre résultat central. La réponse optique et diélectrique de l'échantillon peut être exprimée en termes de ce paramètre ainsi que d'autres paramètres d'ordre.

La figure 55 montre deux exemples de paramètre d'ordre d'échantillon S_s .

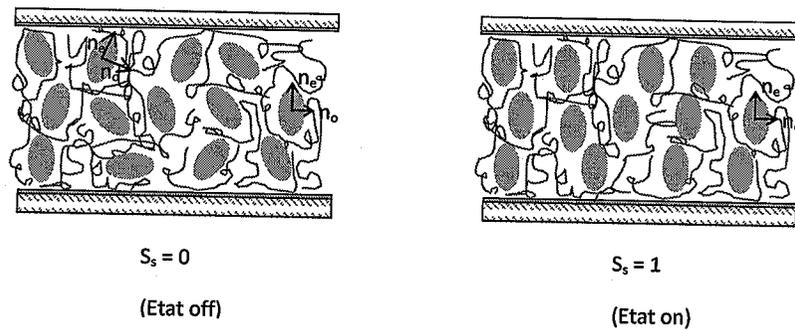


Figure 55: exemple de paramètres d'ordre d'échantillon

Le paramètre d'ordre d'échantillon S_s est fonction du champ sans dimensions e .

On peut, de manière similaire, évaluer des moments supérieurs de la distribution du directeur nématique de l'échantillon, en particulier la moyenne, sur l'échantillon, du polynôme de Legendre d'ordre 4, P_{4s} , défini par :

$$P_{4s} = \left\langle \frac{1}{8} (35 \cos^4(\eta) - 30 \cos^2(\eta) + 3) \right\rangle \quad (49)$$

Où η est l'angle que fait le directeur nématique de la gouttelette avec la direction du champ électrique externe appliqué au film: $\eta = (\vec{N}_d, \vec{u})$ et la moyenne est faite sur les différentes

orientations des vecteurs \vec{L} représentant les orientations des gouttelettes dont on suppose la distribution aléatoire.

La moyenne de $\cos^2(\eta)$ a été déjà évaluée quand on a calculé S_s puisque :

$$S_s = \langle \mathbf{P}_2(\vec{u} \cdot \vec{N}_d) \rangle = \langle P_2(\cos(\eta)) \rangle = \left\langle \frac{1}{2} (3\cos^2(\eta) - 1) \right\rangle$$

P_{4s} est donc défini pour évaluer la moyenne de $\cos^4(\eta)$, moment d'ordre 4 de la distribution du directeur d'échantillon.

Ainsi

$$\begin{aligned} P_{4s} &= \left\langle \frac{1}{8} (35\cos^4(\eta) - 30\cos^2(\eta) + 3) \right\rangle = \frac{35}{8} \langle \cos^4(\eta) \rangle - \frac{30}{8} \langle \cos^2(\eta) \rangle + \frac{3}{8} \\ &= \frac{35}{8} \langle \cos^4(\eta) \rangle - \frac{30}{8} \frac{(2S_s + 1)}{3} + \frac{3}{8} \end{aligned} \quad (50)$$

Avec

$$\langle \cos^4(\eta) \rangle = \left\langle \left(\frac{2P_2(\cos(\eta)) + 1}{3} \right)^2 \right\rangle = \frac{1}{2} \int_0^\pi \left(\frac{2P_2(\cos(\eta)) + 1}{3} \right)^2 \sin(\alpha) d\alpha \quad (51)$$

α est l'angle entre l'axe de symétrie \vec{L} de l'ellipsoïde et le champ électrique appliqué et $P_2(\cos(\eta))$ est donné par l'équation 43

avec $(\vec{u} \cdot \vec{N}_d) = \cos(\eta)$ et $(\vec{u} \cdot \vec{L}) = \cos(\alpha)$

Après un long calcul on arrive à l'évaluation du paramètre d'ordre P_{4s} :

$$\begin{aligned} P_{4s} &= \frac{5}{128} \frac{(3e^2 + 1)(e^2 - 1) \ln\left(\frac{e+1}{|e-1|}\right)}{e^3} + \frac{35}{256} \frac{|e^2 - 1|(e^2 + 1)^2}{e^3} \arctan\left(\frac{2e}{|e^2 - 1|}\right) \\ &\quad - \frac{5(8e^2 + 21)}{384e^4} + \frac{63}{128} \end{aligned} \quad (52)$$

Il est commode d'écrire le champ réduit e défini par l'équation (41) sous la forme :

$$e = \left(\frac{VR_{\text{eff}}g}{d\xi} \right) \sqrt{\frac{\epsilon_a}{K}} = \left(\frac{VCDg}{2d} \right) \sqrt{\frac{\epsilon_a}{K}}$$

$$\text{où } C = \left(\frac{2R_{\text{eff}}}{D\xi} \right)$$

(53)

C est un coefficient de courbure qui tient compte de l'excentricité de la forme ellipsoïdale de la gouttelette, exprimée par ξ et de la courbure, exprimée par R_{eff} , engendrée par la distribution du directeur nématique local $\vec{n}(\vec{r})$ à l'intérieur de la gouttelette, D est le diamètre de la gouttelette.

La figure 56 représente les variations des paramètres d'ordre S_s et P_{4s} en fonction du champ réduit e .

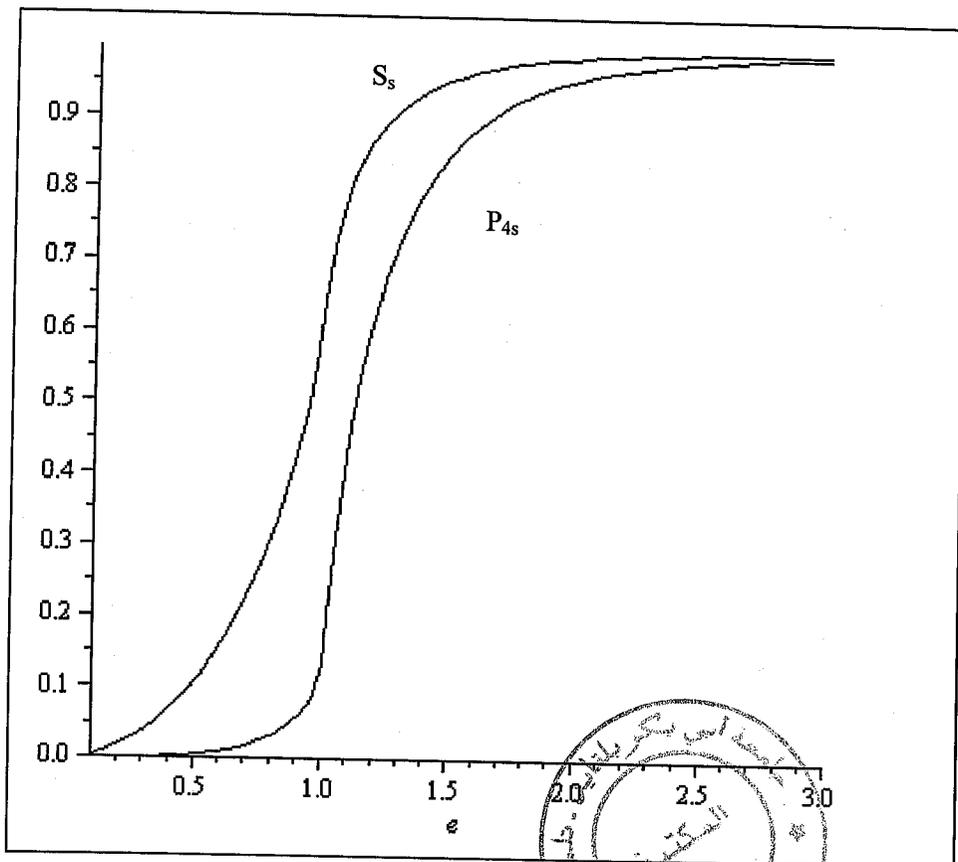


Figure 56: Variation des paramètres d'ordre S_s et P_{4s} en fonction du champ réduit e .

III Expressions théoriques de l'intensité de lumière transmise par un système nématique

III.1 Introduction

Nous nous intéressons, dans cette section, au problème de la diffusion de lumière par une gouttelette de cristal liquide, possédant une structure bipolaire, dans une matrice de polymère isotrope. Nous utilisons deux théories approximées de diffusion de lumière qui nous permettront d'évaluer la section de diffusion totale moyennée sur les différentes orientations des gouttelettes constituant l'échantillon PDLC, en présence d'un champ électrique externe. Des expressions théoriques de la transmission optique seront déduites en utilisant ces deux approches.

Les propriétés optiques et diélectriques des matériaux PDLC sont liées aux paramètres d'ordre d'échantillon.

L'intensité de la lumière traversant le film PDLC est atténuée par suite de la lumière diffusée par les gouttelettes en dehors du faisceau incident. En ignorant la diffusion multiple, l'intensité de lumière $I(d)$ du faisceau transmis, après avoir traversé une distance d dans l'échantillon, est décrite par la loi de Beer Lambert relative à l'absorption par diffusion:

$$I(d) = I_0 e^{-\gamma d} \quad (54)$$

Où γ est le coefficient d'extinction défini par :

$$\gamma = \rho\sigma \quad (55)$$

ρ est la densité en nombre des gouttelettes, σ est la section efficace totale de diffusion moyenne d'une gouttelette (appelée aussi section efficace d'extinction) et d est l'épaisseur du film.

Nous nous intéressons à la transmission de lumière, par des films PDLC, comme une fonction d'un champ électrique appliqué perpendiculairement aux faces du film.

III.2 Diffusion de lumière et section de diffusion efficace

La caractérisation des gouttelettes de cristal liquide par la diffusion de lumière est une méthode effective dans l'étude de ces systèmes anisotropes car elle permet de connaître l'influence des divers paramètres morphologiques et structuraux (taille, forme, structure et orientation) des domaines de cristal liquide sur les propriétés électrooptiques de ces systèmes.

Le problème de la diffusion de lumière par des particules d'un certain milieu dans un autre milieu a une longue histoire²². Les premières théories, qui ont été développées afin de décrire les propriétés optiques des nanoparticules métalliques, sont la théorie de Mie et celle de Maxwell-Garnett, pour ne citer que les plus importantes.

- La théorie de Mie qui est fondée sur la théorie électromagnétique est une théorie exacte qui donne une solution rigoureuse au problème de la diffusion d'une onde plane monochromatique sur une sphère métallique. En physique optique ondulatoire, la théorie de Mie, aussi appelée théorie de Lorenz-Mie, est une théorie de la diffraction de la lumière par des particules sphériques. Elle tire son nom du physicien danois Ludvig Lorenz et du physicien allemand Gustav Mie, qui lui donna sa première forme en 1908.

La théorie de Maxwell-Garnett, qui est une théorie de champ moyen, permet de calculer la fonction diélectrique moyenne d'un milieu diélectrique dans lequel sont dispersées plusieurs particules métalliques.

Alors que la diffusion de la lumière par une sphère isotrope isolée est un problème dont les solutions exactes sont bien connues (théorie de Mie²³), l'anisotropie optique et géométrique des gouttelettes de cristal liquide complique considérablement l'interprétation des propriétés

²³ G. Mie. Ann. Phys., 25, 377 (1908).

de diffusion de ces matériaux anisotropes. La description de tels objets n'est, en effet, pas facile à cause des particularités comme la forme et la structure non sphériques de ces objets. De plus si l'on considère maintenant, non plus une gouttelette nématique isolée mais un ensemble de gouttelettes nématiques (cas des PDLC), la distribution spatiale de ces objets diffusants, décrite par le facteur de structure, affecte aussi la distribution de la lumière diffusée.

Aussi, la diffusion de lumière par les composés PDLC est un sujet relativement nouveau et il n'existe pas encore, à l'heure actuelle, une théorie rigoureuse développée à partir des équations de Maxwell, qui peut donner une bonne description de ces systèmes anisotropes. Toutefois comme les gouttelettes de cristal liquide peuvent être considérées, optiquement, comme des objets mous, relativement à la matrice de polymère, deux méthodes d'approximation bien connues peuvent être utilisées pour décrire les propriétés optiques de ces systèmes : l'Approximation de Rayleigh-Gans (RGA)^{24,25,26} et l'approximation dite de Diffraction Anomale ADA²⁷.

Les modèles théoriques de base de la diffusion de lumière par les systèmes anisotropes ont été développés par Stein et Rhodes²⁸ et Meeten et Navard^{29,30}. Ces modèles ont été adaptés aux PDLC par Zumer^{31,32}, Whitehead^{33,34} et d'autres^{35,36}.

Dans cette partie du travail on se fixe pour tâche d'établir des expressions générales de la section de diffusion totale par des gouttelettes nématiques dans les deux approximations, la RGA et l'ADA.

Dans une expérimentation de diffusion lumineuse, l'échantillon destiné à la caractérisation, est placé entre deux polariseurs linéaires et illuminé par un faisceau lumineux parallèle provenant

²⁴ Lord Rayleigh. *Philos. Mag.*, 4I, 447 (1871).

²⁵ R. Gans. *Ann. Phys.*, 76, 29 (1925).

²⁶ H. R. Gordon, *Optical Society of America*, Vol. 15, NO.9, 5572-5588 (2007).

²⁷ J. W. Doane, *MRS Bulletin*, XVI,22 (1991).

²⁸ R. S. Stein and M. B. Rhodes. *J. Appl. Phys.*, 3I, 1873 (1960).

²⁹ G. H. Meeten. *Opt. Acta.*, 29, 759 (1982).

³⁰ G. H. Meeten and P. Navard. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 27, 2023 (1989).

³¹ S. Zumer and J. W. Doane. *Phys. Rev. A*, 34, 3373 (1986).

³² S. Zumer et al. *J. Opt. Soc. A*, 6, 403 (1989).

³³ Jr. Whitehead., J. B, et al. *Spie.*, I080, I057 (1983).

³⁴ Jr. Whitehead., J. B, et al. *J. Appl. Phys.*, 73, I057 (1993).

³⁵ M. Kerker, Academic Press, New York (1969).

³⁶ C. F. Bohren, D. R. Hoffman, Wiley, New York (1983).

d'un laser de faible puissance. La lumière diffusée par l'échantillon est mesurée en intensité à une distance appropriée de ce dernier.

Dans ce développement théorique les sections efficaces de diffusion sont calculées à une distance R , de l'objet, suffisamment grande devant la longueur d'onde λ de l'onde lumineuse incidente. Ceci constitue l'approximation de Fraunhofer qui se traduit par la condition $kR \gg 1$ et qui permet de considérer que les ondelettes diffusées par l'objet sont de nature sphérique, donc de la forme $\sim \frac{e^{ikR}}{R}$, k étant le nombre d'onde de l'onde diffusée et R la distance entre l'objet et l'analyseur.

L'intensité et la distribution de la lumière, diffusée par un objet, est communément décrite par la section de diffusion différentielle ou totale. Pour introduire ces grandeurs, nous considérons la figure 57 où $(\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$ est une base orthonormée attachée à un repère $Oxyz$.

L'onde lumineuse plane incidente de vecteur d'onde \vec{k} est polarisée dans le plan yz et se propage parallèlement à l'axe Oy . Le champ électrique de cette onde s'écrit :

$$\vec{E}_i = \vec{E}_0 e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (56)$$

\vec{E}_0 est l'amplitude du champ électrique.

$\vec{k} = k \vec{e}_y$ et on choisit une polarisation de l'onde linéaire dans le plan xz . Le champ électrique externe statique est appliqué perpendiculairement aux faces du film, donc à Oy . Chaque gouttelette de l'échantillon PDLC fait un angle η avec le champ externe appliqué. Le directeur nématique \vec{N}_d de la gouttelette est repéré par les angles η et φ (figure 57) et le vecteur de propagation \vec{k} de l'onde diffusée par les angles θ et δ (figure 58).

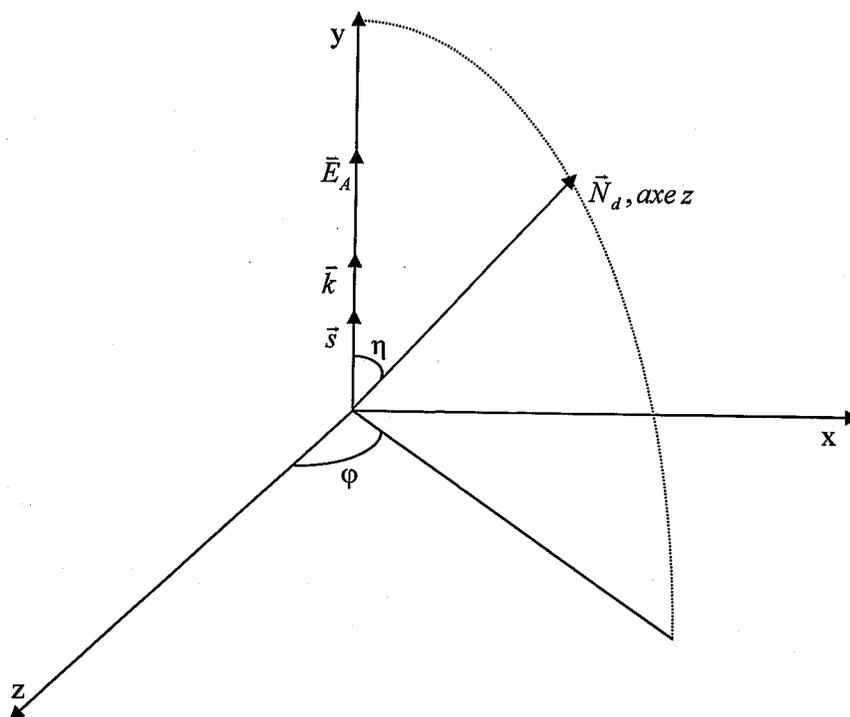


Figure 57: Coordonnées angulaires du directeur nématique \vec{N}_d de la gouttelette.

L'onde diffusée par un objet, dont le centre est rigidement lié à l'origine O, est décrite, dans l'approximation du champ lointain, par une onde sphérique dont le champ électrique s'écrit :

$$\vec{E} = f(\vec{k}, \vec{k}') \frac{e^{ik'R}}{ik'R} \quad (57)$$

$f(\vec{k}, \vec{k}')$ est l'amplitude de diffusion et R est la distance entre l'objet diffusant et l'analyseur.

Elle dépend des propriétés de l'objet diffusant et de l'arrangement de diffusion utilisé.

On se limite ici à la diffusion élastique :

$$k = k' = \frac{2\pi}{\lambda}$$

où λ est la longueur d'onde de la lumière incidente.

La distribution de l'intensité de diffusion peut maintenant être représentée par la section

différentielle de diffusion $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ définie par :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| \frac{\vec{E}}{E_0} \right|^2 R^2 = \frac{|f(\vec{k}, \vec{k}')|^2}{k^2} \quad (58)$$

Où \vec{k} et \vec{k}' sont les vecteurs d'onde incident et diffusé respectivement et \vec{E} est le champ électrique de l'onde diffusée.

R est toujours maintenue constant durant une expérimentation de diffusion. On peut par conséquent l'omettre dans tout ce qui suit.

$\frac{d\sigma}{d\Omega}$ est tout simplement l'intensité de lumière diffusée, par unité d'angle solide, autour du

vecteur d'onde \vec{k}' , de l'onde diffusée, repéré par les angles θ (angle polaire) et δ (angle azimutal) (figure 58).

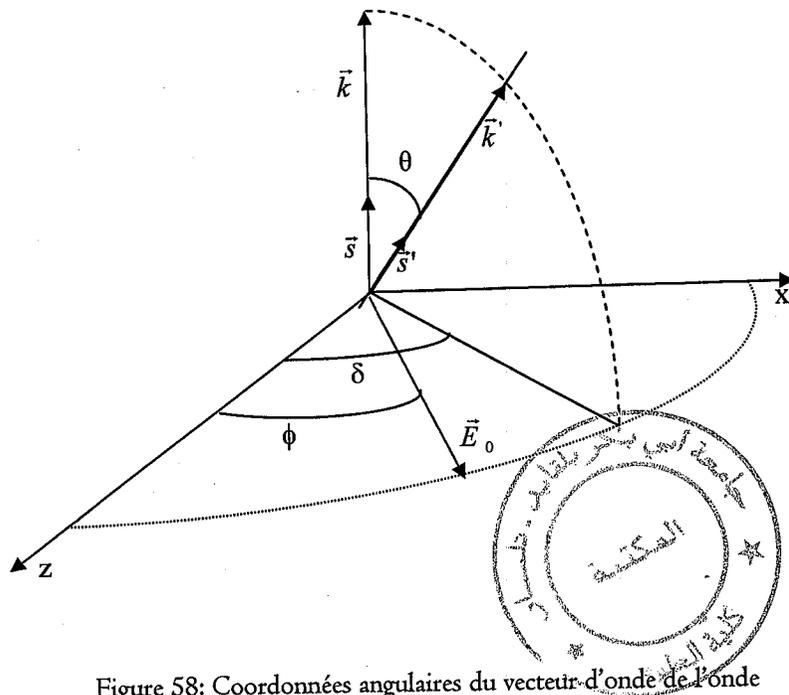


Figure 58: Coordonnées angulaires du vecteur-d'onde de l'onde diffusée.

La section efficace totale pour une gouttelette donnée dépendra des orientations relatives des trois vecteurs \vec{k} , \vec{E}_0 et \vec{N}_d . Puisque, comme le montre clairement la figure 57, la projection des directeurs nématiques \vec{N}_d des différentes gouttelettes de l'échantillon sur un plan perpendiculaire à \vec{k} est aléatoire, la section efficace totale de diffusion dépend seulement de l'angle entre la direction de propagation de l'onde incidente et le directeur de la gouttelette, c'est-à-dire de $\cos(\eta)$.

III.3 Section efficace de diffusion dans l'approximation de la RGA

La taille des gouttelettes nématiques dans un film PDLC est généralement uniforme et peut varier entre 0.1 et 10 μm . Le directeur nématique adopte à l'intérieur de la gouttelette diverses configurations dépendant de l'ancrage à l'interface, des effets de surface, des constantes élastiques du cristal liquide ainsi que des champs externes appliqués. Ces gouttelettes sont des objets optiquement anisotropes dont la direction de l'axe optique ou nématique varie dans l'espace en accord avec le directeur nématique local. En général, et c'est le cas des systèmes qu'on considère ici, les deux indices de réfractifs principaux du cristal liquide nématique se rangent entre 1.5 et 1.75, ne différant que très faiblement de l'indice de réfraction de la matrice polymère ($n_p \sim 1.55$) entourant la gouttelette ; les gouttelettes peuvent donc être traitées optiquement comme des objets mous.

La diffusion de lumière par de très petites particules, de dimensions inférieures au dixième de la longueur d'onde de la lumière considérée, est un cas limite, de la diffusion de Mie, appelée diffusion Rayleigh. Dans notre cas, elle s'applique à des matériaux PDLC contenant des gouttelettes de cristal liquide de dimensions plus petites que la longueur d'onde et dont l'indice de réfraction est proche de l'indice de réfraction n_p du polymère.

En résumé l'approximation de Rayleigh Gans en abrégé RGA est valide sous les deux conditions suivantes :

$$\left| \frac{n_{CL}}{n_p} - 1 \right| \ll 1. \quad (59)$$

$$kD \left| \frac{n_{LC}}{n_p} - 1 \right| \ll 1 \quad (60)$$

Où D est le diamètre de la gouttelette diffusante, n_p est l'indice de réfraction de la matrice de polymère et n_{LC} est l'indice de réfraction moyen du cristal liquide.

La première condition, veut dire que l'objet diffusant doit être mou, c'est-à-dire que les indices de réfraction du polymère et du cristal liquide sont proches (l'onde incidente ne subit pas un grand changement en phase et en amplitude à l'intérieur de la gouttelette).

La deuxième condition impose une taille de la gouttelette plus petite que la longueur d'onde.

Cette méthode a le grand avantage de fournir des équations analytiques pour beaucoup de formes d'objets diffusants.

La section efficace de diffusion totale s'obtient en intégrant la section efficace différentielle sur toutes les directions possibles de l'onde diffusée:

$$\sigma = \frac{1}{2} \int_0^\pi \frac{d\sigma}{d\Omega} \sin \theta d\theta \quad (61)$$

$d\Omega$ est l'élément d'angle solide pris autour de \vec{k}' repéré par les angles θ et δ .

$$d\Omega = \sin \theta d\theta$$

L'intégration en angle azimutal δ est omise volontairement, car la section efficace différentielle est indépendante de cet angle.

La RGA donne un modèle de diffusion lumineuse approprié aux systèmes où la différence de phase induite au niveau de la gouttelette reste faible^{37,38}.

³⁷ RS Stein, M Srinivasarao, S Kita, Liquid Crystal Materials, tome I 665, SPIE (1992).

Dans cette approximation, chaque élément de volume de la gouttelette, objet diffusant, agit sous l'effet de la lumière incidente comme un dipôle qui diffuse la lumière en accord avec la théorie de Rayleigh. Tous les éléments de volume pris à l'intérieur de la gouttelette se comportent comme des dipôles indépendants qui rayonnent des ondes sphériques dans tout l'espace.

Le moment dipolaire élémentaire $d\vec{p}$ induit par le champ électrique incident

\vec{E}_0 est donné par :

$$d\vec{p} = \alpha \vec{E}_0 d\vec{r} \quad (62)$$

α est le tenseur polarisabilité, par unité de volume, au point de vecteur position \vec{r} .

A une distance suffisamment grande de l'élément de volume $d\vec{r}$, le champ électrique diffusé par ce dipôle (appelé dipôle de Hertz) est :

$$d\vec{E} = -\frac{1}{4\pi} \vec{k}' \times [\vec{k}' \times d\vec{p}] e^{i\vec{q}\vec{r}} \quad (63)$$

Le facteur $e^{i\vec{q}\vec{r}}$ est un terme de phase qui tient compte de la différence de phase entre l'onde élémentaire diffusée par l'élément de volume $d\vec{r}$ et celle diffusée par un élément situé au centre de la gouttelette. \vec{q} est le vecteur de diffusion défini par :

$$\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \vec{\sigma}_0 \quad (64)$$

\vec{s} et \vec{s}_0 sont deux vecteurs unitaires orientés suivant les directions de propagation de l'onde diffusée et de l'onde incidente respectivement.

$\vec{\sigma}_0$ est un vecteur unitaire orienté suivant la bissectrice extérieure de l'angle formé par les directions de propagation des deux ondes incidente et diffusée

Le terme $\frac{e^{ik'R}}{ik'R}$ qui n'intervient pas dans l'expression de la section efficace, a été omis.

En utilisant une propriété de transformation du double produit vectoriel, l'équation 63 peut être écrite comme :

³⁸ R. Gans. Ann. Phys., 76, 29 (1925).

$$d\vec{E} = \frac{1}{4\pi} k'^2 [d\vec{p} - \vec{s}(\vec{s} \cdot d\vec{p})] e^{i\vec{q}\vec{r}} \quad (65)$$

$$\text{où } \vec{k}' = k\vec{s} \quad (66)$$

En introduisant le tenseur permittivité diélectrique ϵ_r du cristal liquide occupant l'élément de volume $d\vec{r}$ relativement à la matrice de polymère, on peut écrire l'équation 65 sous la forme suivante :

$$d\vec{E} = \frac{1}{4\pi} k^2 \left\{ (\epsilon_r - 1) \vec{E}_0 - \vec{s}[\vec{s} \cdot (\epsilon_r - 1) \vec{E}_0] \right\} e^{i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} \quad (67)$$

Si l'on attache localement, au centre de l'élément de volume $d\vec{r}$, Un repère OXYZ tel que l'axe OZ reste constamment parallèle au directeur nématique local $\vec{n}(\vec{r})$, le tenseur ϵ_r , relativement à cette base, s'écrit:

$$\epsilon_r = \frac{1}{\epsilon_p} \left\{ \begin{array}{ccc} \epsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\parallel} \end{array} \right\} \quad (68)$$

qui peut être mis sous la forme :

$$\epsilon_r = \frac{1}{\epsilon_p} (\epsilon_{\perp} I + \epsilon_a \vec{n} : \vec{n}) \quad (69)$$

où $\vec{n} : \vec{n}$ est le tenseur de projection sur l'axe nématique local ϵ_{\parallel} et ϵ_{\perp} sont les constantes diélectriques du cristal liquide parallèlement et perpendiculairement au directeur nématique local $\vec{n}(\vec{r})$ et ϵ_p est la constante diélectrique de la matrice de polymère. Ces constantes diélectriques sont aussi celles d'une molécule de cristal liquide puisque, localement, toutes les molécules sont supposées être parfaitement orientées. Cette propriété reste pratiquement valable à l'échelle de la gouttelette qui est supposée posséder une structure bipolaire. On peut considérer, par conséquent, que tous les

directeurs locaux sont orientés suivant une même direction qui est celle du directeur \vec{N}_d de la gouttelette.

En combinant les équations 7, 8 et 10 on obtient :

$$\varepsilon_r = \varepsilon_m I + \frac{2\varepsilon_a}{3} Q \quad (70)$$

Où ε_m et ε_a sont respectivement la constante diélectrique moyenne et l'anisotropie diélectrique données par l'équation 4. Q est le paramètre d'ordre local défini par l'équation 10 et I est le tenseur unité.

En introduisant les paramètres χ et μ définis par :

$$\chi = \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_p} - 1 \text{ et } \mu = \frac{\varepsilon_a}{3\varepsilon_p} \quad (71)$$

On obtient :

$$\varepsilon_r - 1 = \chi I + 2\mu Q \quad (72)$$

Le champ total \vec{E} diffusé par une gouttelette de diamètre D s'obtient en sommant les champs élémentaires diffusés par les différents éléments de volume $d\vec{r}$ pris à l'intérieur de cette gouttelette et qui jouent le rôle de dipôles électriques élémentaires:

$$\vec{E} = \frac{1}{4\pi} k^2 \int_{V_d} \left\{ (\varepsilon_r - 1) \vec{E}_0 - \vec{s} [\vec{s} \cdot (\varepsilon_r - 1) \vec{E}_0] \right\} e^{i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} \quad (73)$$

V_d est le volume de la gouttelette.

Il est commode d'écrire le champ diffusé \vec{E} sous la forme :

$$\vec{E} = \frac{1}{4\pi} k^2 V_d \left\langle \left\{ (\varepsilon_r - 1) \vec{E}_0 - \vec{s} [\vec{s} \cdot (\varepsilon_r - 1) \vec{E}_0] \right\} e^{i\vec{q}\vec{r}} \right\rangle_d \quad (74)$$

$$\text{avec } \left\langle \frac{\{(\varepsilon_r - 1)\vec{E}_0 - \vec{s}[\vec{s} \cdot (\varepsilon_r - 1)\vec{E}_0]\}}{V_d} e^{i\vec{q}\vec{r}} \right\rangle_d = \frac{1}{V_d} \int_{V_d} \{(\varepsilon_r - 1)\vec{E}_0 - \vec{s}[\vec{s} \cdot (\varepsilon_r - 1)\vec{E}_0]\} e^{i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} \quad (75)$$

$\langle \dots \rangle_d$ dénote la moyenne en volume sur la gouttelette.

L'approximation de la RGA étant valide pour des objets de petites dimensions, $kD \ll 1$, par conséquent le terme de phase $e^{i\vec{q}\vec{r}}$ peut être considéré comme de l'ordre de l'unité.

L'équation 74 donne :

$$\vec{E} = \frac{1}{4\pi} k^2 V_d \left\{ \vec{E}_0 \langle (\varepsilon_r - 1) \rangle_d - \vec{s}[\vec{s} \cdot \vec{E}_0 \langle (\varepsilon_r - 1) \rangle_d] \right\} \quad (76)$$

En utilisant l'équation 72, on écrit :

$$\vec{E} = \frac{1}{4\pi} k^2 V_d \left\{ \vec{E}_0 \langle (\chi I + 2\mu Q) \rangle_d - \vec{s}[\vec{s} \cdot \vec{E}_0 \langle (\chi I + 2\mu Q) \rangle_d] \right\} \quad (77)$$

ou

$$\vec{E} = \frac{1}{4\pi} k^2 V_d \left\{ \vec{E}_0 (\chi I + 2\mu Q_d) - \vec{s}[\vec{s} \cdot \vec{E}_0 (\chi I + 2\mu Q_d)] \right\} \quad (78)$$

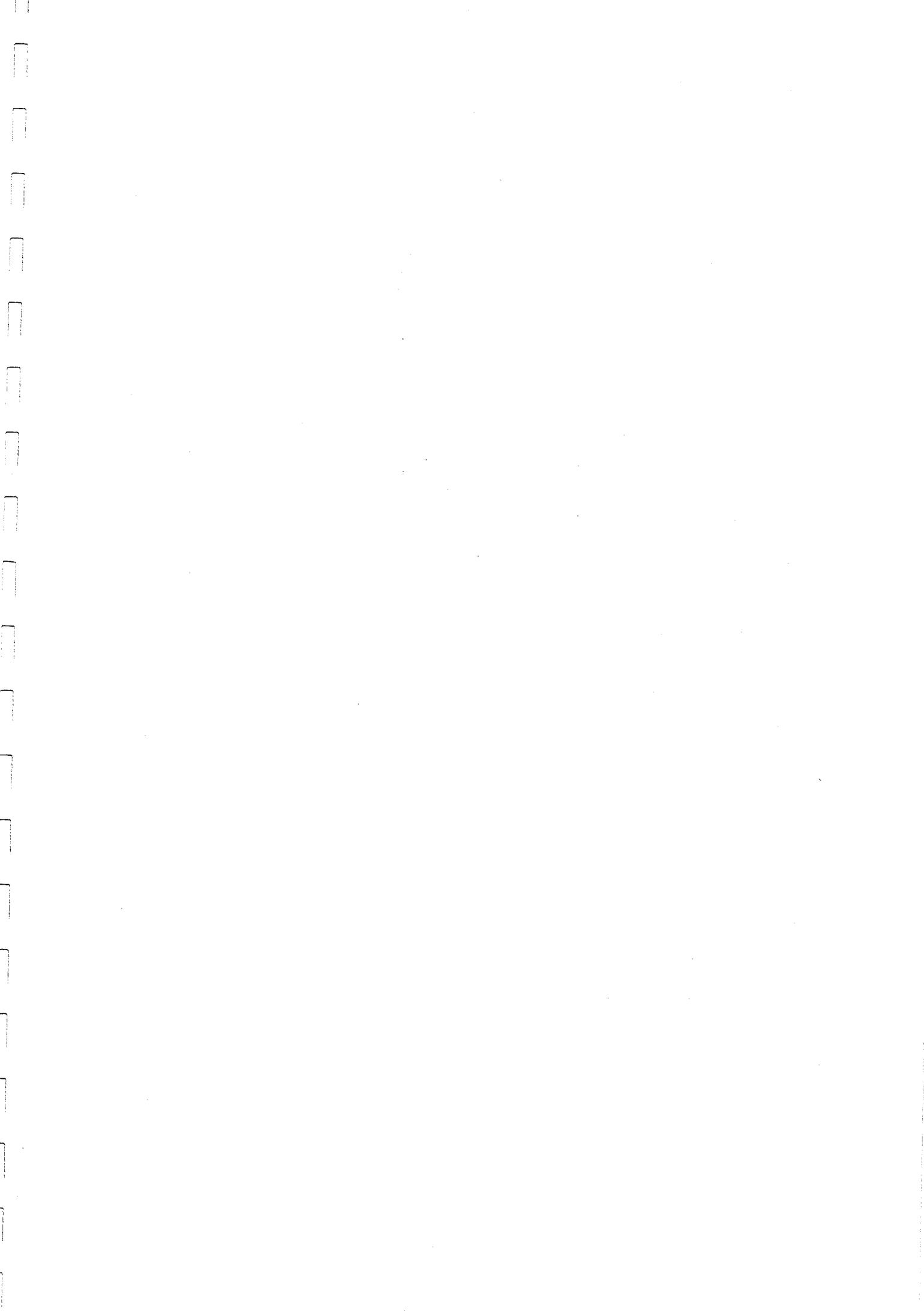
le tenseur paramètre d'ordre de la gouttelette Q_d est donné par l'équation 22 :

$$Q_d = S_d \frac{1}{2} (3\vec{N}_d \vec{N}_d - I) \quad (79)$$

On a pris le paramètre d'ordre scalaire S égal à l'unité.

En développant le tenseur Q_d par son expression donnée par l'équation 79, on peut écrire :

$$\vec{E} = \frac{1}{4\pi} k^2 V_d \left\{ \begin{aligned} &\vec{E}_0 (\chi - \mu S_d) + 3\chi \mu S_d (\vec{E}_0 \vec{N}_d) \vec{N}_d \\ &- \vec{s}[(\vec{s} \cdot \vec{E}_0) (\chi - \mu S_d) + 3\chi \mu S_d (\vec{E}_0 \vec{N}_d) (\vec{N}_d \vec{s})] \end{aligned} \right\} \quad (80)$$



Les coordonnées des vecteurs \vec{E}_0 , \vec{N}_d et \vec{s} dans le repère Oxyz sont (voir figure 58):

$$\vec{E}_0 = E_0 \begin{cases} \sin\phi \\ 0 \\ \cos\phi \end{cases} ; \quad \vec{N}_d = \begin{cases} \sin\eta \sin\phi \\ \cos\eta \\ \sin\eta \cos\phi \end{cases} ; \quad \vec{s} = \begin{cases} \sin\theta \sin\delta \\ \cos\theta \\ \sin\theta \cos\delta \end{cases} \quad (81)$$

En introduisant ces coordonnées, le champ diffusé \vec{E} peut s'écrire :

$$\vec{E} = \frac{1}{4\pi} k^2 \left\{ \vec{E}_0 (\chi - \mu S_d) + 3\mu S_d \sin\eta \cos\phi \vec{N}_d - \vec{E}_0 \vec{s} [(\chi - \mu S_d) \sin\theta \cos(\phi - \theta) + 3\vec{E}_0 \mu S_d \sin\eta \cos\phi (\cos\eta \cos\theta + \sin\eta \sin\theta \cos\phi)] \right\} \quad (82)$$

En combinant les équations 58, 61 et 82, on obtient la section efficace de diffusion totale dans l'approximation de la RGA :

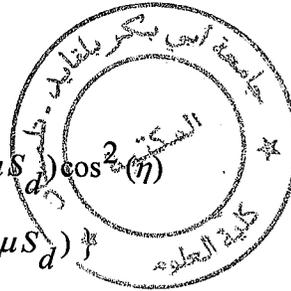
$$\sigma^{RGA} = \sigma_0 \frac{(kD)^4}{108} \left\{ (\chi - \mu S_d)^2 - 6\mu S_d (\chi + 2\mu S_d) \cos^2(\eta) \cos^2(\phi) + 9\mu^2 S_d^2 \cos^4(\eta) \cos^2(\phi) + 3\mu S_d (2\chi + \mu S_d) \cos^2(\phi) \right\} \quad (83)$$

$\sigma_0 = \frac{\pi D^2}{4}$ est la section efficace géométrique de gouttelette.

En moyennant sur les différentes orientations de la polarisation du champ incident \vec{E}_0 ,

$\langle \cos^2(\phi) \rangle = \frac{1}{2}$, l'expression 83 s'écrit :

$$\sigma^{RGA} = \sigma_0 \frac{(kD)^4}{108} \left\{ (\chi - \mu S_d)^2 - 3\mu S_d (\chi + 2\mu S_d) \cos^2(\eta) + \frac{9}{2} \mu^2 S_d^2 \cos^4(\eta) + \frac{3}{2} \mu S_d (2\chi + \mu S_d) \right\} \quad (84)$$



Nous obtenons finalement la section de diffusion totale moyenne σ_s^{RGA} de l'échantillon en moyennant les orientations des directeurs de l'ensemble des gouttelettes du film PDLC :

$$\sigma_s^{RGA} = \sigma_0 \frac{(kD)^4}{108} \left\{ (\chi - \mu S_d)^2 - 3\mu S_d (\chi + 2\mu S_d) \langle \cos^2(\eta) \rangle + \frac{9}{2} \mu^2 S_d^2 \langle \cos^4(\eta) \rangle + \frac{3}{2} \mu S_d (2\chi + \mu S_d) \right\} \quad (85)$$

En utilisant les équations 45 et 49, on peut exprimer les moyennes $\langle \cos^2(\eta) \rangle$ et $\langle \cos^4(\eta) \rangle$ en fonction des deux paramètres d'ordre d'échantillon S_s et P_{4s} :

$$\langle \cos^2(\eta) \rangle = \frac{2S_s + 1}{3} \quad (86)$$

$$\langle \cos^4(\eta) \rangle = \frac{1}{35} (P_{4s} + 20S_s + 7) \quad (87)$$

En combinant les équations 85, 86 et 87, on obtient l'expression finale de la section efficace de diffusion totale l'approximation de la RGA, évaluée en fonction des deux premiers moments de la distribution S_s et P_{4s} :

$$\sigma_s^{RGA_2} = \sigma_0 \frac{(kD)^4}{108} \left\{ \chi^2 + \frac{7}{5} \mu^2 S_d^2 - 2\mu S_d (\chi + \frac{5}{7} \mu S_d) S_s + \frac{36}{35} \mu^2 S_d^2 P_{4s} \right\} \quad (88)$$

Si l'on ne garde que le premier moment, S_s , de la distribution, dans l'évaluation de la moyenne de l'orientation moyenne des gouttelettes constituant l'échantillon PDLC, on obtient une expression simplifiée de cette section efficace de diffusion totale, à l'ordre 1 :

$$\sigma_s^{RGA_1} = \sigma_0 \frac{(kD)^4}{108} \left\{ (\chi - \mu S_d)^2 + \mu S_d (2\chi + \mu S_d) (1 - S_s) \right\} \quad (89)$$

Les équations 88 et 89 donnent les sections efficaces de diffusion moyennes, en termes de paramètres d'ordre de gouttelette et d'échantillon, calculées, respectivement, en fonction du premier et deux premiers moments de la distribution du directeur nématique de gouttelette.

Si les directeurs nématiques de l'ensemble des gouttelettes, constituant l'échantillon PDLC, sont orientés suivant la même direction du champ électrique externe appliqué au film, alors :

$$S_s = 1 \text{ et } P_{4s} = 1$$

Les deux équations 88 et 89 se réduisent à :

$$\sigma_{\text{RGA}} = \sigma_0 \frac{(kD)^4}{108} (\chi - \mu S_d)^2 \quad (90)$$

Dans ce cas, la section efficace s'annule quand :

$$\chi = \mu S_d \quad (91)$$

$$\text{Avec } \chi = \frac{2\varepsilon_{\perp} + \varepsilon_{\parallel}}{3\varepsilon_p} - 1 \text{ et } \mu = \frac{\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}}{3\varepsilon_p} \quad (92)$$

Si $S_d = 1$ (toutes les molécules de cristal liquide de l'échantillon sont donc supposées parallèles au champ électrique externe), l'équation 90 se réduit à :

$$\varepsilon_{\perp} = \varepsilon_p \quad (93)$$

Ceci est le critère d'égalité des indices de réfraction pour avoir une diffusion nulle et donc une transmission de 100%.

III.4 Section efficace de diffusion dans l'approximation de la diffraction anormale (ADA)

III.4.1 Introduction

Dans la section précédente nous avons considéré la diffusion lumineuse dans l'approximation de Rayleigh Gans (RGA). Cette approximation concernait des films PDLC contenant des gouttelettes de petites tailles^{39,40} et les résultats obtenus ainsi sont donc limités.

Pour compléter cette étude on fait appel à l'approche de la diffraction anormale qui inclue les situations où les gouttelettes ont des dimensions grandes par rapport à la longueur d'onde de l'onde incidente.

Le but de cette étude est de faire une analyse sur l'utilisation de cette approche pour caractériser ces systèmes nématiques. On s'intéressera aussi à rechercher les différences et les similitudes données par ces deux approches.

En accord avec Van de Hulst, l'approche de la diffraction anormale en abrégé ADA^{41,42,43} est valide sous les deux conditions suivantes:

$$k \frac{D}{2} \gg 1 \quad (94)$$

et

$$(n_r - 1) \ll 1 \quad (95)$$

D est le diamètre de la gouttelette et n_r est l'indice de réfraction de la gouttelette de cristal liquide par rapport à la matrice de polymère.

³⁹ J. L. West, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 157,427 (1988).

⁴⁰ N. A. Vaz, G. W. Smith and G. P. Montgomery, Jr. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 146,1 (1987).

⁴¹ P. S. Drazic, *J. Appl. Phys.*, 60,2142 (1986).

⁴² B. G. Wu, J. Redmann and J. W. Doane, *Liq. Cryst.*, 5, 1453 (1989).

⁴³ A. D. Kiselev, V. Y. Reshetnyak, and T. J. Sluckin, *Phys. Rev. E* 65, 056609 (2002).

La première condition nous permet de considérer l'onde comme se propageant en rayon lumineux à l'intérieur de la gouttelette (optique géométrique) et la deuxième condition nous permet de négliger les réflexions à l'intérieur de la gouttelette ainsi que la réfraction du rayon lumineux traversant la gouttelette (hypothèse de l'objet mou).

Ainsi dans l'approximation de l'ADA⁴⁴, un objet diffusant ne change ni la direction de propagation ni l'amplitude de la lumière incidente. L'objet ne fait qu'introduire une différence de phase dépendant des directions du rayon lumineux. La différence entre les directions des vecteurs, champ électrique \vec{E} et le vecteur déplacement électrique \vec{D} , à l'intérieur de la gouttelette, est négligée.

La distribution des champs de l'onde diffusée peut, dans ce cas, être calculée d'une façon similaire à la diffraction de Fraunhofer.

Dans cette approximation, le champ diffusé comporte deux contributions:

1 – Lumière diffusée par un objet opaque qui, en accord avec le principe de Babinet⁴⁵, est égal au champ diffusé par un écran conjugué (ici l'objet tridimensionnel est remplacé par un écran plan) mais avec une différence de phase de π .

2 – Lumière transmise et différence de phase induite au niveau de l'objet diffusant

⁴⁴ V. A. Loiko, U. Maschke, V. Ya. Zyryanov, A. V. Konkolovich, and A. A. Mischevich, *Journal of Experimental and theoretical Physics*, Vol. 107, NO. 4, pp. 692-698 (2008).

⁴⁵ M. Born and E. Wolff. *Principles of Optics*, London : Pergamon (1980).

III.4.2 expressions générales de la matrice de diffusion et de la section efficace de diffusion

Considérons, comme on l'a fait dans le cas de la RGA, une gouttelette de cristal liquide placée dans une matrice de polymère d'indice de réfraction n_p et soumise à un champ d'onde lumineuse \vec{E}_i :

$$\vec{E}_i = \vec{e}_0 E_0 e^{i\vec{k}\vec{r}} = \vec{E}_0 e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (96)$$

\vec{e}_0 est un vecteur unitaire indiquant la polarisation du champ incident que l'on choisit dans le plan xz et faisant un angle ϕ avec l'axe Oz. \vec{k} est le vecteur de propagation de l'onde incidente repéré par le vecteur unitaire \vec{s}_0 parallèle à l'axe Oy et \vec{k}' est celui de l'onde diffusée repéré par le vecteur unitaire \vec{s} de coordonnées angulaires η et δ (voir figure 58). En suivant le formalisme de diffusion développé par Van de Hulst^{46,47} le champ diffusé s'écrit:

$$\vec{E} = \underline{S} \vec{E}_0 \frac{e^{ikR}}{ikR} \quad (97)$$

Où R est la distance entre le centre de l'objet diffusant et l'analyseur et S , qui traduit l'amplitude de diffusion, est la matrice de diffusion de Van de Hulst^{44,45}.

Il est commode de décomposer les deux champs électriques, incident \vec{E}_0 et diffusé \vec{E} , en composantes parallèles et perpendiculaires au plan de diffusion défini par les vecteurs \vec{k} et \vec{k}' .

Ainsi si l'on note par // ou \perp pour indiquer une composante parallèle ou perpendiculaire au plan de diffusion respectivement, on peut écrire :

⁴⁶ F Benmouna, A Daoudi, F Roussel, L Leclercq, JM Buisine, X Coqueret, M Benmouna, B Ewen, U Maschke, *Macromolecules*, 33, 960 (2000).

⁴⁷ H.C. Van De Hulst. John Wiley and Sons, New York (1957).

$$\begin{pmatrix} E_{//} \\ E_{\perp} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{0//} \\ E_{0\perp} \end{pmatrix} \frac{e^{ikR}}{ikR} \quad (98)$$

$$\text{Où } S = \begin{pmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{pmatrix} \quad (99)$$

S est la matrice de Van de Hulst.

Analytiquement le champ diffusé s'écrit :

$$\begin{cases} E_{//} = (S_2 E_{0//} + S_3 E_{0\perp}) \frac{e^{ikR}}{ikR} \\ E_{\perp} = (S_4 E_{0//} + S_1 E_{0\perp}) \frac{e^{ikR}}{ikR} \end{cases} \quad (100)$$

Les propriétés optiques du système diffusant et l'approche qu'on pourrait utiliser sont contenues dans les éléments S_1, S_2, S_3, S_4 de la matrice de Van de Hulst.

La lumière diffusée peut maintenant être représentée par la section efficace de diffusion différentielle définie par :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| \frac{\vec{E}}{E_0} \right|^2 R^2 = \frac{1}{k^2} |S\vec{e}|^2 \quad (101)$$

En faisant la séparation en composantes parallèle et perpendiculaire, comme précédemment, l'équation 101 se réécrit comme:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{//} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\perp} \quad (102)$$

$$\text{où } \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{//} = |S_2 \cos(\delta - \phi) + S_3 \sin(\delta - \phi)|^2 \quad (103)$$

$$\text{et } \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\perp} = |S_4 \cos(\delta - \phi) + S_1 \sin(\delta - \phi)|^2 \quad (104)$$

$(\delta - \phi)$ est l'angle entre la direction de la polarisation incidente et le plan (\vec{k}, \vec{k}') (voir figure 58).

$\cos(\delta - \phi)$ et $\sin(\delta - \phi)$ sont les projections de la polarisation du champ incident parallèlement et perpendiculairement au plan de diffusion.

Si on note par \vec{i}_\perp et \vec{i}_\parallel les vecteurs unitaires orthogonaux à la direction de propagation de l'onde incidente (donc perpendiculaires à Oy), perpendiculaire et parallèle au plan de diffusion respectivement on peut écrire que :

$$\cos(\delta - \phi) = (\vec{e}_0 \cdot \vec{i}_\parallel)$$

et

$$\sin(\delta - \phi) = (\vec{e}_0 \cdot \vec{i}_\perp)$$

(105)

La section efficace totale s'écrit alors :

$$\sigma = \int_0^\pi \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \sin \theta d\theta d\delta = \int_0^\pi \left\{ |S_2 \cos(\delta - \phi) + S_3 \sin(\delta - \phi)|^2 + |S_4 \cos(\delta - \phi) + S_1 \sin(\delta - \phi)|^2 \right\} \sin \theta d\theta d\delta$$

(106)

Pour un objet diffusant présentant une anisotropie telle que les axes principaux nématiques locaux sont uniformément orientés, comme c'est le cas des gouttelettes nématiques qu'on considère ici, et si le champ incident \vec{E}_0 est soit dans le plan d'incidence défini par les vecteurs \vec{k} (vecteur d'onde) et \vec{n} (direction nématique local) ou perpendiculaire à celui-ci, le champ diffusé est simplement donné par:

$$\vec{E} = E_0 \frac{k^2}{2\pi} \int_A \frac{e^{ik'(\vec{R} + \vec{r}'')}}{ik'(\vec{R} + \vec{r}'')} (1 - P(\vec{r}'')) \vec{e}_0 dA$$

(107)

Ici l'intégrale porte sur la surface plane A obtenue en projetant l'objet diffusant, perpendiculairement au vecteur d'onde \vec{k} de l'onde incidente, sur un plan situé juste en avant de l'objet (Figure 59).

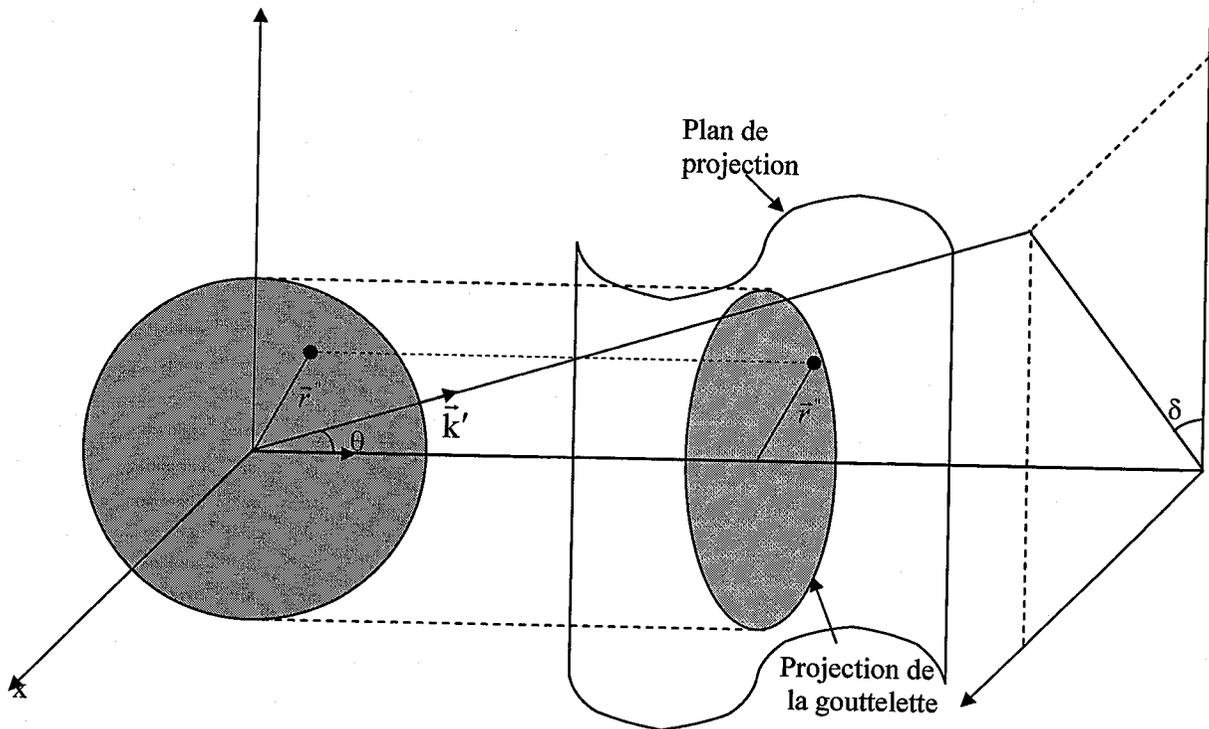


Figure 59: Plan de projection de la gouttelette

La surface d'intégration peut être considéré, dans les calculs, comme un disque puisque l'objet diffusant est quasi sphérique.

\vec{r} est le vecteur position du centre d'un élément de volume de la gouttelette de directeur nématique local $\vec{n}(\vec{r})$ et \vec{r}'' est le vecteur obtenu en projetant ce vecteur position \vec{r} sur le plan de projection A.

$P(\vec{r}'')$ est le terme de phase défini par :

$$P(\vec{r}'') = e^{i\Delta(\vec{r}'')}$$

$\Delta(\vec{r}'')$ est la différence de phase d'un rayon lumineux traversant la gouttelette parallèlement à la direction de l'onde incidente (axe Oy) et passant par un point de vecteur position \vec{r} dont la projection sur le plan A est \vec{r}'' (voir figure 59). Cette différence de phase dépend de la forme, de la taille ainsi que de l'orientation de la gouttelette.

L'équation 106 représente tout simplement la diffraction d'une onde lumineuse par une ouverture plane circulaire, dans laquelle on a tenu compte de la phase induite par l'onde en traversant l'objet diffusant.

Sachant qu'on considère la diffraction de Fraunhofer (champ lointain) on peut approximer $\vec{R} + \vec{r}''$ dans le dénominateur par \vec{R} .

L'équation 107 prend alors la forme:

$$E = \frac{e^{ikR}}{ikR} \frac{k^2}{2\pi} \int_A [1 - P(\vec{r}'')] e^{i\vec{k}\vec{r}''} dA \vec{E}_0 \quad (108)$$

En combinant les équations 96 et 107, la matrice de diffusion s'écrit sous la forme :

$$S = \frac{k^2}{2\pi} \int_A [1 - P(\vec{r}'')] e^{i\vec{k}\vec{r}''} dA \quad (109)$$

III.4.2.1 Détermination de la matrice de diffusion pour une structure uniforme

Une configuration uniforme est réalisée, en principe, sous l'effet d'un champ externe très intense qui fait aligner toutes les molécules dans une même direction. Cependant il est intéressant de considérer cette structure uniforme, même en absence de champ appliqué, car elle se rapproche de la configuration bipolaire (figure 60) qu'on rencontre fréquemment dans les films PDLC et qui est difficile à traiter analytiquement.

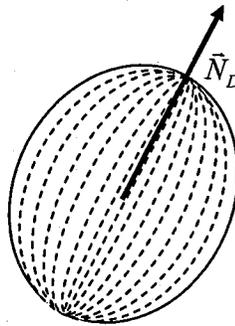


Figure 60 : Gouttelette bipolaire.

Dans cette configuration, toutes les molécules sont parallèles à une même direction donnée par le vecteur nématique \vec{N}_d de la gouttelette. Le vecteur nématique local \vec{n} est, dans ce cas, en tout point parallèle à \vec{N}_d et indépendant de la position à l'intérieur de la gouttelette (figure 61).

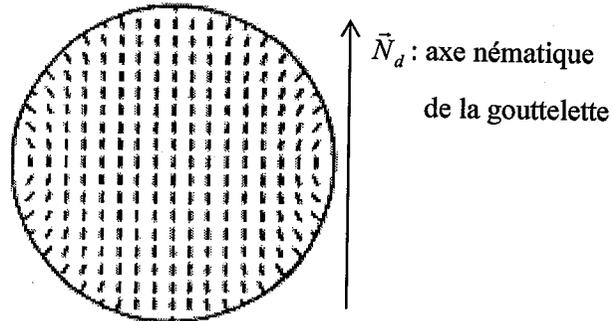


Figure 61 : Gouttelette uniforme.

Dans cette configuration, le vecteur nématique \vec{N} garde la même direction pour une gouttelette donnée.

Si on note par r'' et β les coordonnées polaires de \vec{r}'' , β étant l'angle que fait \vec{r}'' avec l'axe oz (voir figure 62), alors l'équation 108 se réécrit sous la forme :

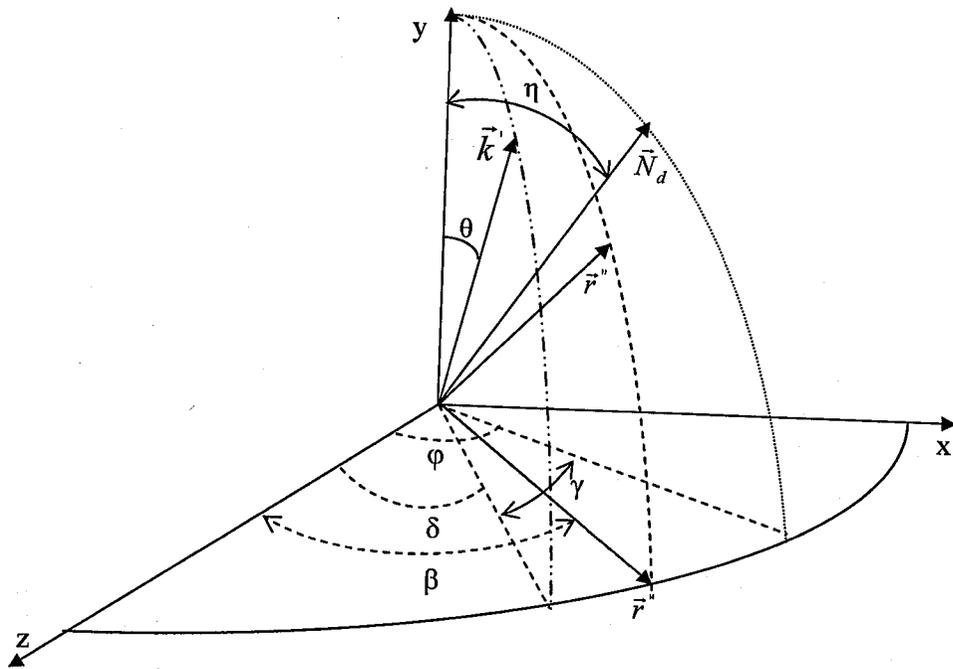


Figure 62: Représentation des projections des vecteurs sur le plan perpendiculaire à la direction de l'onde incidente

Dans l'approche de l'ADA, un rayon lumineux incident sur une sphère biréfringente peut être considéré, lors de sa propagation à l'intérieur de la sphère, comme deux rayons lumineux possédant des polarisations linéaires orthogonales entre elles. Ce sont les rayons ordinaire et extraordinaire qui tout les deux se propagent selon la même direction y .

Sachant que dans notre cas, la gouttelette de cristal liquide est supposée posséder une structure uniforme, donc de symétrie uniaxiale parfaite autour du directeur \vec{N}_d de la gouttelette, l'onde extraordinaire est polarisée dans le plan (\vec{k}, \vec{N}_d) et perpendiculairement à \vec{k} et l'onde ordinaire est polarisée dans le plan perpendiculaire au plan (\vec{k}, \vec{N}_d) (voir figure 63).

la matrice $S(\gamma \neq 0)$ correspondant à une situation générale, c'est-à-dire quand les plans (\vec{k}, \vec{k}') et (\vec{k}, \vec{N}_d) ne sont plus confondus, s'obtient par une simple rotation d'angle γ :

$$\underline{S}(\gamma \neq 0) = \underline{U}(\gamma) \underline{S}(\gamma = 0) \underline{U}^{-1}(\gamma) \quad (111)$$

Où $\underline{U}(\gamma)$ est la matrice de rotation orthogonale donnée par :

$$\underline{U}(\gamma) = \begin{vmatrix} \cos \gamma & + \sin \gamma \\ -\sin \gamma & \cos \gamma \end{vmatrix} \quad (112)$$

La matrice de diffusion dans une situation générale est donc :

$$\underline{S} = \frac{1}{2} k^2 a^2 \begin{vmatrix} \cos^2 \gamma H(iv_e, z) + \sin^2 \gamma H(iv_0, z) & [H(iv_0, z) - H(iv_e, z)] \sin \gamma \cos \gamma \\ [H(iv_0, z) - H(iv_e, z)] \sin \gamma \cos \gamma & \sin^2 \gamma H(iv_e, z) + \cos^2 \gamma H(iv_0, z) \end{vmatrix} \quad (113)$$

$$\text{avec } H(iv, z) = 2 \int_0^1 \left\{ 1 - \exp[iv(1-x^2)^{1/2}] \right\} J_0(xz) x dx \quad (114)$$

où $z = ka \sin \theta$ et $x = r'/a$.

Les coefficients de la Matrice de diffusion sont:

$$\begin{aligned} S_1 &= \frac{1}{2} k^2 a^2 [\sin^2 \gamma H(iv_e, z) + \cos^2 \gamma H(iv_0, z)] \\ S_2 &= \frac{1}{2} k^2 a^2 [\cos^2 \gamma H(iv_e, z) + \sin^2 \gamma H(iv_0, z)] \\ S_3 &= \frac{1}{2} k^2 a^2 [H(iv_0, z) - H(iv_e, z)] \sin \gamma \cos \gamma \\ S_4 &= \frac{1}{2} k^2 a^2 [H(iv_0, z) - H(iv_e, z)] \sin \gamma \cos \gamma \end{aligned} \quad (115)$$

$$\text{Notons que } \gamma = \varphi - \delta \quad , \quad V_0 = 2ka \left[\frac{n_0}{n_m} - 1 \right] \text{ et } V_e = 2ka \left[\frac{n_e(\eta)}{n_m} - 1 \right] \quad (116)$$

En combinant les équations 99, 101, 102, 103 et 114, on obtient l'expression de la section efficace différentielle :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{a^4 k^2}{4} \left[|H(iv_e, ka \sin \theta)| \cos^2(\delta - \phi) + |H(iv_o, ka \sin \theta)| \sin^2(\delta - \phi) \right] \quad (117)$$

La section efficace totale pour une gouttelette est obtenue en intégrant $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ sur toutes les directions de l'onde diffusée:

$$\sigma^{ADA} = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} \sin \theta d\theta d\delta \quad (118)$$

Nous limitons notre analyse au cas où $kD \ll 10$. Cette condition, qui pour des longueurs d'onde optiques, impose des tailles de gouttelettes inférieures à un micron, est certainement satisfaite ici puisque toutes les caractérisations, effectuées par la technique de la microscopie électronique à balayage, ont montré que les tailles des gouttelettes se rangent entre 0.05 et 0.3 microns. Il est possible, dans ce cas, d'obtenir des résultats analytiques détaillés.

En intégrant la section efficace différentielle en θ et δ , après avoir effectué un développement limité à l'ordre 1 de l'exponentielle qui figure dans l'expression de $H(iv_e, z)$ et $H(iv_o, z)$, on obtient la section efficace totale par une gouttelette sphérique à configuration uniforme dans l'approximation de l'ADA⁴⁸ et pour des kD faibles:

$$\sigma^{ADA} = \frac{1}{2} \sigma_0 \cdot (kD)^2 \cdot \left[\cos^2 \phi \cdot \left[\frac{n_e(\eta)}{n_p} - 1 \right]^2 + \sin^2 \phi \cdot \left[\frac{n_o}{n_p} - 1 \right]^2 \right] \quad (119)$$

σ_0 a été défini précédemment ($\sigma_0 = \pi a^2$)

En moyennant, comme pour la RGA, sur toutes les orientations de la polarisation de la lumière incidente ($\langle \cos^2 \phi \rangle = \langle \sin^2 \phi \rangle = \frac{1}{2}$), on obtient :

⁴⁸ S. Zumer. Phys. Rev. A, 37, 4006 (1988).

$$\sigma^{ADA} = \frac{1}{4} \sigma_0 \cdot (kD)^2 \cdot \left[\left[\frac{n_e(\eta)}{n_p} - 1 \right]^2 + \left[\frac{n_o}{n_p} - 1 \right]^2 \right] \quad (120)$$

Notons au passage que le phénomène de diffusion dans l'approximation de l'ADA est tout simplement un phénomène de diffraction, analogue à celui provoqué par une ouverture circulaire de rayon égal à celui de la gouttelette, et où il faut tenir compte de la différence de phase induite par l'onde lumineuse quand elle traverse la gouttelette. Par conséquent la gouttelette étant supposée de configuration uniforme et de dimensions grandes, tout se passe comme si l'onde incidente se propage dans un milieu d'anisotropie optique uniaxiale et qui donc donne naissance à deux ondes :

- Une onde ordinaire indépendante de l'orientation de la gouttelette, d'indice de réfraction n_o et polarisée perpendiculairement au plan formé par les vecteurs \vec{k} et \vec{N}_d .
- Une onde extraordinaire dépendant de l'orientation de la gouttelette d'indice de réfraction $n_e(\eta)$ et polarisée dans le plan défini par \vec{k} et \vec{N}_d .

En développant $n_e(\eta)$ en termes de l'anisotropie optique $\Delta n \equiv n_e - n_o$,

on obtient, à l'ordre le plus bas :

$$n_e(\eta) \approx n_o + \Delta n \cdot \sin^2 \eta \quad (121)$$

En remplaçant $n_e(\eta)$ par son expression donnée l'équation 121, la section efficace totale, pour une gouttelette, peut s'écrire comme :

$$\sigma^{ADA} = \frac{1}{4} \sigma_0 \cdot (kD)^2 \cdot \left\{ \left(\frac{\Delta n}{n_p} \right)^2 \sin^4(\eta) - 2 \left(\frac{\delta_n}{n_p} \right)^2 \left(\frac{\Delta n}{\delta_n} \sin(\eta)^2 - 1 \right) \right\} \quad (122)$$

$$\text{Avec } \delta_n = n_p - n_o$$

L'équation 122 peut se mettre sous la forme :

$$\sigma^{ADA} = \frac{1}{4} \sigma_0 \cdot (kD)^2 \cdot \left(\frac{\Delta n}{n_p} \right)^2 \left\{ \cos^4(\eta) - 2 \cos^2(\eta) \left(1 - \frac{\delta_n}{\Delta n} \right) + 2 \left(\frac{\delta_n}{\Delta n} \right)^2 - 2 \frac{\delta_n}{\Delta n} + 1 \right\} \quad (123)$$

En faisant la moyenne de σ^{ADA} sur les orientations des directeurs des gouttelettes comme précédemment, dans l'approximation de la RGA, on obtient la section efficace totale de diffusion moyennée dans l'échantillon, en termes de paramètre d'ordre S_s et P_{4s} :

$$\sigma^{ADA} = \frac{1}{4} \sigma_0 \cdot (kD)^2 \cdot \left(\frac{\Delta n}{n_p} \right)^2 \left\{ \langle \cos^4(\eta) \rangle - \langle \cos^2(\eta) \rangle \left(1 - \frac{\delta_n}{\Delta n} \right) + 2 \left(\frac{\delta_n}{\Delta n} \right)^2 - 2 \frac{\delta_n}{\Delta n} + 1 \right\} \quad (124)$$

Où $\langle \dots \rangle$ dénote la moyenne sur les orientations du directeur des gouttelettes.

A l'aide des équations 45, 49 et 50, on obtient les valeurs moyennes de $\langle \cos^4(\eta) \rangle$ et de $\langle \cos^2(\eta) \rangle$ sont :

$$\langle \cos^4(\eta) \rangle = \frac{1}{35} (8P_{4s} + 20S_s + 7) \quad (125)$$

$$\langle \cos^2(\eta) \rangle = \frac{2S_s + 1}{3} \quad (126)$$

La section efficace totale de l'échantillon s'écrit finalement comme :

$$\sigma^{ADA} = \frac{1}{2} \sigma_0 \cdot (kD)^2 \left(\frac{\Delta n}{n_p} \right)^2 \left\{ \frac{4P_{4s}}{35} + \frac{2S_s}{3} \left(\frac{\delta_n}{\Delta n} - \frac{4}{7} \right) + 2 \left(\frac{\delta_n}{\Delta n} \right)^2 - \frac{2}{3} \frac{\delta_n}{\Delta n} + \frac{4}{15} \right\} \quad (127)$$

III.4.2.3 Calcul de la matrice de diffusion dans le cas particulier

Analytiquement, la détermination de la matrice de diffusion est difficile dans le cas général. Il est judicieux de considérer d'abord la situation où le plan d'incidence, défini par \vec{k} et \vec{N} , est confondu avec le plan de diffusion défini par \vec{k} et \vec{k}' . γ qui est l'angle entre ces deux plans est, par conséquent, nul dans cette situation (figure 63).

la matrice P traduisant la différence de phase est diagonale car, dans ce cas particulier, la polarisation de l'onde extraordinaire est dans le plan de diffusion et celle de l'onde ordinaire est perpendiculaire à ce plan de diffusion.

En termes de composantes parallèle et perpendiculaire au plan de diffusion, la matrice P s'écrit :

$$P = \begin{pmatrix} \exp(i\Delta_e(\eta, r'')) & 0 \\ 0 & \exp(i\Delta_o(r'')) \end{pmatrix} \quad (128)$$

$$\text{avec:} \quad \begin{Bmatrix} \Delta_e \\ \Delta_o \end{Bmatrix} = 2k\sqrt{a^2 - r''^2} \left(\frac{1}{n_m} \begin{Bmatrix} n_e(\eta) \\ n_o \end{Bmatrix} - 1 \right) \quad (129)$$

Δ_e et Δ_o expriment respectivement les différences de marches induites en traversant la gouttelette par les ondes extraordinaire et ordinaire respectivement.

$2k\sqrt{a^2 - r''^2}$ est tout simplement la distance parcourue par l'onde à travers la gouttelette. Cette distance dépend bien sûr du vecteur \vec{r}'' .

$a = \frac{D}{2}$ est le rayon de la gouttelette.

La matrice de diffusion S pour une gouttelette uniforme est donc donné par :

$$S(\gamma = 0) = k^2 \int_0^a (1 - P(\gamma = 0)) J_0(kr'' \sin \theta) r'' dr'' \quad (130)$$

J_0 est la fonction de Bessel d'ordre 0;

On peut écrire S peut sous la forme simple suivante :

$$S = \frac{1}{2}(ka)^2 \begin{bmatrix} H_1 & 0 \\ 0 & H_2 \end{bmatrix} \quad (131)$$

où H est donné par (après avoir effectué un changement de variable $x=r''/a$) par :

$$\begin{Bmatrix} H_1 \\ H_2 \end{Bmatrix} = 2 \int_0^1 \left[1 - \exp\left(i \begin{Bmatrix} V_e \\ V_0 \end{Bmatrix} \sqrt{1-x^2} \right) J_0(xka \sin \theta) \right] x dx \quad (132)$$

Avec :

$$\begin{cases} V_e = 2ka \left[\frac{n_e(\eta)}{n_m} - 1 \right] \\ V_0 = 2ka \left[\frac{n_0}{n_m} - 1 \right] \end{cases} \quad (133)$$

CHAPITRE IV

*APPLICATION DU MODELE A L'ETUDE
DE LA TRANSMISSION DES FILMS PDLC*

I Introduction

La transmission optique des films PDLC est grandement déterminée par les propriétés de diffusion de lumière qui dépendent de façon cruciale de la structure orientationnelle des molécules de cristal liquide confinées à l'intérieur des gouttelettes¹. Cette structure peut être altérée par l'application d'un champ électrique externe qui réoriente les directeurs nématiques des molécules de cristal liquide et qui par conséquent gouverne l'intensité de la lumière transmise par le film PDLC : Le film PDLC peut, en effet et sous certaines conditions, commuter d'un état opaque à un état transparent en présence d'un champ électrique appliqué².

Une représentation schématique de l'effet d'un champ électrique externe sur la structure orientationnelle des systèmes PDLC est donnée en figure 64. Le cas non adressé (absence de champ) dans lequel l'orientation des cristaux liquides nématiques est distribuée aléatoirement sur les gouttelettes constituant le matériau est montré dans la figure 64a. Par contre, comme il est illustré dans la figure 64b, en présence d'un champ, les directeurs nématiques des gouttelettes s'alignent en moyenne suivant la direction \vec{N} .

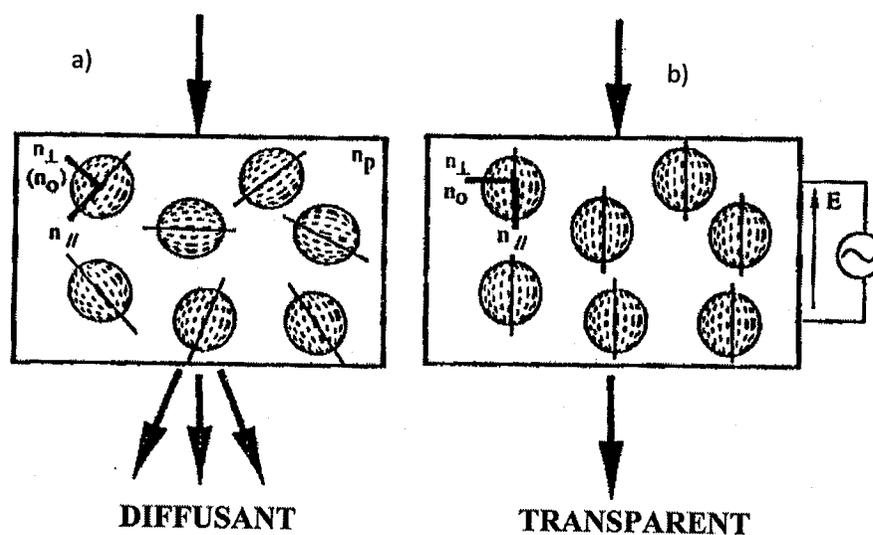


Figure 64: Fonctionnement d'une cellule électro-optique : a) état off, b)-état on

¹ P.S. Drzaic, Liquid Crystal Dispersions, World Scientific, Singapore (1995).

² L. Benkhaled, F. Z. Abdoune, L. Mechemene, A. Trainel, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 422, 153-162 (2004).

Quand l'indice de réfraction de la matrice de polymère et l'indice de réfraction ordinaire du cristal liquide sont très proches, le film PDLC devient transparent pour des ondes lumineuses se propageant dans la direction \vec{N} perpendiculairement aux faces du film PDLC.

On suppose ici que l'indice de réfraction ordinaire de la molécule de cristal liquide a une valeur très proche de l'indice de réfraction de la gouttelette, mesuré dans une direction perpendiculaire à son directeur nématique \vec{N}_d puisque cette dernière adopte une configuration bipolaire proche d'une configuration uniforme dans laquelle les indices de réfraction moléculaire et de gouttelette peuvent être considérés comme identiques dans les directions parallèle et perpendiculaire à \vec{N}_d respectivement.

Nous présentons dans ce chapitre des résultats expérimentaux et théoriques de la transmission des films PDLC élaborés sous différentes conditions.

Nous utilisons le modèle développé dans le chapitre 3 reliant les paramètres d'ordre et la transmission optique pour modéliser et interpréter les résultats expérimentaux.

Nous donnons en premier les détails nécessaires sur les procédures expérimentales utilisées dans l'élaboration des divers films PDLC dont on étudie la réponse électro-optique.

Les valeurs expérimentales de la transmission de ces systèmes seront ensuite confrontées aux données théoriques du modèle en utilisant, comme il est mentionné dans le chapitre précédent, la section efficace de diffusion totale calculée dans les deux approximations RGA et ADA.

II Matériaux PDLC utilisés dans l'étude théorique et expérimentale de la réponse électro-optique

II.I Constituants et préparation

Les systèmes PDLC utilisés dans l'étude de la transmittance optique sont élaborés par un procédé de séparation de phase induite par une polymérisation³, sous rayonnement UV ou

³ F. Gyselinck, L. Mechernene, U. Maschke, A. Traisnel, X. Coqueret. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 368, 651-659 (2001).

sous bombardement électronique⁴, du mélange E7/TPGDA composé de 30% en poids de TPGDA et de 70% en poids de cristal liquide E7.

Quelque soit le procédé utilisé pour leurs élaborations, ces films PDLC sont préparés de façon identique selon la méthode décrite dans le chapitre II et qui consiste à emprisonner le mélange précurseur entre deux supports, une lame de verre et un film de polyéthylène téréphthalate (PET) rendus électro conducteurs intérieurement pour pouvoir appliquer un champ électrique au film.

II. 2 Propriétés physiques du E7

L'anisotropie diélectrique $\varepsilon_a = \varepsilon_{//} - \varepsilon_{\perp}$, de ces composés, est positive à la température ambiante, où $\varepsilon_{//}$ et ε_{\perp} représentent les composantes parallèle et perpendiculaire de la constante diélectrique respectivement. La valeur de ε_a , prise de la littérature, est $\varepsilon_a = 14.34\varepsilon_0$ avec $\varepsilon_{//} = 19.54\varepsilon_0$, $\varepsilon_{\perp} = 5.2\varepsilon_0$ et où ε_0 est la constante diélectrique dans le vide de valeur $\frac{1}{36\pi} \cdot 10^{-9}$ (unité S.I.). Les indices de réfraction ordinaire et extraordinaire de

E7, à la longueur d'onde de 632.8 nm et à l'ambiante, sont $n_o = 1.5183$ et $n_e = 1.7378$ respectivement. La constante élastique de Franck moyenne associée aux trois déformations propres splay, twist et bend est prise de la littérature⁵: $K_{11} = K_{22} = K_{33} = 13.10^{-12} N$.

L'étude de la réponse électro-optique a été faite sur trois séries d'échantillons PDLC selon le procédé employé pour leur élaboration

II.3 Echantillons élaborés sous bombardement électronique (EB)

Ces films qui étaient fabriqués dans le cadre des travaux de thèse de L. Benkhaled⁴ qui traitait les propriétés des mélanges polymères/cristaux liquides, étaient préparés par la méthode de séparation de phases (entre le cristal liquide et le polymère) induite par

⁴L. Mechernene, L. Benkhaled, D. Benaissa, U. Maschke. Optical Materials (2008).

⁵Z. Hadjou Belaid, L. Mechernene, F. Abdelmalek, U. Maschke. Phys. Chem. News 45 (2009).

polymérisation (des monomères de TPGDA), sous bombardement électronique à partir du mélange initial, cristal liquide/ monomères, homogène.

Le générateur du faisceau d'électrons est un Electrocurtain Model CB 150 (Energy Sciences Inc) pouvant délivrer un voltage très élevé de 175 kV. L'échantillon préparé, comme on l'a décrit au chapitre 2, est placé sur un convoyeur qui le fait passer sous la source d'irradiation. Les échantillons sont exposés à une dose de 104 kGy en utilisant un courant de faisceau de 7 mA et une vitesse du convoyeur de 0.19 m/s.

II.4 Echantillons élaborés sous rayonnement UV d'une lampe dynamique

Ces échantillons étaient élaborés, aussi dans le cadre des travaux des thèses de L. Benkhaled⁶ et de F.Z. Benkhaled⁷, par la méthode PIPS sous rayonnement UV fourni par une lampe Minicure MC4-300 de Primarc UV Technology. L'échantillon que l'on veut polymériser sera placé sur le convoyeur dont on peut régler la vitesse de défilement qui peut varier entre 5 et 75 mm/min. Le photoamorceur utilisé est le Lucirin TPO (BASF) avec une concentration en poids de 2%.

La dose reçue par cette série de films est de 150mJ/cm².

II.5 Echantillons élaborés sous rayonnement UV d'une lampe statique

Cette série d'échantillons, dont l'élaboration est décrite au chapitre II, sont obtenus par polymérisation, sous rayonnement UV fourni par une lampe statique (Philips TL08). Le photoamorceur utilisé est le Darocur 1173 avec une concentration en poids de 2%

Ces échantillons étaient destinés à une caractérisation électro-optique par spectrophotomètre UV Visible.

En ce qui concerne la série d'échantillons élaborés sous bombardement électronique (EB) et celle élaborée sous source UV dynamique décrits précédemment, les mesures électrooptiques

⁶ L. Benkhaled, L. Méchernène, A. Traisnel, M. Benmouna, J.-M. Gloaguen, X.Coqueret, U. Maschke, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 375 (2002) 651.

⁷ L. Benkhaled, F. Z. Abdoune, R. Benmouna, A. Berrayah . L. Méchernène, X.Coqueret, U. Maschke, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 412, 519-525 (2004).

sont faites, à la température ambiante, en mesurant la transmission optique d'une lumière non polarisée délivrée par un laser He-Ne à la longueur d'onde 632.8 nm. Les mesures électrooptiques sont effectuées en appliquant au film PDLC un voltage sinusoïdal de fréquence 145 Hz. Ce voltage est augmenté continûment à partir de l'état off jusqu'à une valeur maximale désirée puis décroît de la même façon.

En ce qui concerne les échantillons que nous avons élaborés dans le cadre de cette thèse et qui étaient destinés à une caractérisation par spectrophotométrie UV visible⁸, la réponse électrooptique est extraite de ces spectres en prenant les valeurs de la transmission pour différents voltages appliqués au film à la longueur d'onde fixe de 632.8 nm.

III Résultats et discussion

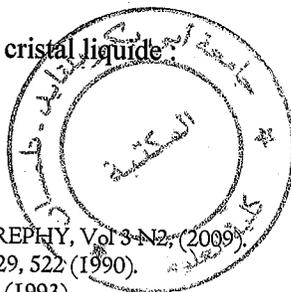
III.I Indice de réfraction de la matrice de polymère

La réponse électro-optique des films PDLC dépend grandement des indices de réfraction des matériaux qui les composent. L'indice de réfraction de la matrice de polymère, polymérisée en absence de cristal liquide, est différent de celui de la matrice élaborée en présence de ce dernier. En effet, comme il est mentionné au chapitre 2, les molécules de cristal liquide restent dissoutes dans la matrice polymère jusqu'à une certaine concentration limite ; ceci mène à un changement de l'indice de réfraction^{9,10} de la matrice polymère qui affecte des propriétés électrooptiques de ces matériaux.

En supposant que l'indice de réfraction de la matrice polymère n_{mat} a une dépendance linéaire des indices de réfraction du cristal liquide E7 et de la matrice polymère pure en fonction de la fraction volumique de cristal liquide γ on peut écrire :

$$n_{mat} = \gamma n_{LC} + (1 - \gamma) n_p$$

où n_{LC} est l'indice de réfraction moyen du cristal liquide :



⁸ D. Benaïssa, L. Méchernène, A. Addad, U. Maschke, IREPHY, Vol 3-N2, (2009).

⁹ H Nomura, S Suzuki, Y Atarashi, Jpn. J. App. Phys., 29, 522 (1990).

¹⁰ PS Drzaic, AM Gonzales, Appl. Phys. Lett., 62, 1332 (1993).

$$n_{LC} = \sqrt{\frac{2n_o^2 + n_e^2}{3}}$$

et n_p ($n_p=1.4845$) est l'indice de réfraction de la matrice pure mesuré à la température ambiante, en utilisant un réfractomètre de Pulfrich.

Puisque, par les expériences de DSC, la solubilité limite a été trouvée égale à 32% pour les échantillons élaborés sous EB et pour ceux élaborés sous UV de la lampe dynamique et à 36% pour ceux obtenus sous irradiation UV fournie par la lampe statique, les indices de réfraction de la matrice de polymère correspondants, incluant le cristal liquide dissous, calculés à l'aide de l'équation précédente, sont 1.5198 et 1.5242 respectivement. Ces valeurs sont introduites dans les calculs des courbes théoriques de la réponse électro-optique de ces matériaux.

III.2 Comportement électro-optique

Les figures 65, 66 et 67 montrent le comportement de la réponse électro-optique des trois séries d'échantillons PDLC, élaborés respectivement sous, EB, UV de la lampe dynamique et UV de la lampe statique, en fonction du voltage appliqué et pour différentes épaisseurs du film. Ces figures montrent clairement que la transmission optique, pour tous les échantillons, augmente en fonction du voltage appliqué, à partir d'une valeur seuil, jusqu'à une valeur de saturation où un plateau horizontal est atteint.

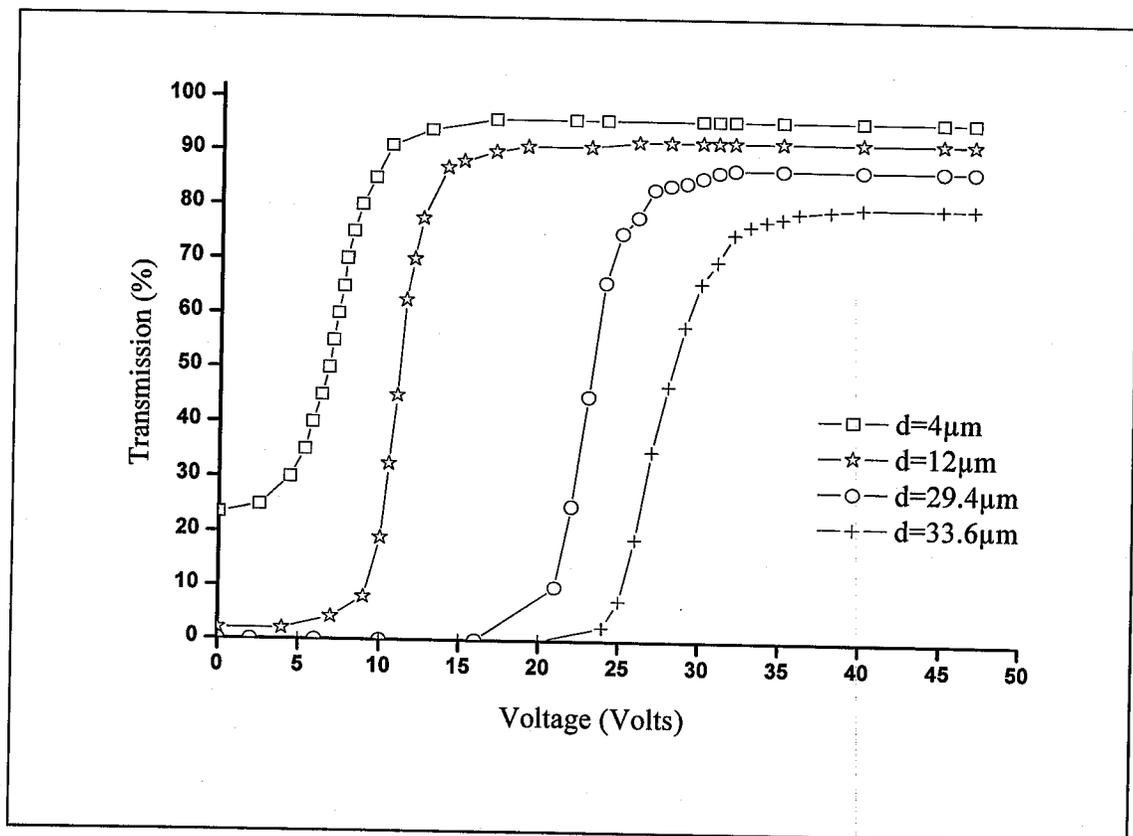


Figure 65 : Réponse électro-optique d'échantillons PDLC, de différentes épaisseurs, élaborés sous bombardement électronique EB

Si on augmente davantage ce voltage, aucun changement significatif de la transmission n'est observé. On observe par ailleurs que le passage de l'état opaque à l'état transparent se produit sur un domaine de voltage relativement réduit en ce qui concerne les films élaborés sous EB (figure 65), les voltages de seuil et de saturation sont très proches. Par contre, pour les échantillons élaborés sous UV (figure 66 et 67), la commutation optique de ces films se fait sur un domaine de voltage relativement large ; les valeurs des voltages seuil et saturation sont éloignées. Ces caractéristiques spécifiques s'expliquent, certainement, par le fait que, dans le cas des échantillons PDLC élaborés sous UV, les domaines de cristal liquide inclus dans la matrice polymère, présentent une polydispersité, en taille et en forme, relativement importante par rapport aux échantillons élaborés sous EB; Ces conclusions sont bien

confirmées par les observations des photographies des morphologies de ces systèmes, faites par microscopie électronique¹¹.

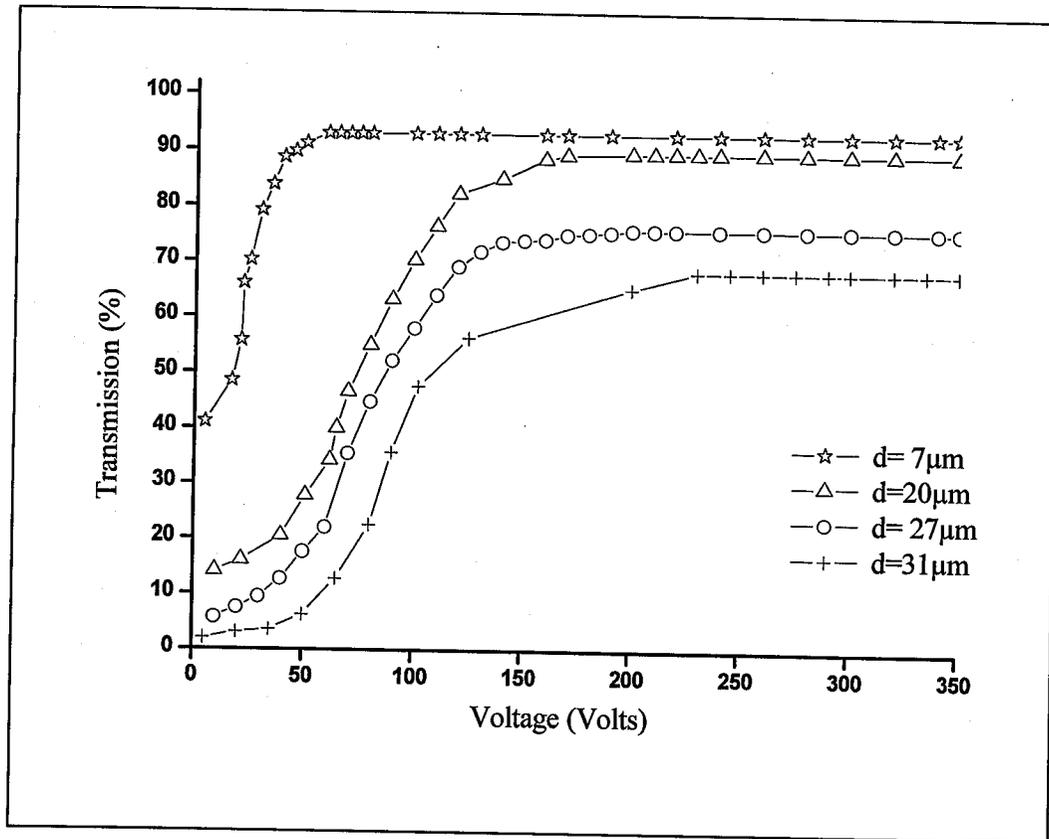


Figure 66: Réponse électro-optique d'échantillons PDLC, de différentes épaisseurs, élaborés sous bombardement UV fournit par la lampe dynamique MC4-300.

¹¹ CV Rajaram, SD Hudson, LC Chien, Chemistry of Materials, 8, 245I (1996).

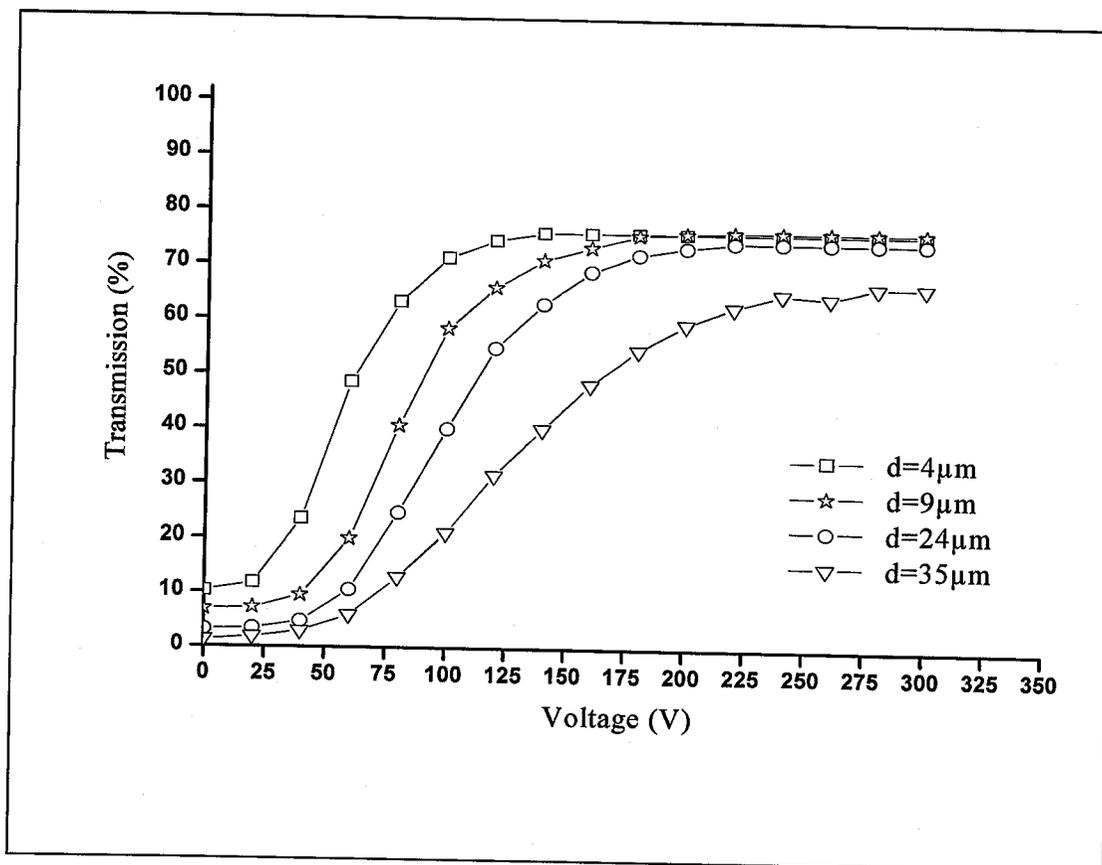


Figure 67: Réponse électro-optique d'échantillons PDLC, de différentes épaisseurs, élaborés sous bombardement UV fournit par la lampe statique TL08.

On peut aussi observer qu'une augmentation de l'épaisseur du film se traduit par une diminution de la valeur de la transmission dans l'état off (T_{off}). Par ailleurs les films épais nécessitent des voltages élevés pour commuter mais la forme et l'allure générale des courbes, traduisant la variation de la transmission en fonction du voltage, restent inchangées, indépendantes de cette épaisseur. Notons enfin que les voltages de seuil et de saturation augmentent avec l'épaisseur pour tous les échantillons.

III.3 Résultats théoriques

III.3.I Introduction

Le calcul de la transmission optique I d'un film PDLC en fonction du voltage se fait à l'aide de l'équation 55, en utilisant les deux approches théoriques RGA et ADA décrits dans le chapitre précédent:

$$I = I_0 e^{-\gamma d} \quad \text{avec} \quad \gamma = \rho \sigma$$

I_0 est l'intensité de la lumière incidente, ρ est la densité, en nombre, des gouttelettes dans le film PDLC et σ est la section efficace totale de diffusion.

Dans l'approximation de la RGA, deux valeurs de la transmission peuvent être calculées, selon que l'on considère la section efficace totale de diffusion, σ^{RGA_1} donnée par l'équation 90, obtenue en se limitant au premier ordre la distribution de l'orientation des gouttelettes et, σ^{RGA_2} donnée par l'équation 89, obtenue en considérant les deux premiers ordres de cette distribution.

Dans l'approximation de l'ADA, une seule expression de I est utilisée où la section efficace totale de diffusion σ^{ADA} est donnée par l'équation 127.

En résumé, pour un voltage appliqué et une épaisseur du film donnés, trois valeurs de la transmission peuvent être calculées :

$$I^{RGA_1} = I_0 e^{-\rho \sigma^{RGA_1} d}$$

en utilisant la RGA au premier ordre

$$I^{RGA_2} = I_0 e^{-\rho \sigma^{RGA_2} d}$$

en utilisant la RGA aux deux premiers ordres

$$I^{ADA} = I_0 e^{-\rho \sigma^{ADA} d}$$

en utilisant l'ADA



Les réponses électrooptiques calculées, en utilisant des deux approches théoriques RGA et ADA, sont montrées sur les figures 68 à 70 traduisant les variations de la transmission optique en fonction du voltage appliqué au film. Quelques paramètres importants, qui contrôlent de façon cruciale la réponse électro-optique, sont considérés. En soustrayant la quantité de cristal liquide qui reste dissoute dans la matrice de polymère, on déduit la concentration en poids, C_w , du cristal liquide réellement confiné à l'intérieur les gouttelettes :

- Concernant les échantillons élaborés sous EB et ceux élaborés sous rayonnement UV fourni par la lampe dynamique, ce pourcentage est de $(100-32)70\% = 47.6\%$.
- Pour les échantillons préparés sous le rayonnement UV de la lampe statique, il est de $(100-36)70\% = 44.8\%$. La densité en nombre, ρ , des gouttelettes de cristal liquide dispersées dans la matrice polymère est déterminée par la taille moyenne et la concentration volumique, C_v , des gouttelettes. Pour une structure mono disperse de gouttelettes, $\rho = C_v / V_d$ où V_d est le volume d'une gouttelette ($V_d = \frac{4}{3}\pi a^3$), a étant le rayon moyen de la gouttelette. Les valeurs des densités du cristal liquide et de la matrice de polymère étant pratiquement les mêmes, on peut estimer la densité en nombre des gouttelettes par la concentration en poids c'est à dire $\rho = \frac{C_w}{V_d}$. Ainsi pour les échantillons élaborés sous bombardement électronique ou pour ceux élaborés sous rayonnement UV délivré par la lampe dynamique, cette concentration vaut $\frac{0.476}{V_d}$. Pour les échantillons élaborés sous rayonnement UV fourni par la lampe statique, elle vaut $\frac{0.448}{V_d}$. A titre d'exemple, pour un film PDLC incluant des gouttelettes sphériques de rayon moyen $0.1 \mu\text{m}$, cette densité est de l'ordre d'une centaine de gouttelettes par μm^3 . Le paramètre d'ordre de gouttelette, S_d , pour une gouttelette bipolaire est $S_d = 0.75$. On suppose par ailleurs que le facteur de dépolarisation g n'est pas trop important ici et par conséquent une valeur de $g = 0.85$ est utilisée en accord avec la littérature. La constante diélectrique de la matrice de polymère, déterminée expérimentalement¹², vaut $\epsilon_p = 4.75 \epsilon_0$.

L'étude de la réponse électro-optique de ces matériaux hétérogènes complexes peut s'avérer quelque peu difficile car certains paramètres décrivant la structure de ces matériaux, en particulier l'excentricité ξ , le rayon de courbure effectif moyen R_{eff} , le paramètre d'ordre de

¹² R. Douali, *Thèse de l'Université du Littoral-Côte d'Opale*, n°2000-04 (2000).

gouttelette S_d , et le facteur de dépolarisation g ne sont pas bien connus expérimentalement. Les courbes théoriques sont obtenues en prenant une valeur de 2 pour le coefficient de courbure C .

III.3.2 Effet de la taille des gouttelettes

L'effet de la taille des gouttelettes^{13, 14} du film PDLC sur la réponse électrooptique est illustré sur les figures 68, 69 et 70 qui montrent les courbes traduisant les variations de la transmission en fonction du voltage appliqué dans les trois approximations ADA, RGA¹ d'ordre 1 et RGA² d'ordre 2 respectivement, pour différents diamètres de gouttelettes. L'épaisseur du film ainsi que le volume total occupé par des gouttelettes de cristal liquide, contenues dans l'échantillon, sont maintenus constants.

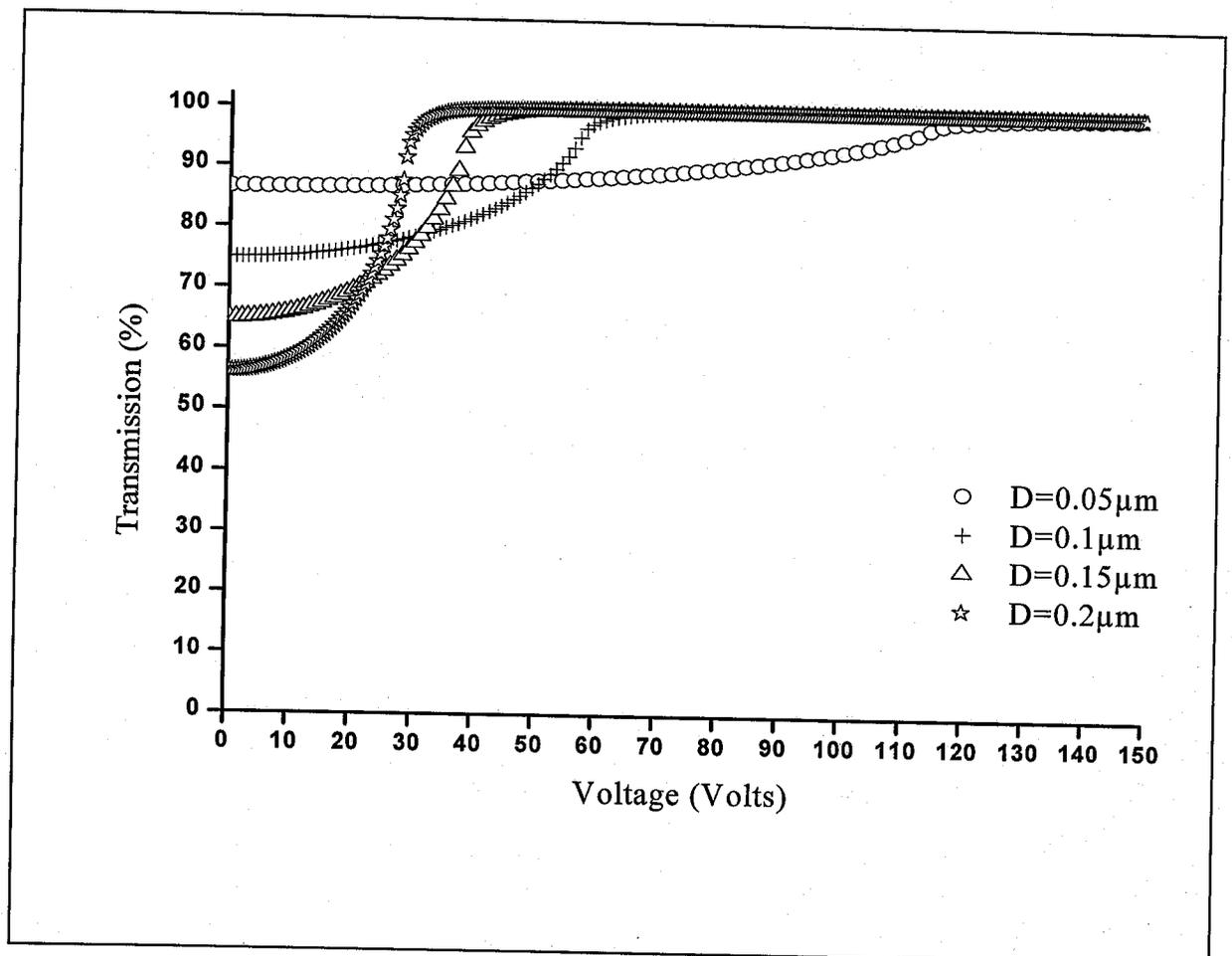


Figure 68: Variation de la transmission théorique en fonction du voltage, pour différentes tailles de gouttelette, calculée dans l'approximation de l'ADA; l'épaisseur du film est $d=15\mu\text{m}$ et le coefficient de courbure est $C=2$.

Nous observons en premier que dans les trois approches utilisées, la transmission dans l'état off, en absence de champ appliqué, décroît quand la taille des gouttelettes augmente. Cet effet qui apparaît de façon plus significative dans le cas de l'ADA s'explique certainement par le fait que la différence entre la taille des gouttelettes et la longueur d'onde de la lumière laser incidente ($\lambda=632,8\text{nm}$) augmente quand la taille diminue ; le film devient transparent pour des gouttelettes possédant des tailles de dimensions beaucoup plus petites que la longueur d'onde. Le film commence à devenir opaque quand la taille des gouttelettes s'approche de la longueur d'onde de la lumière incidente.

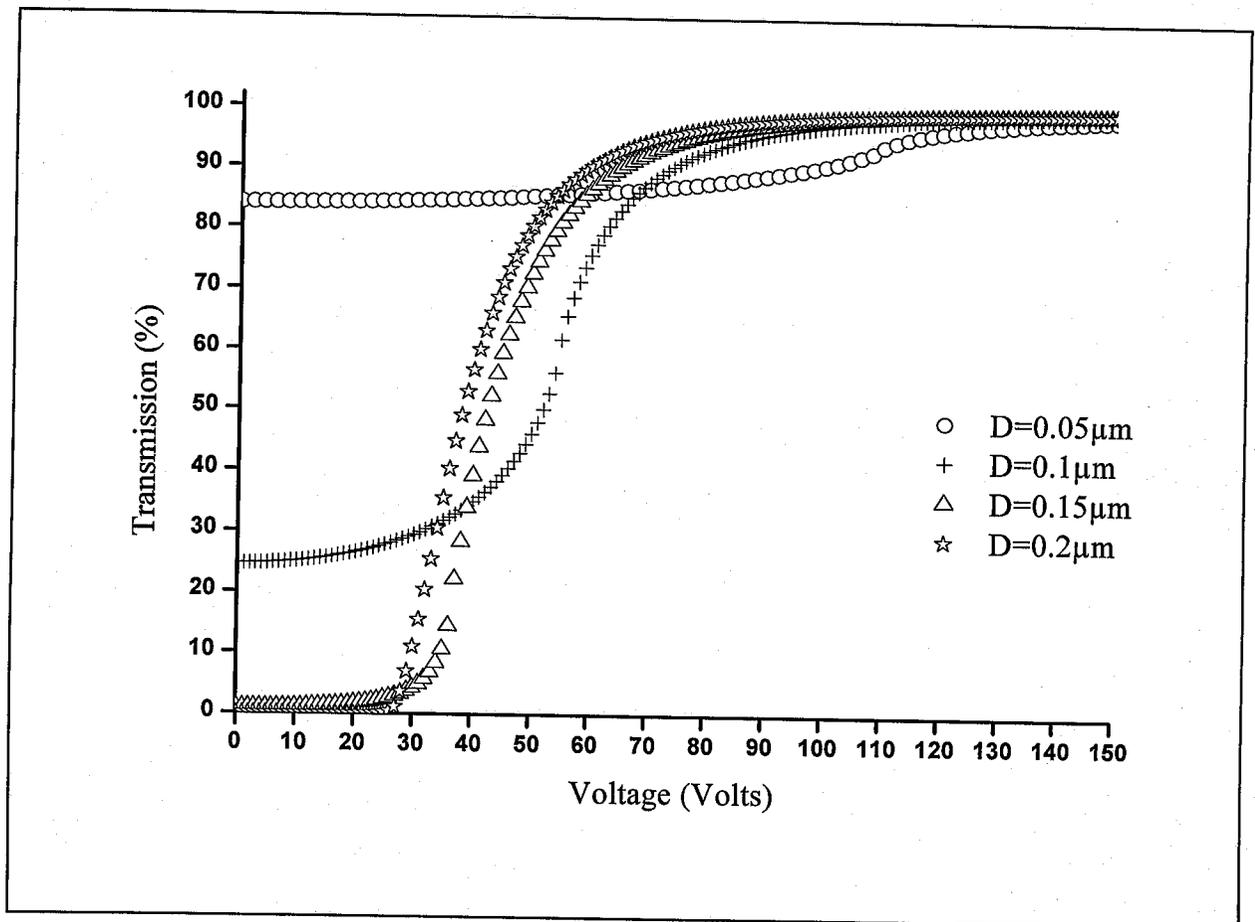


Figure 69: Variation de la transmission théorique en fonction du voltage, pour différentes tailles de gouttelette, calculée dans l'approximation de la RGA¹; l'épaisseur du film est $d=15\mu\text{m}$ et le coefficient de courbure est $C=2$.

On observe par ailleurs que les voltages de seuil et de saturation dépendent grandement de la taille des gouttelettes : les courbes correspondant à des films contenant des gouttelettes de

petites tailles ($d=0.05\mu\text{m}$) montrent que la transmission augmente lentement en fonction du voltage alors que celles correspondant aux grandes tailles ($d=0.20\mu\text{m}$) laissent voir une variation de la transmission relativement rapide. Ceci s'explique par le fait que le rapport surface/volume d'une gouttelette décroît quand le diamètre de cette dernière augmente, ce qui entraîne des valeurs des voltages à 10% de transmission (V_{10}) et à 90% de transmission (V_{90}) relativement basses et par conséquent leur différence est faible comparée à celle obtenue pour les petites tailles¹⁵.

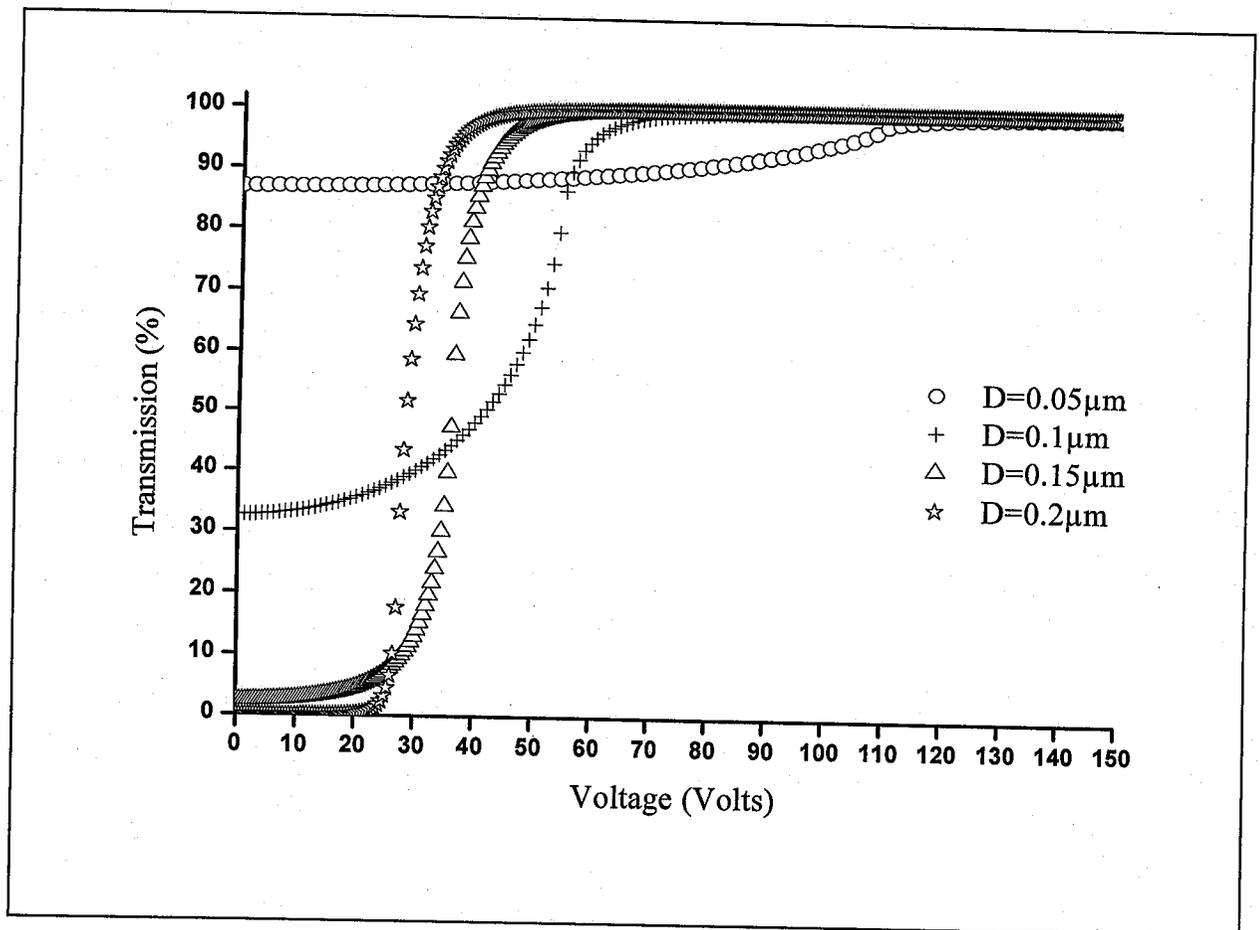


Figure 70: Variation de la transmission théorique en fonction du voltage, pour différentes tailles de gouttelette, calculée dans l'approximation de la RGA²; épaisseur du film est $d=15\mu\text{m}$ et le coefficient de courbure est $C=2$.

Cet effet, qui se montre plus important dans le cas de gouttelettes de petites tailles, apparaît plus prononcé dans le cas des courbes calculées dans les approches de l'ADA (figure 68) et de la RGA² développée à l'ordre 2 (figure 70). Les différences entre ces différentes approches,

¹⁵ YJ Liu, XW Sun, HT Dai, JH Liu, KS Xu, *Optical Materials*, 27, 1451 (2005).

ADA, RGA¹ et RGA² sont montrés sur la figure 71 où on observe que les courbes théoriques calculées dans ces approximations sont très proches pour les petites tailles ($d=0.05 \mu\text{m}$).

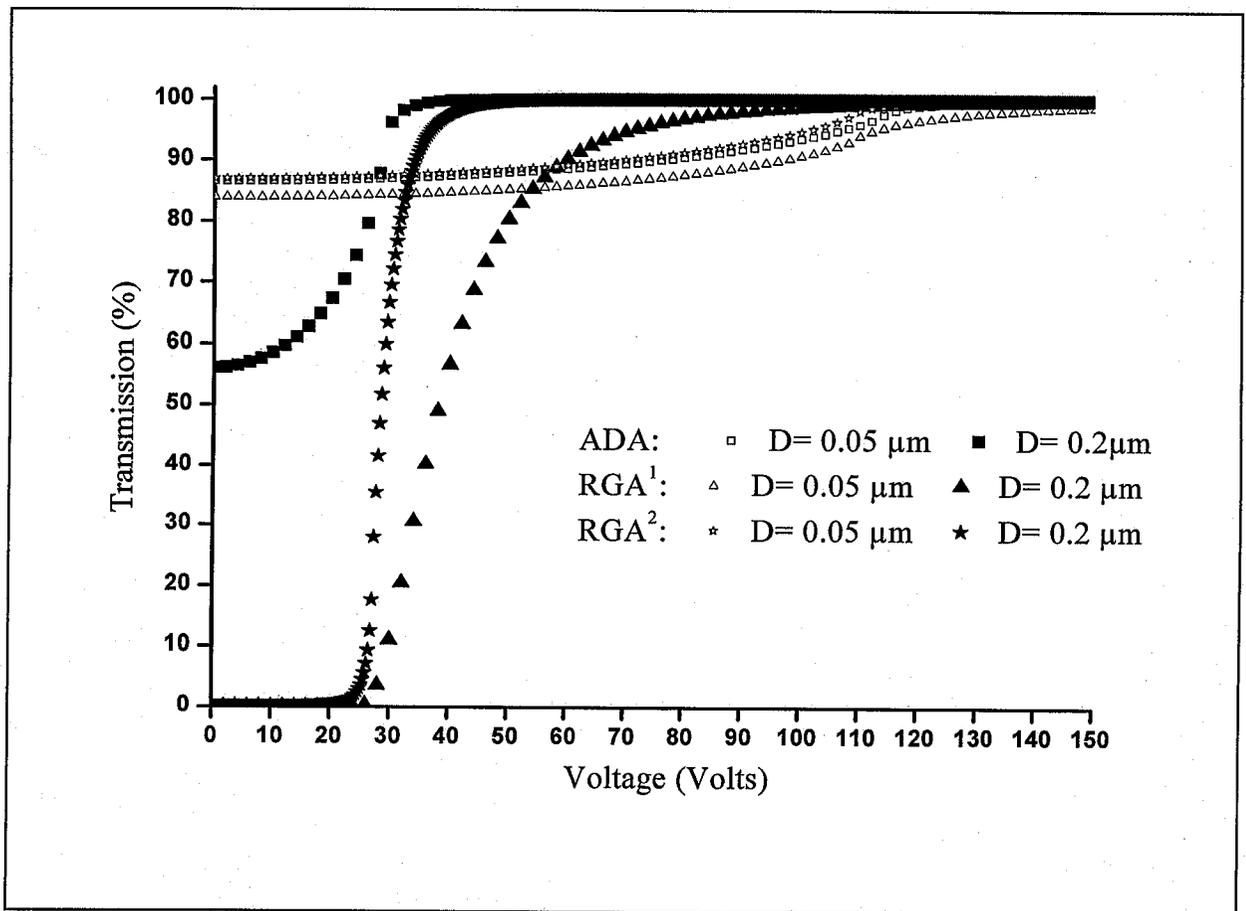


Figure 71: Variation de la transmission théorique en fonction du voltage, pour deux tailles de gouttelette ($D=0.05\mu\text{m}$ et $0.2\mu\text{m}$), calculée dans les approches ADA, RGA¹ et RGA²; l'épaisseur du film est $d=15\mu\text{m}$ et le coefficient de courbure est $C=2$.

Les différences entre ces courbes deviennent plus importantes quand la taille augmente : Les transmissions à l'état off (T_{off}) sont plus élevées dans le cas de l'ADA et sont relativement proches dans les deux autres approches RGA¹ et RGA². Ceci n'est pas surprenant puisque RGA² ne diffère de RGA¹ que par un terme de développement d'ordre 2. On observe aussi que les courbes correspondant aux deux approches ADA et RGA² d'ordre 2, montrés sur la figure 72, sont confondus pour les petites tailles et présentent les mêmes allures pour les tailles plus grandes. Les courbes calculées en utilisant la RGA¹ d'ordre 1 présentent des allures différentes: la transmission augmente relativement lentement en fonction du

voltage comparée aux autres approches. En fait la différence entre les courbes calculées dans les deux approches RGA¹ et RGA² se trouve essentiellement dans la région qui précède le plateau de saturation; le voltage de saturation est notamment plus important.

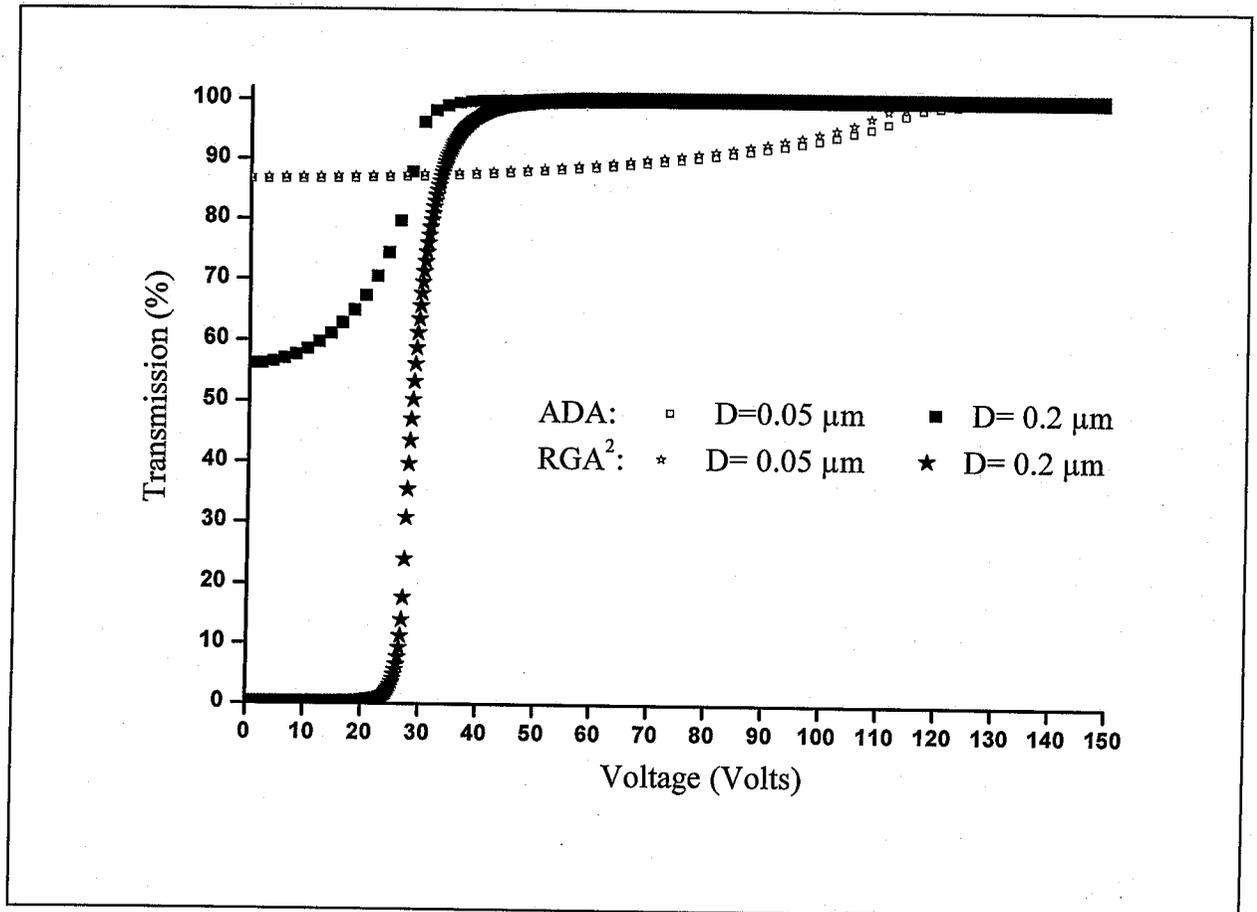


Figure 72: Variation de la transmission théorique en fonction du voltage, pour deux tailles de gouttelette ($D=0.05\mu\text{m}$ et $0.2\mu\text{m}$), calculée dans les approches ADA et RGA²; l'épaisseur du film est $d=15\mu\text{m}$ et le coefficient de courbure est $C=2$.

Toutes ces figures montrent qu'une valeur de transmission de 100% est atteinte pour l'ensemble des courbes calculées dans ces trois approches théoriques. Cette valeur maximale de la transmission dans l'état on; calculée dans l'ADA atteste que la condition d'égalité de l'indice de réfraction de la matrice de polymère et l'indice de réfraction ordinaire du cristal liquide est remplie. En effet la valeur de la section efficace de diffusion totale σ_s^{ADA} établie dans le chapitre précédent et donnée par la formule suivante:

$$\sigma^{ADA} = \frac{1}{2} \sigma_0 \cdot (kD)^2 \left(\frac{\Delta n}{n_p} \right)^2 \left\{ \frac{4P_{4s}}{35} + \frac{2S_s}{3} \left(\frac{\delta_n}{\Delta n} - \frac{4}{7} \right) + 2 \left(\frac{\delta_n}{\Delta n} \right)^2 - \frac{2}{3} \frac{\delta_n}{\Delta n} + \frac{4}{15} \right\}$$

est essentiellement contrôlée par le terme $\delta_n = n_p - n_o$ où n_p et n_o sont l'indice de réfraction du polymère et l'indice de réfraction ordinaire du cristal liquide. σ^{ADA} est minimale, donc la transmission est maximale, quand cette différence d'indices est nulle. A la saturation, toutes les molécules contenues à l'intérieur de l'ensemble des gouttelettes du film PDLC, sont orientées suivant la direction du champ appliqué ; les paramètres d'ordre S_s et P_{4s} sont par conséquent égaux à 1 et en utilisant l'équation précédente on voit que σ^{ADA} s'annule quand δ_n est nulle.

La section efficace de diffusion totale σ^{RGA} calculée dans l'approximation de la RGA est exprimée, dans le chapitre précédent, par la formule :

$$\sigma^{RGA}_1 = \sigma_0 \frac{(kD)^4}{108} \left\{ (\chi - \mu S_d)^2 + \mu S_d (2\chi + \mu S_d)(1 - S_s) \right\}$$

en utilisant un développement à l'ordre 1, ou par la formule :

$$\sigma^{RGA}_2 = \sigma_0 \frac{(kD)^4}{108} \left\{ \chi^2 + \frac{7}{5} \mu^2 S_d^2 - 2\mu S_d \left(\chi + \frac{5}{7} \mu S_d \right) S_s + \frac{36}{35} \mu^2 S_d^2 P_{4s} \right\}$$

en utilisant un développement à l'ordre 2

Les équations précédentes montrent que la valeur de cette section de diffusion dans l'approximation de la RGA est particulièrement contrôlée par le terme $\chi - \mu S_d$ où χ et μ sont données par les équations (92) et S_d est le paramètre d'ordre de gouttelette. A la saturation, comme on l'a expliqué dans le cas de l'ADA, S_s et P_{4s} prennent la valeur maximale de 1 et les deux expressions précédentes de σ^{RGA} prennent une forme simple :

$$\sigma_{RGA} = \sigma_0 \frac{(kD)^4}{108} \left\{ (\chi - \mu S_d)^2 \right\}$$

où l'on voit que la transmission atteint la valeur maximale de 100% quand $\chi = \mu S_d$ c'est à dire quand une certaine condition est satisfaite entre les constantes diélectriques parallèle et perpendiculaire du cristal liquide et celle du polymère.

III.3.3 Effet de la variation de l'indice de réfraction et de la constante diélectrique du polymère

L'effet de la variation de la différence des indices de réfraction sur la réponse électro-optique, calculée dans l'approche de l'ADA pour une épaisseur $d=10\mu\text{m}$, un diamètre de gouttelette $D=0.2\mu\text{m}$ et un coefficient de courbure $C=2$, est clairement illustré sur la figure 73 qui traduit les variations de la transmission en fonction du voltage appliqué pour trois situations :

- $\delta_n = 0$ ($n_p = n_o$), σ^{ADA} décroît de façon monotone en fonction des paramètres d'ordre et s'annule quand toutes les gouttelettes sont complètement alignées suivant le champ externe appliqué. La transmission augmente donc de façon monotone jusqu'à la valeur maximale.
- $\delta_n < 0$ ($n_p < n_o$), σ^{ADA} reste une fonction décroissante des paramètres d'ordre mais ne s'annule pas quand toutes les gouttelettes sont orientées. La transmission n'est donc pas maximale à la saturation.
- $\delta_n > 0$ ($n_p > n_o$), σ^{ADA} s'annule pour une valeur du paramètre d'ordre S_s inférieure à 1 et ne s'annule pas quand toutes les gouttelettes sont orientées.

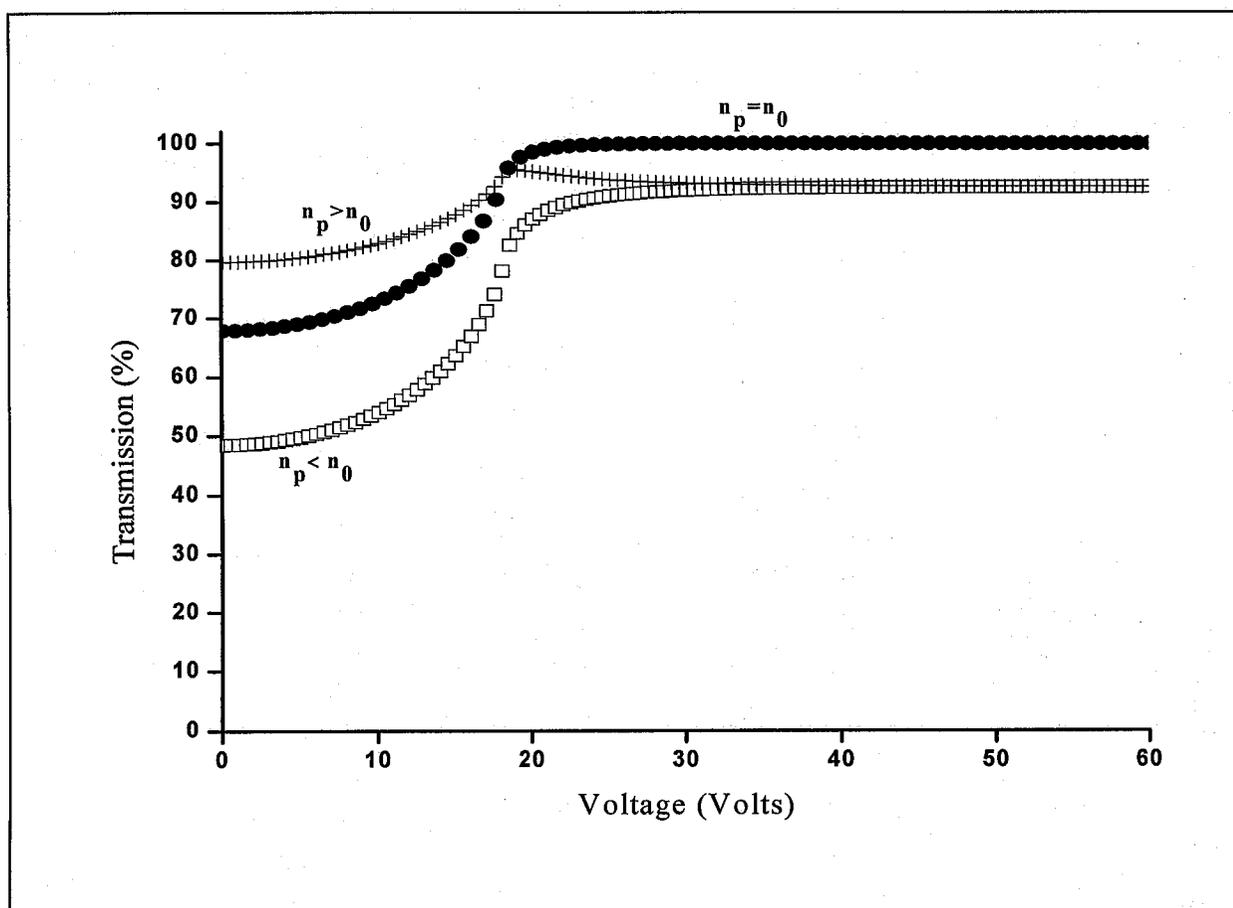


Figure 73: Variation de la transmission théorique en fonction du voltage, pour différents indices de réfraction du polymère, calculée dans l'approche ADA ; la taille de la gouttelette est $D=0.2\mu\text{m}$; l'épaisseur du film est $d=10\mu\text{m}$ et le coefficient de courbure est $C=2$.

La courbe représentant la transmission montre donc, comme on l'observe sur la figure 73, un maximum avant d'atteindre le plateau de saturation où la transmission est moins importante.

L'effet de la variation de la constante diélectrique ϵ_p du polymère par rapport à la valeur ϵ_{p0} pour laquelle la transmission à la saturation est de 100%, est illustré sur les figures 74 et 75 qui montrent le comportement de la réponse électro-optique dans les approximations RGA¹ et RGA² respectivement.

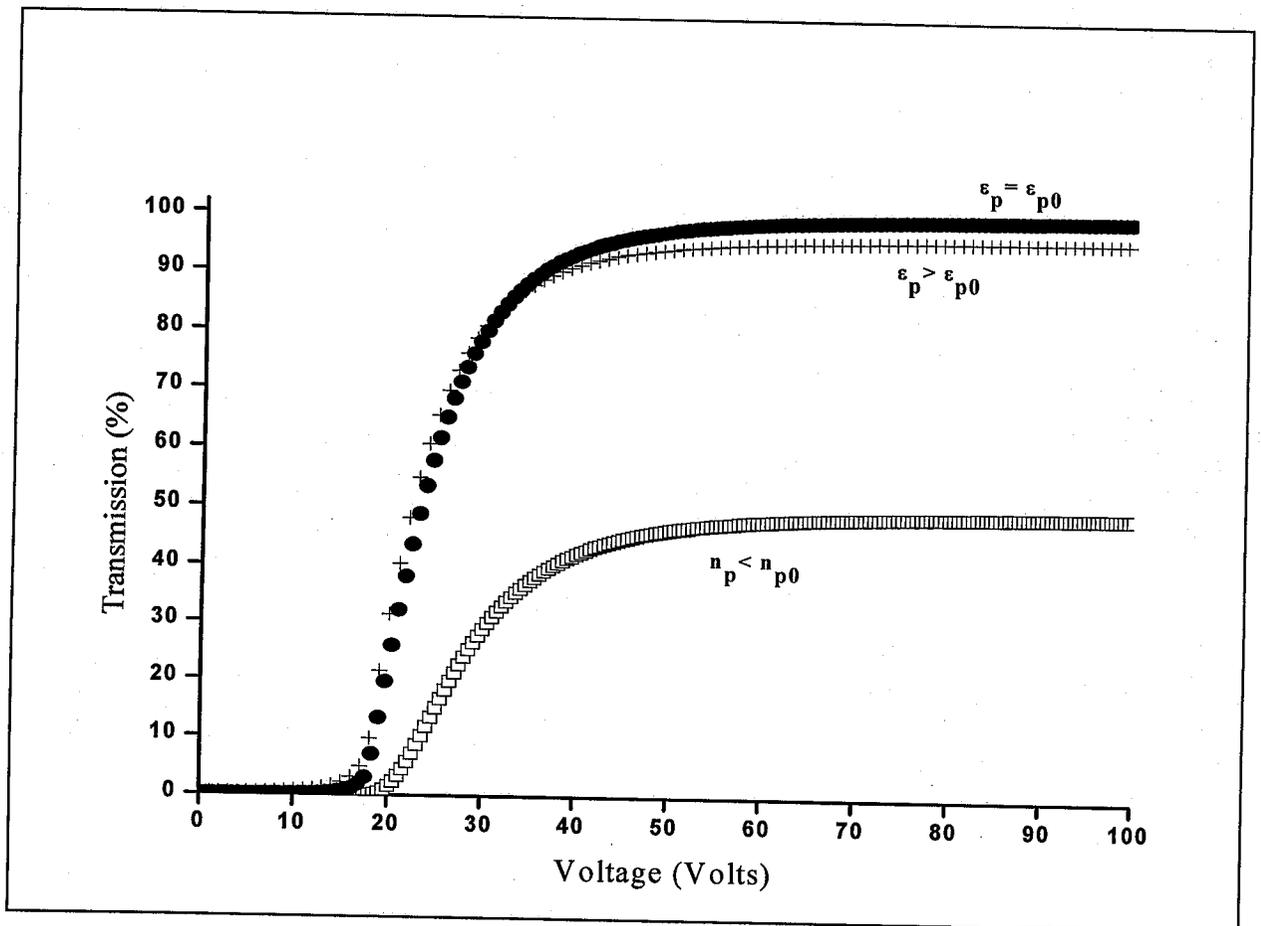


Figure 74: Variation de la transmission théorique en fonction du voltage, pour différents indices de réfraction du polymère, calculée dans l'approche RGA¹ ; la taille de la gouttelette est $D=0.2\mu\text{m}$; l'épaisseur du film est $d=10\mu\text{m}$ et le coefficient de courbure est $C=2$.

Les mêmes observations et conclusions, énoncées précédemment dans le cas de l'ADA, peuvent être faites ici pour les trois situations $\epsilon_p = \epsilon_{p0}$, $\epsilon_p < \epsilon_{p0}$, et $\epsilon_p > \epsilon_{p0}$. Notons cependant que dans le cas de l'approche de la RGA¹, la transmission ne présente pas de maximum avant que l'orientation complète des gouttelettes soit effectuée sous l'effet du champ appliqué.

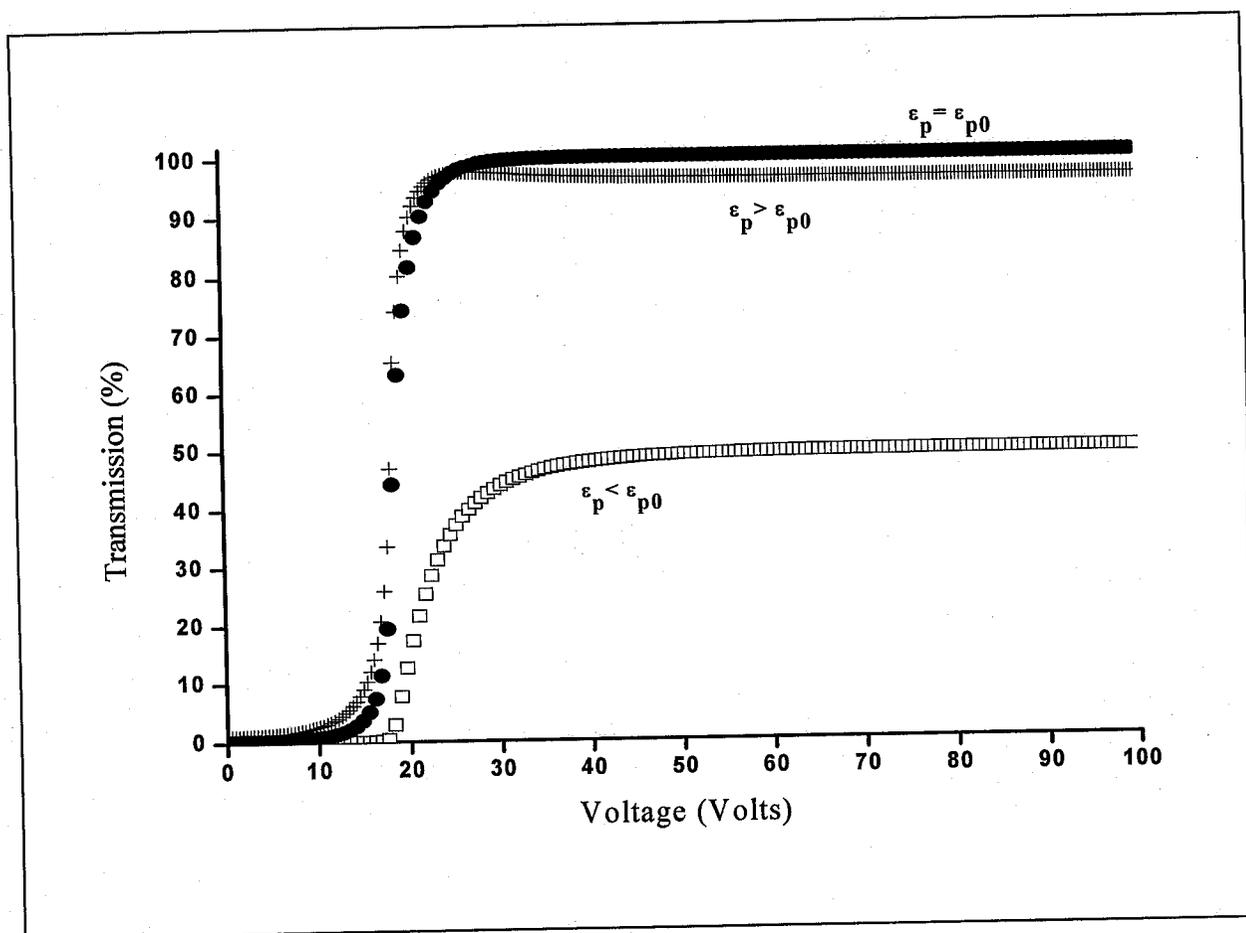


Figure 75: Variation de la transmission théorique en fonction du voltage, pour différents indices de réfraction du polymère, calculée dans l'approche RGA² ; la taille de la gouttelette est $D=0.2\mu\text{m}$; l'épaisseur du film est $d=10\mu\text{m}$ et le coefficient de courbure est $C=2$.

III.3.4 Effet du coefficient de courbure C

L'effet du coefficient de courbure C sur la réponse électro-optique est illustré sur les figures 76, 77 et 78 qui montrent les variations de la transmission en fonction du voltage pour différentes valeurs du coefficient de courbure C (0.5, 1, 1.5, 3).

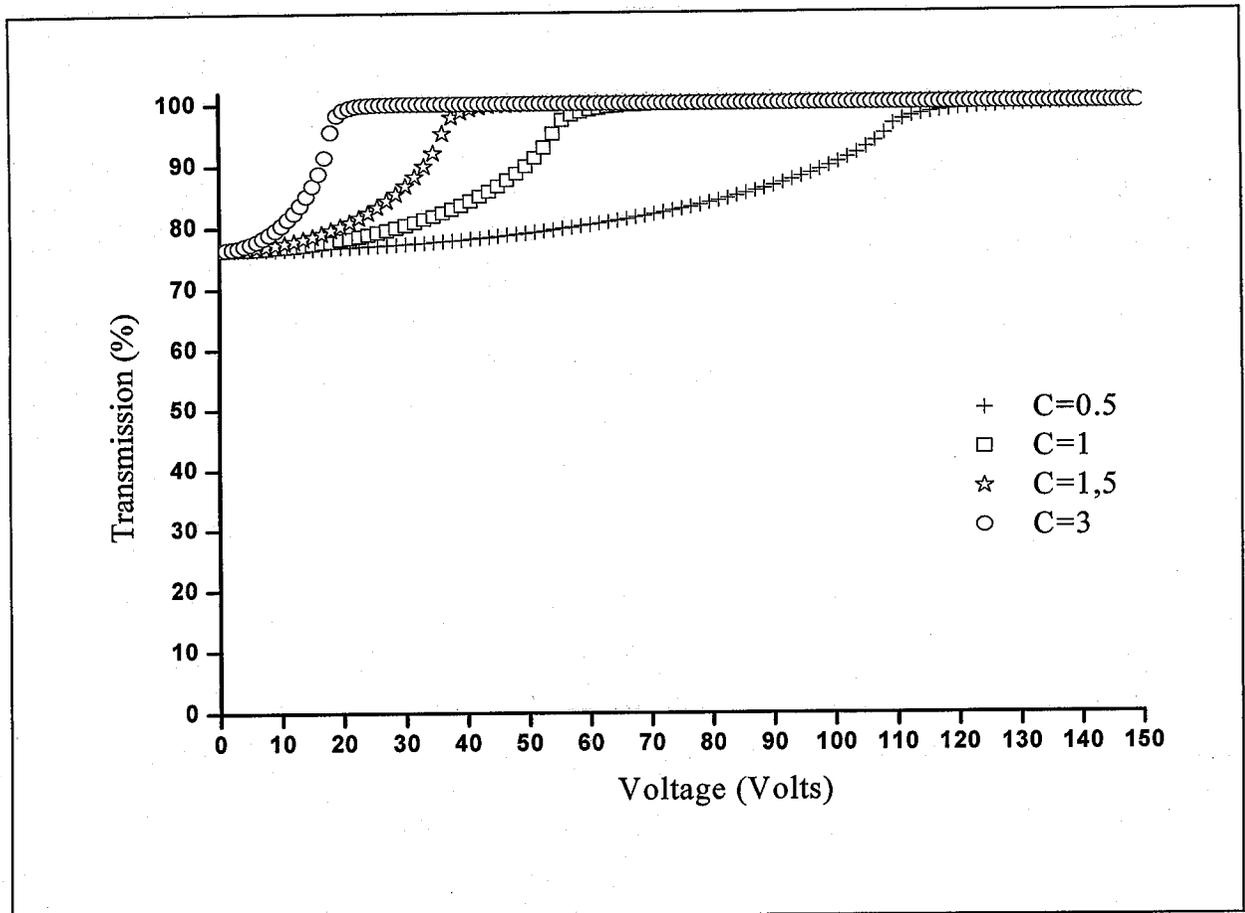


Figure 76: Variation de la transmission théorique en fonction du voltage, pour différents coefficients de courbure, calculée dans l'approche ADA; la taille de la gouttelette est $D=0.14\mu\text{m}$; l'épaisseur du film est $d=10\mu\text{m}$.

L'épaisseur du film est $d=10\mu\text{m}$ et le diamètre des gouttelettes est $D=0.14\mu\text{m}$. On observe que la transmission à l'état off reste constante indépendante de la valeur de C, ce résultat n'est pas surprenant puisque vu que la taille et la concentration des gouttelettes restent inchangées, la valeur de la transmission dans l'état non adressé ne dépend pas de ce coefficient de courbure.

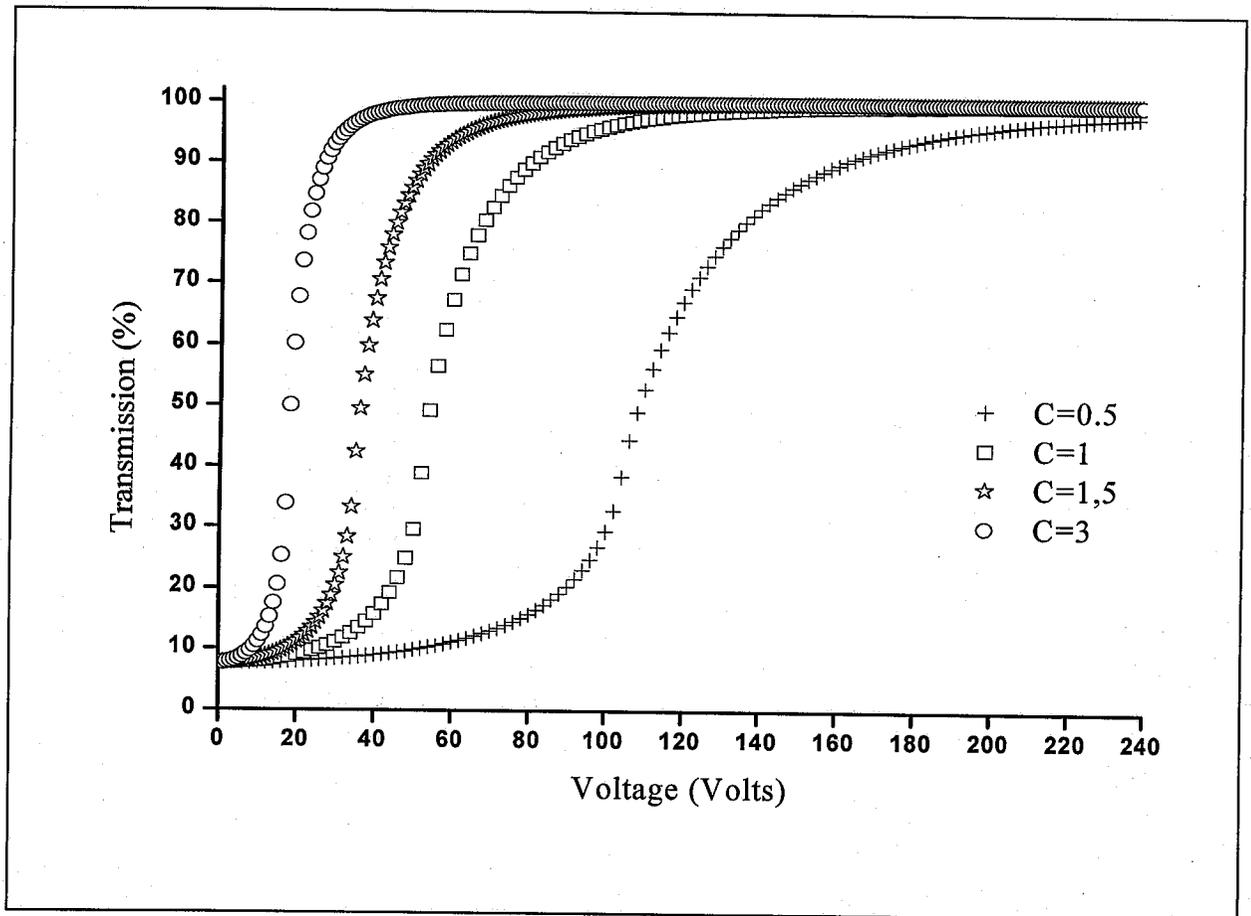


Figure 77: Variation de la transmission théorique en fonction du voltage, pour différents coefficients de courbure, calculée dans l'approche RGA¹; la taille de la gouttelette est $D=0.14\mu\text{m}$; l'épaisseur du film est $d=10\mu\text{m}$.

Par contre dans l'état adressé, la variation de la transmission en fonction du voltage devient de plus en plus lente quand le coefficient de courbure diminue; les voltages de seuil diminuent quand le coefficient de courbure augmente. Ce comportement s'explique par le fait que le coefficient de courbure, défini dans le chapitre 3 par $C = \left(\frac{2R_{\text{eff}}}{D\xi} \right)$, diminue quand l'excentricité ξ augmente. Or une gouttelette qui possède une forme ellipsoïdale de forte excentricité nécessite des voltages de commutation relativement importants.

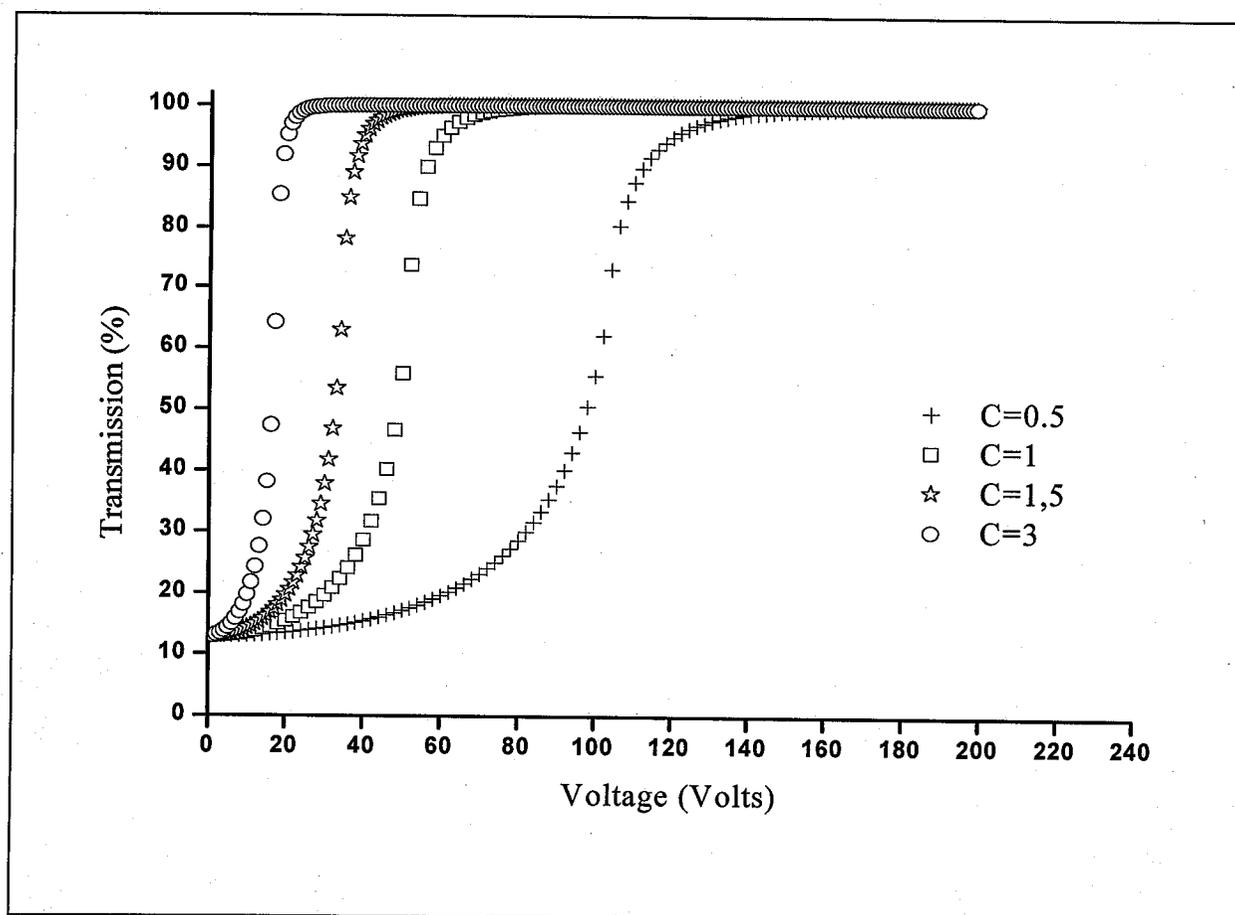


Figure 78: Variation de la transmission théorique en fonction du voltage, pour différents coefficients de courbure, calculée dans l'approche RGA²; la taille de la gouttelette est $D=0.14\mu\text{m}$; l'épaisseur du film est $d=10\mu\text{m}$.

On observe par ailleurs que l'allure des courbes de transmission ne subit pas un changement significatif quand C varie. Cet effet du coefficient de courbure est analogue à celui de la taille de la gouttelette.

III.3.5 Effet de l'épaisseur du film

L'effet de l'épaisseur sur la réponse électro-optique est traduit sur les figures 79, 80 et 81 montrant les variations de la transmission dans les 3 approches ADA, RGA¹ et RGA² à différentes épaisseurs du film. Le diamètre de la gouttelette est $D=0.15 \mu\text{m}$ et le coefficient de courbure est $C=2$.

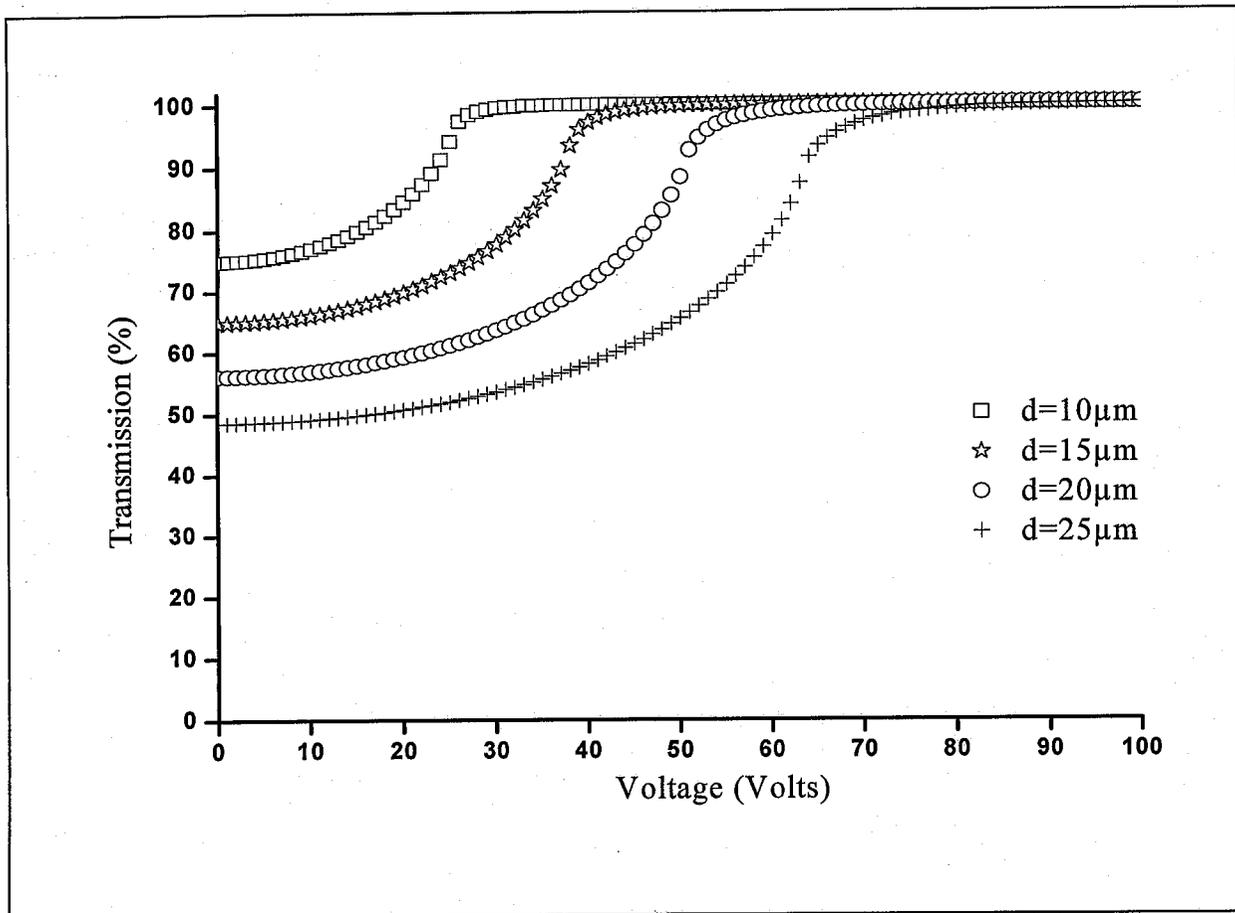


Figure 79: Variation de la transmission théorique en fonction du voltage, pour différentes épaisseurs du film, calculée dans l'approximation de l'ADA; la taille de la gouttelette est $D=0.15\mu\text{m}$ et le coefficient de courbure est $C=2$.

Nous observons que lorsque l'épaisseur du film augmente, les transmissions à l'état off, T_{OFF} , et à l'état on, T_{ON} , diminuent et les voltages de seuil et de saturation augmentent. La forme des courbes ne subit, cependant, pas de changement significatif.

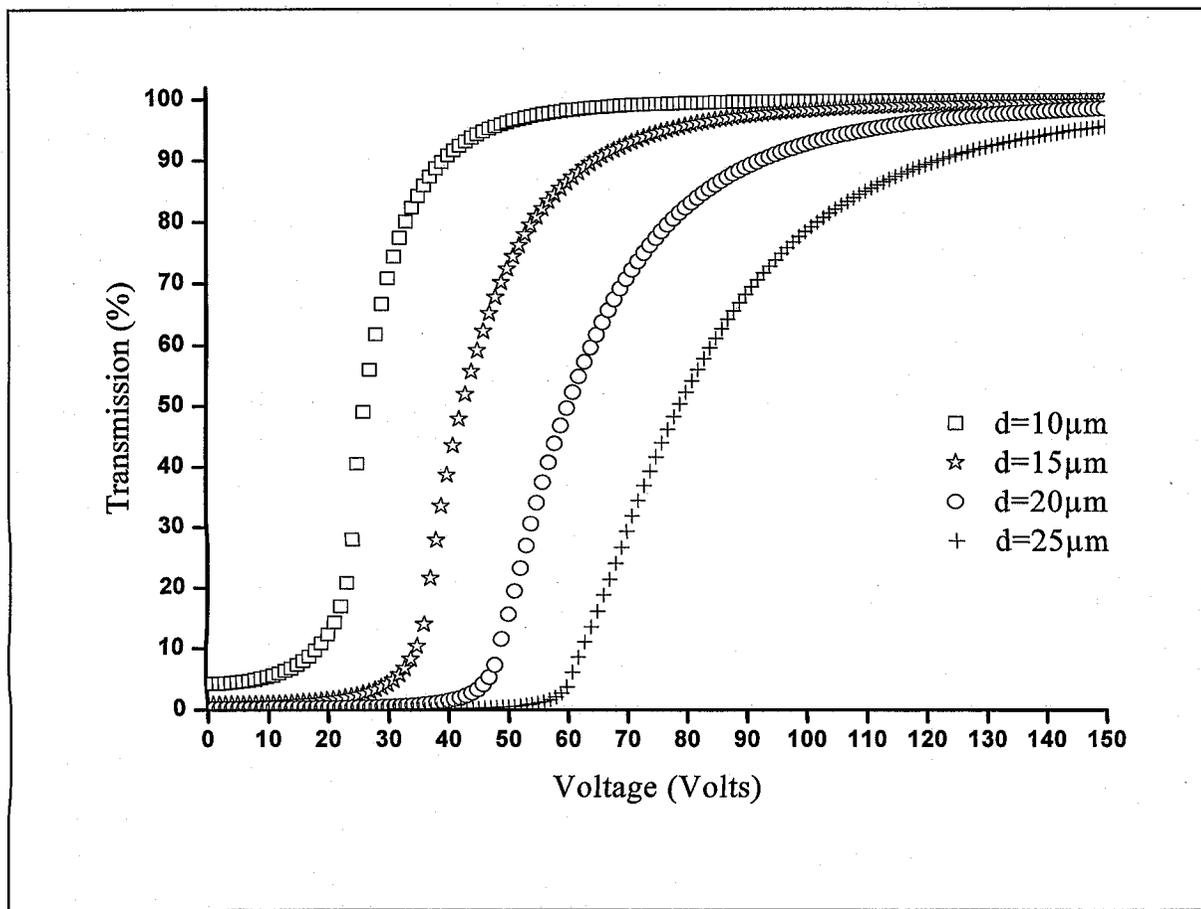


Figure 80: Variation de la transmission théorique en fonction du voltage, pour différentes épaisseurs du film, calculée dans l'approximation de l'RGAI; la taille de la gouttelette est $D= 0.15\mu\text{m}$ et le coefficient de courbure est $C= 2$.

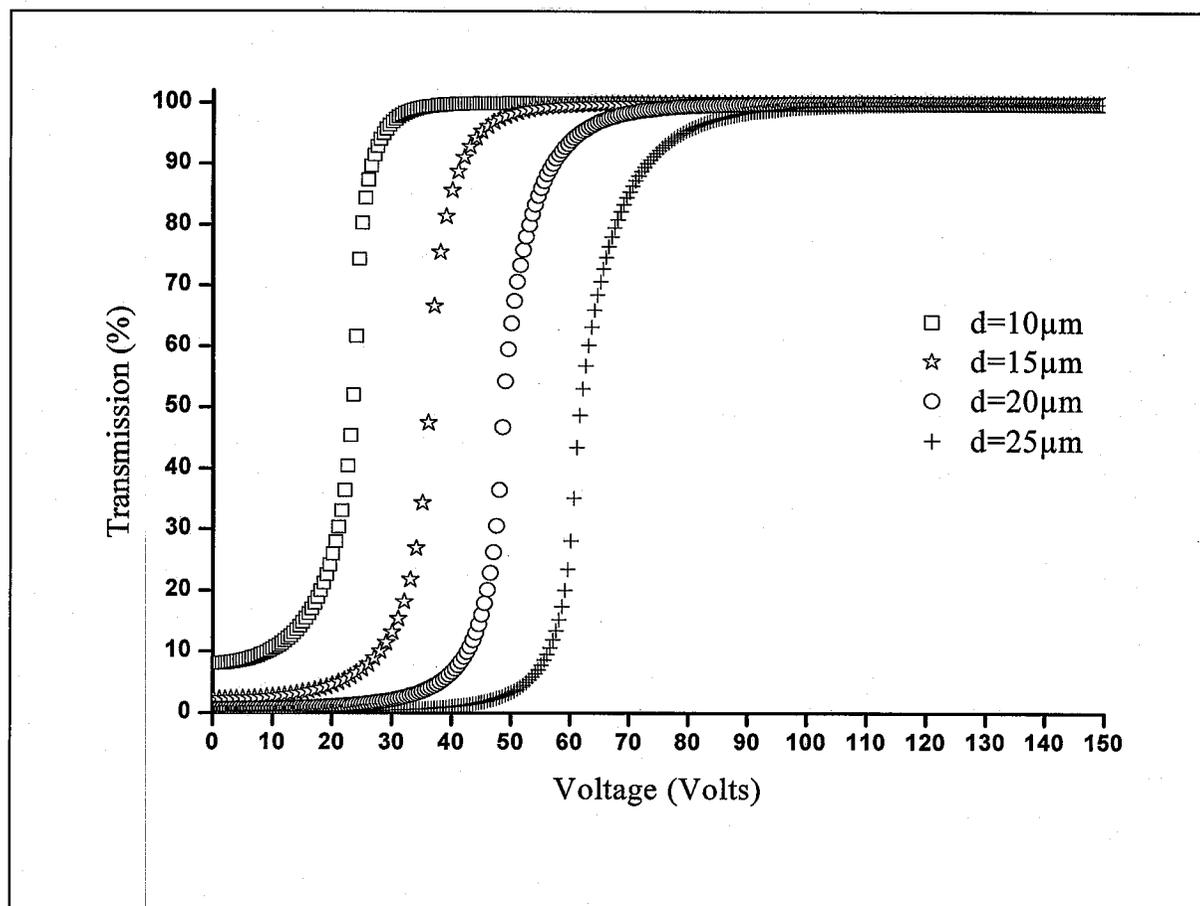


Figure 8I: Variation de la transmission théorique en fonction du voltage, pour différentes épaisseurs du film, calculée dans l'approximation de l'RG²; la taille de la gouttelette est $D=0.15\mu\text{m}$ et le coefficient de courbure est $C=2$.

III.4 Comparaison des résultats électrooptiques avec la théorie

En les comparant avec les courbes électrooptiques expérimentales obtenues pour les trois séries d'échantillons (une série élaborée sous EB et les deux autres élaborés sous UV) et représentées sur les figures 65, 66 et 67, on peut dire que les résultats théoriques mentionnés ci-dessus sont en bon accord avec l'expérience si on se limite à un point de vue qualitatif.

Il est à noter, par ailleurs, en faisant une comparaison entre les transmissions optiques expérimentales et théoriques et en se limitant uniquement à la forme des courbes, que la réponse électro-optique des échantillons élaborés sous bombardement électronique (EB) peut

être décrite de façon convenable avec le modèle utilisant le régime de l'ADA ou le régime de la RGA² développée à l'ordre 2.

En effet, dans ces deux approches, l'expérience et la théorie montrent des courbes présentant des formes semblables et des voltages de seuil et de saturation qui sont proches et relativement bas. Les échantillons élaborés sous UV, dont les courbes expérimentales de transmission présentent des voltages V_{10} et V_{90} éloignés et relativement importants, peuvent être caractérisés par le modèle de la réponse électro-optique, utilisant l'approximation de la RGA¹ à l'ordre 1, dont la courbe traduisant réponse électro-optique montre une forme et des paramètres semblables.

Remarquons que les deux approches ADA et RGA², qu'on va utiliser dans l'étude des échantillons élaborés sous EB, sont obtenus en faisant un développement (en orientation gouttelette) de l'expression générale de la section efficace totale de diffusion, aux deux premiers ordres; Ces deux approches contiennent donc les paramètres du second ordre représenté par S_s et du quatrième ordre représenté par P_{4s} . En revanche le régime de la RGA¹, développé à l'ordre 1, ne contient que le paramètre du second ordre S_s .

Les deux seuls paramètres utilisés pour le fit dans la réponse électro-optique expérimentale sont le diamètre de la gouttelette D et le coefficient de courbure C . On a imposé à ce diamètre de garder des valeurs situées entre 50 et 200 nm, conformément aux observations sur la morphologie de ces systèmes obtenues par la microscopie électronique. Tous les autres paramètres sont maintenus fixes durant les calculs à l'exception de l'épaisseur du film qui est introduite manuellement.

Par ailleurs sachant que les paramètres du champ réduit e , notamment l'excentricité de la gouttelette et le rayon de courbure effectif, ne sont pas suffisamment bien connus, l'équation théorique traduisant la transmission en fonction du voltage est choisie de façon à ce que les valeurs de la transmission à l'état « off » et à l'état « on » coïncide avec les données expérimentales. La courbe théorique sera complètement déterminée et son accord avec l'expérience s'achèvera en optimisant les paramètres D et C .

La confrontation des courbes électrooptiques expérimentales pour différentes épaisseurs avec les calculs obtenus par le modèle de la réponse électro-optique, utilisant les approches ADA, RGA¹ et RGA², sont montrées sur les figures 82, 83, 84 et 85.

- Echantillons EB

Concernant les échantillons élaborés sous bombardement électronique, nous observons, en général, un bon accord entre l'expérience et la théorie à des transmissions supérieures à 30% pour le modèle utilisant l'approche théorique de l'ADA (figure 82) et à 25% pour le modèle utilisant le modèle de la RGA² développée à l'ordre 2 (figure 83). Dans les deux approches, la taille moyenne des gouttelettes obtenue, varie entre 0.05 μm et 0.12 μm .

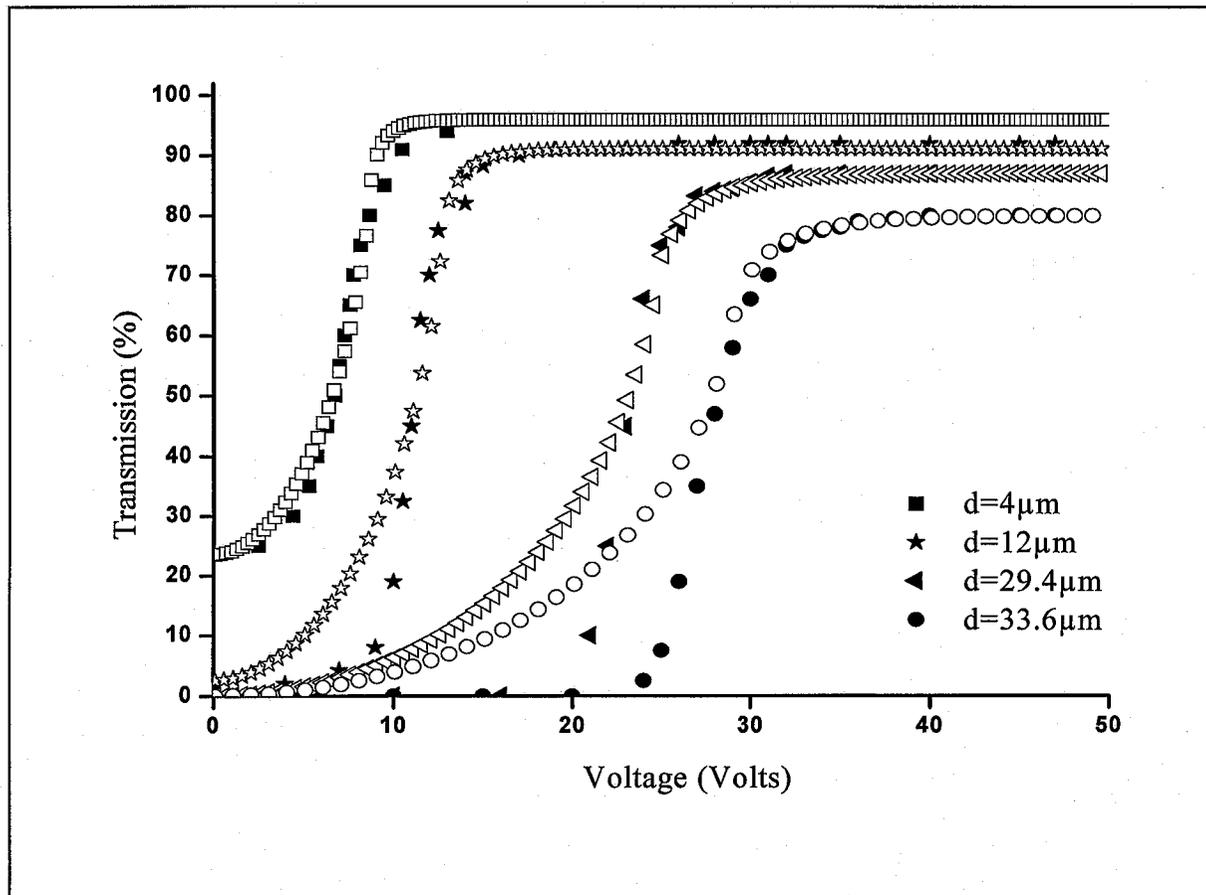


Figure 82: Variation théorique (symbole ouvert) et expérimentale (symbole fermé) de la transmission en fonction du voltage de films PDLC de différentes épaisseurs élaborés sous EB. Le modèle est basé sur l'ADA, taille de la gouttelette est $D=0.15\mu\text{m}$ et le coefficient de courbure est $C=2$.

La valeur du coefficient de courbure C qui doit être identique pour tous ces échantillons EB, préparés dans les mêmes conditions, est trouvée de l'ordre de 7 avec une variation de + 1 ou - 1. On a remarqué que la valeur de C augmente légèrement avec l'épaisseur ; cet effet semble être lié au fait que le plateau de saturation n'est pas complètement atteint aux grandes

épaisseurs. Nous observons, en particulier, que la théorie semble donner une bonne description de la réponse électro-optique pour les faibles épaisseurs ($d=4\mu\text{m}$).

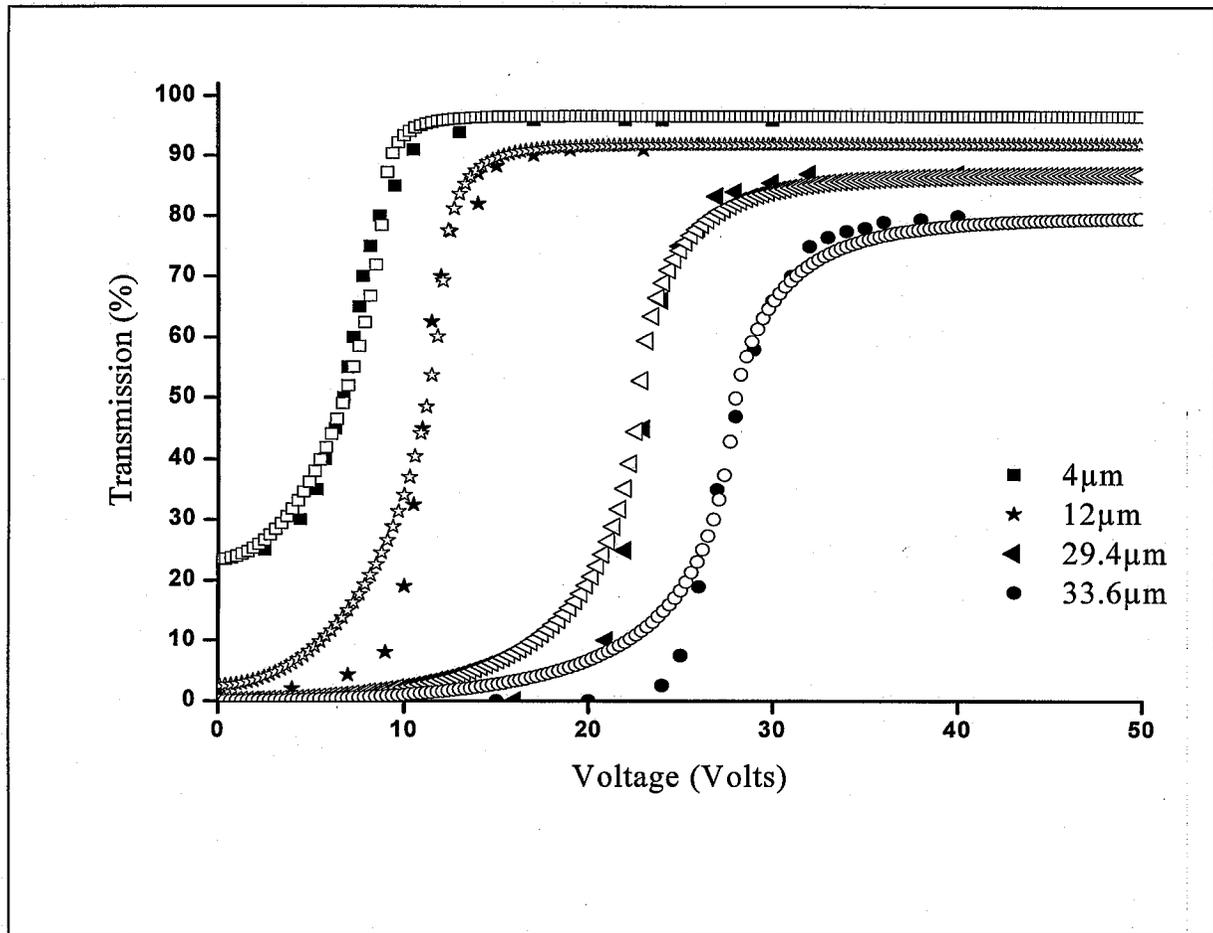


Figure 83: Variation théorique (symbole ouvert) et expérimental (symbole fermé) de la transmission en fonction du voltage de films PDLC de différentes épaisseurs élaborés sous EB. Le modèle est basé sur la RGA², taille de la gouttelette est $D=0.15\mu\text{m}$ et le coefficient de courbure est $C=2$.

Par contre pour les grandes épaisseurs, l'accord est observé essentiellement pour des voltages supérieurs aux voltages seuil. Au dessous du voltage seuil, et pour des épaisseurs relativement importantes, nous observons une transmission expérimentale qui demeure dans l'état off. Par exemple pour une épaisseur de $29.4\mu\text{m}$, ce comportement est visible sur le domaine de voltage variant de 0 à 20 V dans les deux approches.

- Echantillons UV

Pour les échantillons élaborés sous rayonnement UV fourni par la lampe statique, pour la série 1 (figure 84), et par la lampe dynamique, pour la série 2 (figure 85), l'accord observé entre les calculs théoriques basés sur l'approche de la RGA¹ (développée à l'ordre 1) et les valeurs expérimentales est aussi bon, comme dans le cas d'échantillons EB, pour des transmissions correspondant à des voltages supérieurs au voltage de seuil. Là aussi l'approche de la RGA¹ semble apporter une bonne description de ces échantillons UV pour les faibles épaisseurs ($d=4\mu\text{m}$ et $d=7\mu\text{m}$ respectivement pour les deux séries d'échantillons).

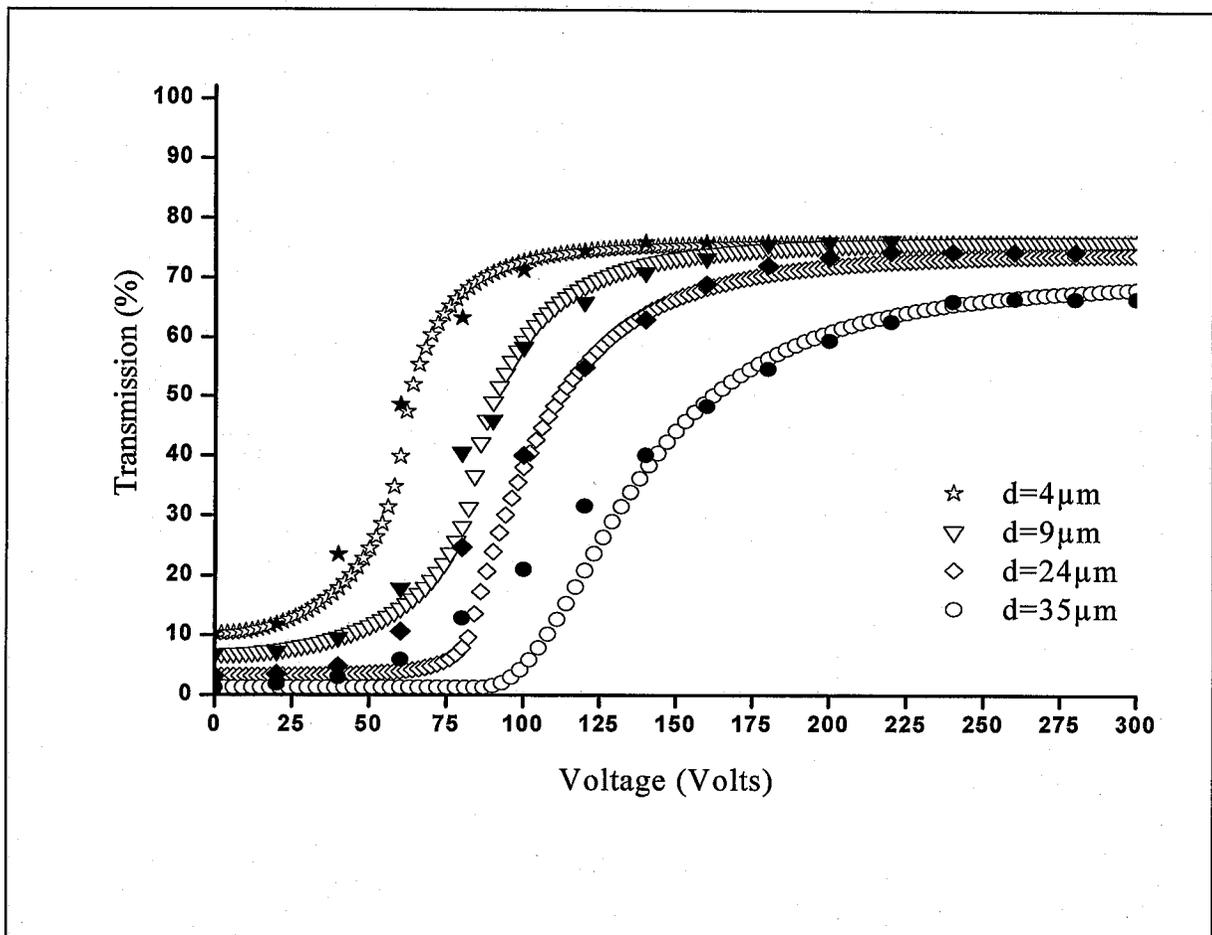


Figure 84: Variation théorique (symbole ouvert) et expérimental (symbole fermé) de la transmission en fonction du voltage de films PDLC de différentes épaisseurs élaborés sous UV statique. Le modèle est basé sur la RGA¹, la taille de la gouttelette est $D=0.15\mu\text{m}$ et le coefficient de courbure est $C=2$.

Au dessous du voltage seuil, et pour des épaisseurs relativement importantes, nous observons une transmission théorique qui demeure dans l'état off alors que pour les deux autres approches, utilisées dans la modélisation des échantillons EB, c'était plutôt la transmission expérimentale qui gardait la valeur T_{off} au dessous du voltage seuil.

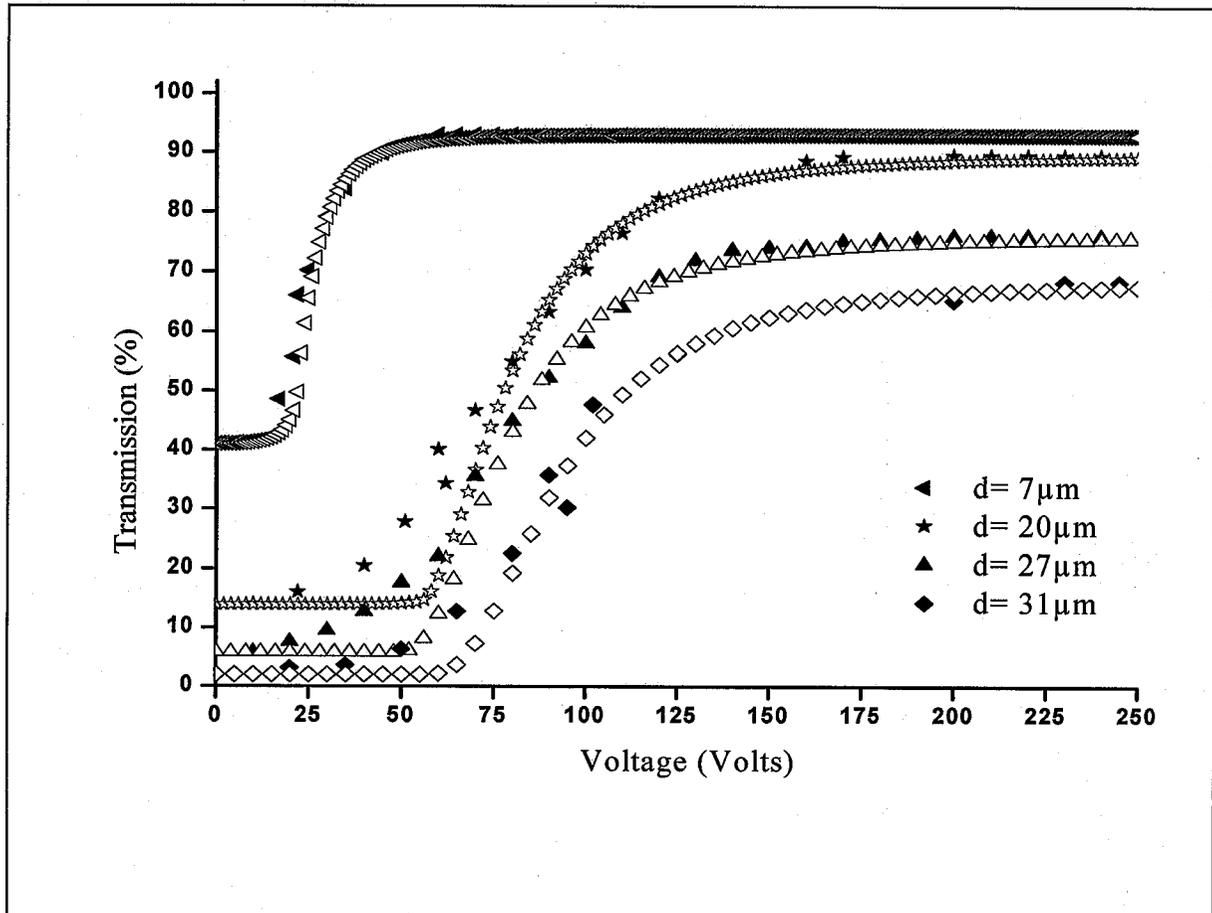


Figure 85: Variation théorique (symbole ouvert) et expérimental (symbole fermé) de la transmission en fonction du voltage de films PDLC de différentes épaisseurs élaborés sous UV dynamique. Le modèle est basé sur la RGA¹, la taille de la gouttelette est $D = 0.15 \mu\text{m}$ et le coefficient de courbure est $C = 2$.

Pour les échantillons irradiés par la lampe statique, on obtient une taille moyenne des gouttelettes qui varie entre $0.13\mu\text{m}$ et $0.18\mu\text{m}$ et un coefficient de courbure de l'ordre de 0.6 alors que pour ceux irradiés par la lampe dynamique, la taille est de l'ordre de $0.18\mu\text{m}$ et le coefficient de courbure est de l'ordre de 1.5. Là aussi, comme pour les échantillons EB, on a trouvé que les valeurs de ces deux paramètres subissaient de légères fluctuations et ce comportement est certainement lié au fait que le plateau de saturation n'est pas toujours bien atteint en particulier quand l'épaisseur est relativement grande. Rappelons que le coefficient de courbure C qui est proportionnel au rayon de courbure moyen de la distribution du directeur nématique local à l'intérieur de la gouttelette et qui est inversement proportionnel à l'excentricité de cette dernière, traduit l'effet de la structure et de la forme de la gouttelette sur la réponse électro-optique. Par conséquent la valeur importante de ce coefficient C obtenue pour les échantillons EB, par rapport aux échantillons UV, signifie que les gouttelettes dans le cas des films irradiés sous EB ont une excentricité relativement faible.

L'effet de la polydispersité qui est relativement important dans le cas d'échantillons UV n'est pas pris en compte dans le modèle discuté ici. Cet effet semble être traduit de façon plus ou moins convenable dans le formalisme mathématique du modèle utilisant l'approche de l'ADA¹.

La modélisation des trois séries d'échantillons en utilisant l'ensemble des trois approches, ADA, RGA¹, RGA², est illustrée sur les figures 86, 87 et 88 pour les échantillons EB, UV statique et UV dynamique respectivement.

Nous observons d'abord que les échantillons EB (figure 86) qui, en général, ne sont convenablement décrits que par les deux approches ADA et RGA² peuvent être modélisés en utilisant la RGA¹ quand l'épaisseur est faible.

Concernant les échantillons UV irradiés aussi bien par la lampe statique (figure 87) que par la lampe dynamique (figure 88), on observe une coïncidence entre l'expérience et la théorie uniquement quand le modèle est basé sur l'approche de la RGA¹.

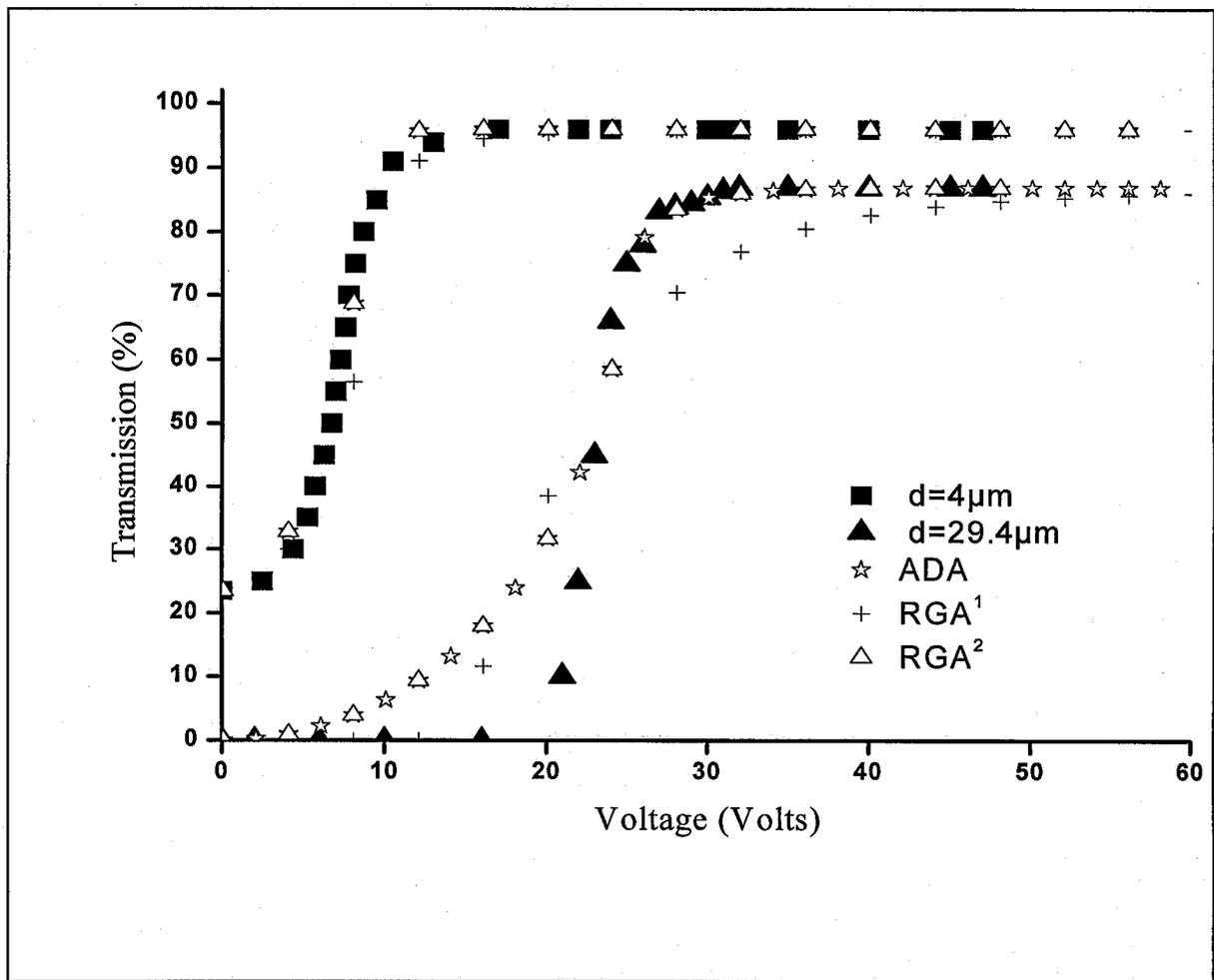


Figure 86: Variation théorique (symbole ouvert) et expérimental (symbole fermé) de la transmission en fonction du voltage de films PDLC élaborés sous EB (à deux épaisseurs) calculés dans les trois approche ADA, RGA¹ et RGA², la taille de la gouttelette est $D= 0.15\mu\text{m}$ et le coefficient de courbure est $C= 2$.

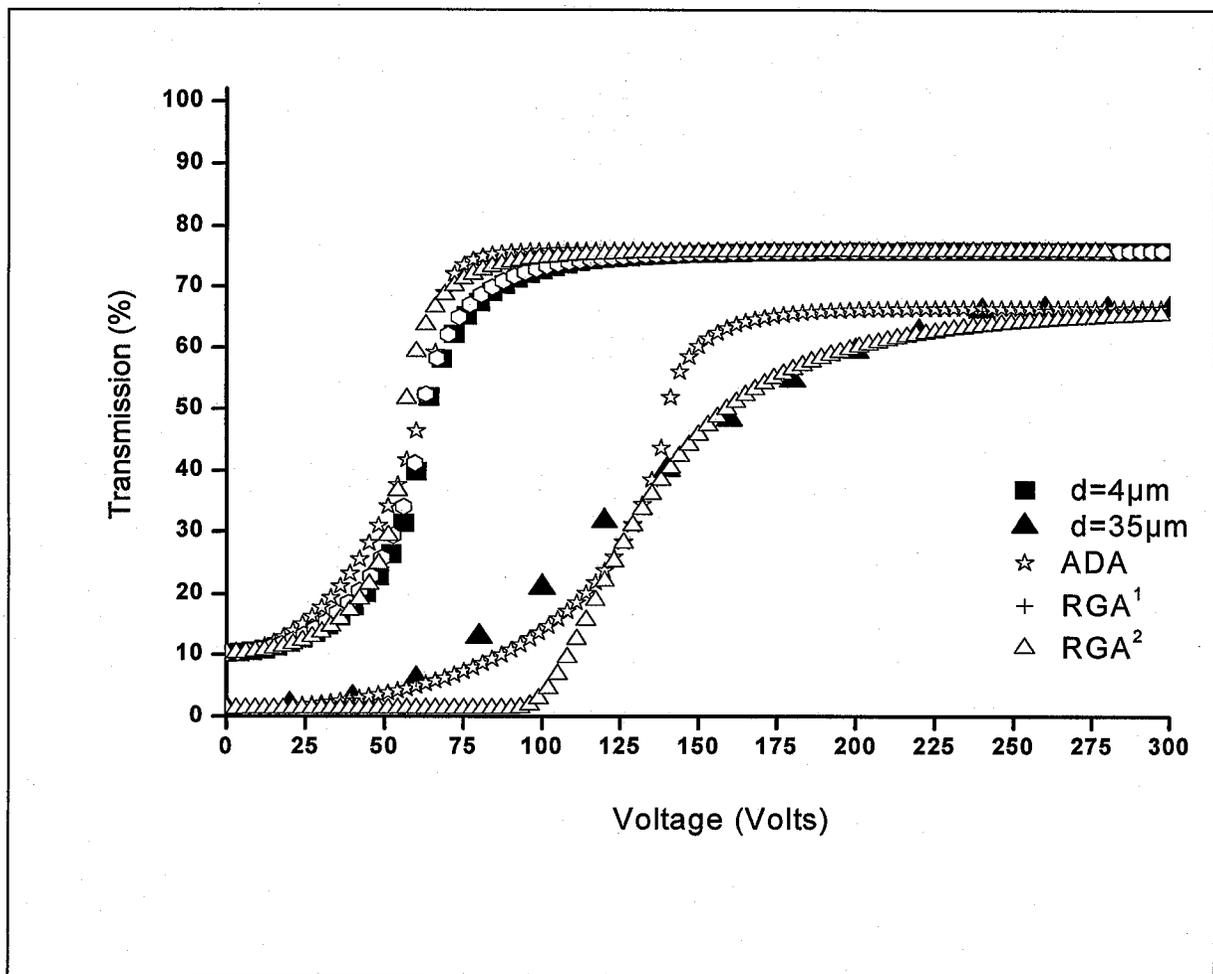


Figure 87: Variation théorique (symbole ouvert) et expérimental (symbole fermé) de la transmission en fonction du voltage de films PDLC élaborés sous UV statique (à deux épaisseurs) calculés dans les trois approche ADA, RGA^1 et RGA^2 , la taille de la gouttelette est $D=0.15\mu\text{m}$ et le coefficient de courbure est $C=2$.

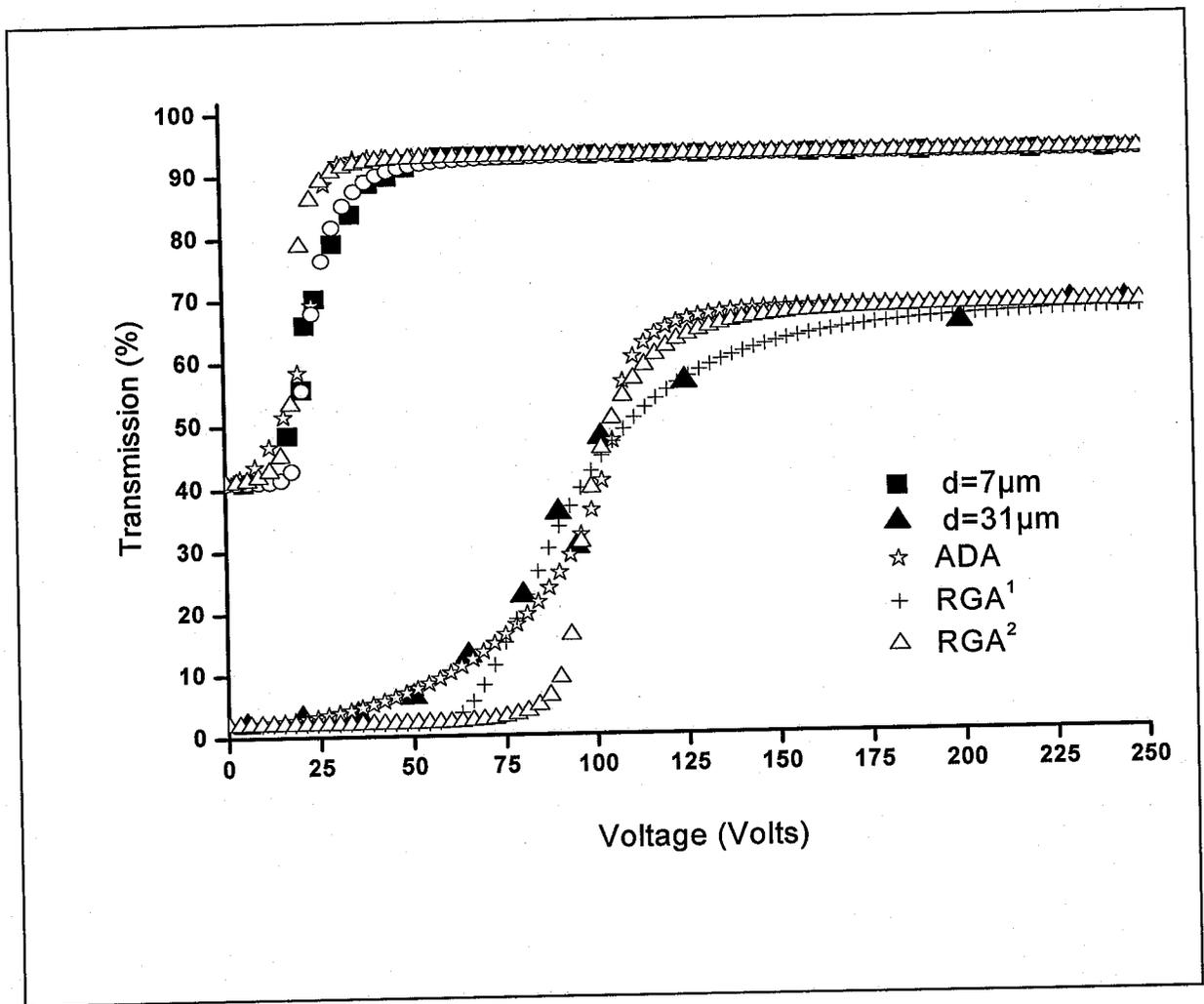


Figure 88: Variation théorique (symbole ouvert) et expérimental (symbole fermé) de la transmission en fonction du voltage de films PDLC élaborés sous UV dynamique (à deux épaisseurs) calculés dans les trois approche ADA, RGA¹ et RGA², la taille de la gouttelette est $D=0.15\mu\text{m}$ et le coefficient de courbure est $C=2$.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail concerne l'élaboration et la caractérisation des matériaux composites de type PDLC (Polymer Dispersed Liquid Crystals) constitués d'une dispersion de cristaux liquides confinés sous forme de microgouttelettes à l'état nématique, dans une matrice polymère solide. Ces matériaux permettent de créer des systèmes possédant de nombreuses et intéressantes fonctionnalités électro-optiques. La démarche de notre travail vise à élaborer et à faire une étude théorique sur la réponse électrooptique de ces matériaux complexes dans le but de quantifier et de comprendre leurs réponses électrooptiques.

Cette thèse s'articule autour de trois parties essentielles :

- la première partie concerne l'élaboration et l'étude, par quelques techniques de caractérisation, des mélanges polymères/cristaux liquides.
- la deuxième se rapporte à une étude détaillée d'un modèle décrivant la réponse électrooptique de ces matériaux.
- La troisième et dernière qui représente la partie centrale de ce travail, concerne l'application du modèle à l'étude de la transmission optique de ces matériaux PDLC en confrontant les résultats expérimentaux aux valeurs théoriques calculées par le modèle.

L'élaboration de nos échantillons a été effectuée par la méthode de séparation de phase, entre le cristal liquide E7 et le polymère, induite par la photo polymérisation, sous rayonnement UV des monomères de Trypropylène glycol-diacrylate (TPGDA). La photo polymérisation est achevée en présence du photo amorceur Darocur 1173 et la conversion des monomères est étudiée pour quelques concentrations du cristal liquide. Cette technique, basée sur la photo polymérisation radicalaire, s'est avérée efficace car elle a permis d'avoir une

bonne conversion des fonctions acryliques contenues dans les solutions réactives initiales. L'analyse spectroscopique infrarouge des réseaux élaborés a permis de déduire qu'une conversion quasi-totale des monomères est obtenue pour un mélange contenant 70% de cristal liquide et 30% de monomères.

Ces matériaux ont été ensuite étudiés par différentes techniques de caractérisation. L'utilisation de la calorimétrie différentielle a permis d'accéder aux températures de transition vitreuse de la matrice de polymère et du cristal liquide contenu à l'intérieur des gouttelettes. Les mesures ont donné une Tg de 40°C pour la matrice de polymère et de -61°C pour le cristal liquide contenu à l'intérieur des gouttelettes.

Cette technique a permis aussi de connaître la température de transition nématique/isotrope du cristal liquide qui est de 60°C.

On a aussi fait appel à la technique de la microscopie électronique à balayage (MEB) qui a révélé des détails sur la morphologie de ces systèmes ; les tailles des gouttelettes de cristal liquide couvrent le domaine 0.05-0.15 μm . La température de transition nématique/isotrope de ces matériaux a été, aussi, investie par l'utilisation du microscope optique polarisant équipé d'un système de chauffage. Ce dispositif a fourni une température nématique/isotrope de 60°C.

La structure de ces matériaux n'a pas pu être connue, par ce dispositif, à cause du faible grossissement du microscope.

La mesure de réponse électrooptique de ces matériaux en fonction de la longueur d'onde de la lumière et pour plusieurs voltages appliqués au film PDLC a été accomplie à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible. Cette caractérisation a permis de connaître l'influence de la longueur d'onde de la lumière sur le comportement de la réponse électrooptique de ces matériaux en mesurant la transmission en fonction de la longueur d'onde pour plusieurs voltages.

La deuxième partie de ce travail a été consacrée à une étude théorique détaillée donnant le développement d'un modèle simple, basé sur une hiérarchie de paramètres d'ordre, pour décrire la réponse électrooptique de ces matériaux dont la compréhension est nécessaire afin de comprendre le phénomène de cette réponse optique et d'améliorer ses performances. L'utilité de ce modèle réside dans sa capacité de donner une description convenable à la réponse optique de ces matériaux. Les paramètres d'ordre d'échantillon, S_s et P_{4s} , sont obtenus en minimisant la densité d'énergie totale d'une gouttelette de cristal liquide, égale à la somme de l'énergie électrique et de l'énergie élastique de Frank, par rapport à l'orientation de la dite gouttelette. La transmission lumineuse par ces échantillons est étudiée par la loi de Beer-Lambert relative à l'absorption par diffusion de lumière. Des expressions de la section efficace de diffusion totale par gouttelette est établie sont établies en se basant sur deux approximations de diffusion de lumière : L'approximation de l'ADA valable pour des gouttelettes de tailles ayant des dimensions grandes devant la longueur d'onde et la RGA quand ces dimensions sont plus petites que la longueur d'onde. Deux approches ou sous approximations RGA^1 et RGA^2 sont déduites de l'approximation RGA, selon que son expression est exprimée en utilisant un développement limité au premier ou aux deux premiers moments de la distribution du directeur nématique de la gouttelette. La section efficace de diffusion totale, obtenue dans ces trois approches, dépend des paramètres physiques des deux constituants de ces matériaux (indices de réfraction, constantes diélectriques, taille des gouttelettes...), du paramètres d'ordre S_d de gouttelette et des paramètres d'ordre S_s et P_{4s} d'échantillon.

Dans la dernière partie de cette thèse, on s'est consacré à l'application du modèle à l'étude de la réponse électrooptique de ces matériaux PDLC.

La réponse électrooptique de films élaborés sous bombardement électronique (EB) et de films élaborés sous rayonnement UV, a été investie expérimentalement en fonction du voltage appliqué et des épaisseurs de ces films. L'investigation menée sur la confrontation de ce modèle à l'expérience a permis l'obtention d'un certain nombre de résultats intéressants qui sont utiles à la compréhension et l'amélioration de la réponse électrooptique de ces systèmes.

Cette étude a permis, en effet, de savoir que les échantillons élaborés sous bombardement électronique peuvent, en général, être modélisés de façon convenable en utilisant les calculs théoriques basés sur les approches ADA et RGA². Quand l'épaisseur est relativement faible, ces échantillons peuvent être décrits par les trois approches (ADA, RGA¹, RGA²). En ce qui concerne les échantillons élaborés sous UV, les résultats ont montrés que seule l'approche de la RGA¹ peut être utilisée pour donner une description relativement bonne de leur réponse électrooptique.

Les systèmes PDLC sont des matériaux complexes dont les aspects ne sont pas toujours bien compris et quantifiés. Nous avons utilisé un modèle simple et approximatif qui semble avoir une grande utilité pour interpréter et prédire le comportement électrooptique de ces matériaux.

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

Chapitre I: CONCEPTS GENERAUX SUR LES CRISTAUX LIQUIDES ET MATERIAUX PDLC

1. P. J. Collins, *Liq. Cryst.*, 222 p., (1990).
2. P. J. Collins et M. Hird, Taylor and Francis, London, (1990).
3. P. S. Drzaic, Dans *Liquid crystals Dispersions*, World Scientific, (1995).
4. F, XI, H. S- Kitzerow et P. P, Crooker, *Phys, Rev, E.*, 49, 3061 (1974).
5. P. F Nicoletta, D. Cupelli, G. De Filpo, G. Chidichimo, *Liquid Crystals.*, Vol. 30, 1171-1174 (2003).
6. W Kurz, JP Mercier, G Zambelli, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1991).
7. G.P. Crawford et S. Zumer, Taylor and Francis, London, (1996).
8. P. S. Drzaic, *J. Appl. Phys*, 60, 2 142 (1986).
9. J. W- Doane, N. A. Vaz, B-G. Wu et S. Zumer, *Appl- Phys. Lett*, QS, 269 (1986).
10. N. A- Vaz, G. W. Smith et G. P. Montgomery, *Mol. Cryst Liq. Cryst* 146, 17 (1987).
11. J. W. Doane, N. A. Vaz, B-G. Wu et S. Zumer, *Appl. Phys- LeK*, 48, 269 (1986).
12. B-G. Wu, J. L. West et J. W. Doane, *J. Appl. Phys.*, 62 3925 (1987).
13. K, G Craighead, J. Cheng et S. Hackwood, *Appl- Phys. Lett.*, 40, 22 (1982)
14. P. S. Drzaic, Dans *Liquid crystals Dispersions*, World Scientific, (1995).
15. L. Bouteiller et P. le Barny, *Liq. Cryst.*, 21,2, 157 (1996).
16. G, P, Montgomery JR, G. W. Smith et N. A, Vaz, *Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers*, chap 5, (1993).
17. P. S. Drzaic, Dans *Liquid crystals Dispersions*, World Scientific, (1995).
18. P. G de Gennes et J. Prost, *phys liq cryst*, 2e édition, Oxford, Clarendon, (1993).
19. P- S. Drzaic, *Proc. SPIE*, 1080, 1147 (1989).

20. J. L. Fergason, SID Digest, 68 (1985).
21. J. W. Doane, N. A. Vaz, B-G. Wu et S. Zumer, Appl. Phys- LeK, 48, 269 (1986).
22. J. W. Doane, A. Golemme, J. L. West, J. B. Whitehead IR et B-G. Wu, Mol. Cryst. Liq- Cryst, 165, 511 (1988).
23. J. L. West, J. W. Doane et S. Zumer, U. S. Patent 4,685771
24. J. L. West, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 157, 427 (1988).
25. N. A. Vaz, G- W. Smith et G. P. Montgomery JR, Mol- Cryst. Liq. Cryst. 146, I (1987).
26. J. W. Doane, G. Chidichimo et N. A. Vaz, U. S. Patent 4, 688, 900, (1987).
27. J. L. West, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 157, 427 (1988).
28. N. A. Vaz, G- W. Smith et G. P. Montgomery JR, Mol- Cryst. Liq. Cryst. 146, I (1987).
29. B. J. Luther, G.H. Springer, D. A. Higgins, Chem. Mater, 13, 2281 (2001).
30. J. Ding, Y. Yang, Jpn. J. Appl. Phys. 31, 9A, 2837 (1992).
31. J. Ding, H. Zhang, J. Lu, Y. Yang, Jpn. J. Appl. Phys. 34, 4A, 1928 (1995).
32. C. A. Mc Farland, J. L. Koenig, J. L; West, Appl. Spectr. 47, 588 (1993).
33. G. P. Crawford, D. K. Yang, S. Zumer, D. Finotello, J. W. Doane, Phys. Rev. Lett. 66 723 (1991).
34. E. Berggren, C. Zannoni, C. Chiccoli, P. Pasini, F. Seteria, Phys. Rev. E 49, 614 (1994).
35. F. Yamada, A. Nishikai, Y. Taira, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 329, 357 (1999).
36. H. Ramanitra, P. Chanclou, B. Vinouse et L. Dupont, Mol. Cryst. Liq. Cryst, 404: 57-73, (2003).



Chapitre II: ELABORATION DES MATERIAUX ET METHODES DE CARACTERISATION

1. Merck Liquid Crystals, Licrilite Brochure (1994).
2. J. L. Koenig, ACS Professional Reference Book, Washington DC (1992).
3. D. Campbell, J. R. White, Chapman and Hall, London (1989)
4. W. Bentley, J. L. Koenig, *Appl. Spectroscopy* 51, 1453 (1997).
5. R. Barghava, Wang Shi-Qing, J. L. Koenig, *Macromolecules* 32, 8982 (1999).
6. R. Barghava, Wang Shi-Qing, J. L. Koenig, *Macromolecules* 32, 8989 (1999).
7. R. Barghava, S-Q. Wang, J. L. Koenig *adv. Polym. Sci.* 163, 137 (2003).
8. C. Decker, *Macromolecules* 23, 5217 (1990).
9. C. Decker, *J. of Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 30, 913 (1992).
10. H Nomura, S Suzuki, Y Atarashi, *Jpn. J. App. Phys.*, 29, 522 (1990).
11. D Coates, S Greenfield, IC Sage, G Smith, *Proc. SPIE*, 1257, 37 (1990).
12. PS Drzaic, AM Gonzales, *Appl. Phys. Lett.*, 62, 1332 (1993).
13. JW Han, TJ Kang, G Park, *J. the Korean Physical Society*, 36, 156 (2000).
14. A Miyamoto, H Kikuchi, Y Morimura, T Kajiyama, *New Polymeric Mater.*, 2, 1, 27 (1990).
15. U Maschke, X Coqueret, C Loucheux, *Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res.*, B 105, 262 (1995).
16. U Maschke, X Coqueret, C Loucheux, *J. Appl. Polym. Sci.*, 56, 1547 (1995).
17. AM Lackner et al., *Japan Display*, 400 (1989).
18. J Erdmann, JW Doane, S Zumer, G Chidichimo, *SPIE*, 1080, 32 (1989).
19. BG Wu, JH Erdmann, JW Doane, *Liquid Crystals*, 5, 1453 (1989).
20. PS Drzaic, A Muller, *Liquid Crystals*, 5, 1467 (1989).
21. H Murai, T Gotoh, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 226, 13 (1993).
22. JH Erdmann, AM Lackner, E Sherman, JD Margerum, *SID*, 1, 57 (1993).
23. CA Mc Farland, JL Koenig, JL West, *Appl. Spectr.*, 47, 588 (1993).
24. AM Lackner, JD Margerum, E Ramos, KC Lim, *SPIE*, 1080, 53 (1989).
25. R Atkins, J West, *SPIE*, 1665, 280 (1992).
26. U Maschke, A Traisnel, JD Turgis, X Coqueret, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 299, 371 (1997).
27. S Zumer, JW Doane, *Phys. Rev. A: Gen. Phys. Phys.*, 34, 3373 (1986).
28. OA Aphonin, *Liquid Crystals*, 19, 4, 469 (1995).
29. OA Aphonin, *Proceedings of SPIE*, 2731, 168 (1996).

30. F. Gyselinck, PhD thesis, Université de Lille I (1999).
31. U Maschke, F Benmouna, F Roussel, A Daoudi, F Gyselinck, JM. Buisine, X Coqueret, M Benmouna, *Macromolecules*, 32, 8866 (1999).
32. F. Benmouna et al., *J. Polym. Sci. B* 37, 1841 (1999).
33. F. Roussel et al., *Physical Review E* 65, 11706 (2001).
34. U. Maschke, F. Roussel, J.M. Buisine, X. Coqueret, *J. Thermal Anal.* 51, 737 (1998)
35. V. Allouchery, F. Roussel, J.M. Buisine, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 329, 227 (1999).
36. CM Roland, CA Aronson, *Polymer Bulletin* 45, 439 (2000).
37. V Allouchery, F Roussel, JM Buisine, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 329, 227 (1997).
38. GW Smith, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 196, 89 (1991).
39. SR Challa, SQ Wang, JL Koenig, *Journal of thermal Analysis* 45, 1297 (1995).
40. T Bouchaour, F Roussel, F Benmouna, JM Buisine, X Coqueret, U Maschke, *Polymer* 42, 1663 (2001).
41. G.W. Smith, G.M. Ventouris, J.L. West, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 213, 11 (1992).
42. G.W. Smith, N.A. Vaz, *Liquid Crystal*, 3, 543 (1988).
43. G.W. Smith, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 180B, 201 (1990).
44. CV Rajaram, SD Hudson, LC Chien, *Chemistry of Materials*, 8, 2451 (1996).
45. K Amundson, AV Blaaderen, P Wiltzius, *Phys. Rev.*, E55, 1646 (1997).
46. AD Kiselev, OV Yaroshchuk, L Dolgov, *Cond. Mat.*, 0406005 (2004).
47. M Wang, W Li, Y Zouand, C Pany, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 30, 1815 (1997).
48. HR Wilson, *Solar Energy*, 49 N°5, 435 (1992).
49. RA Vaia, DW Tomlin, MD Schulte, TJ Bunning, *Polymer*, 42, 1055 (2001).
50. RT Pogue, LV Natarajan, SA Siweckia, VP Tondiglia, RL Sutherland, TJ Bunning, *Polymer*, 41, 733 (2000).
51. DK Yang, LC Chien, YK Fung, *Chap. 5, Materials and Applications*, 103 (1996).
52. HA Wilderbeek, MG M Vander Meer, CW M Bastiaansen, DJ Broer, *J. Phys. Chem. B*, 106, 12874 (2002).

Chapitre III: MODELISATION DE LA REPONSE ELECTRO- OPTIQUES DES MATERIAUX PDLC

1. G. P. Crawford and J. W. Doane. *Condensed Matter News*, I, 5 (1992).
2. J. W. Doane, *MRS Bulletin*, XVI, 22 (1991).
3. S. Zumer. *Phys. Rev. A*, 37, (1987).
4. G. H. Meeten. *Opt. Acta.*, 29, 759 (1982).
5. G. H. Meeten and P. J. Navard. *Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 27, 2023 (1989).
6. M. Abramowitz and I. A. Stegun. *News York: Dover Publications Inc.*, p. 376 (1972).
7. U. Maschke, C. Derouard, N. Gogibus, X. Coqueret, M. Ismaili, G. Joly and N. Isaert, (2006).
8. D. A. Higgins, *Adv. Mater.* I4,251 (2000).
9. J. L. West. *Mol., Cryst. Liq. Cryst.*, I57,427 (1988).
10. N. A. Vaz, G. W. Smith and G. P. Montgomery, Jr. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, I46,I (1987).
11. P. S. Drazic. *J. Appl. Phys.*, 60, 2I42 (1986).
12. V. A. Loiko, U. Maschke, V. Ya. Zyryanov, A. V. Konkolovich, and A. A. Mischevich, *Journal of Experimental and theoretical Physics*, Vol. I07, N0. 4, pp. 692-698 (2008).
13. B. G. Wu, J. Redmann and J. W. Doane. *Liq. Cryst.*, 5, I453 (1989).
14. F. Basile, F. Bloisi, L. Vicari and F. Simoni, *Book of Abstracts, I4ILCC, J-P8*, 776 (1992).
15. Z. Li, J. R. Kelly, P. Palffy-Muhoray and C. Rosenblatt. *Appl. Phys. Lett.*, 60, 3I32 (1992).
16. J. R. Kelly and P. Palffy-Muhoray. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 243, II-29 (1995).
17. B. G. Wu, J. Redmann and J. W. Doane. *Liq. Cryst.*, 5, I453 (1989).
18. S. Zumer and J. W. Doane. *Phys. Rev. A*, 34, 3373 (1986).
19. S. Zumer, A. Golemme, and J. W. J. Doane. *Opt. Soc. Am. A*, 6, 403 (1989).
20. P. Palffy-Muhoray and J. L. West. *Proc. Spie*, 927, 226-34 (1988).
21. G. Mie. *Ann. Phys.*, 25, 377 (1908).
22. Lord Rayleigh. *Philos. Mag.*, 4I, 447 (187I).
23. R. Gans. *Ann. Phys.*, 76, 29 (1925).
24. H. R. Gordon, *Optical Society of America*, Vol. I5, N0.9, 5572-5588 (2007).
25. J. W. Doane, *MRS Bulletin*, XVI,22 (199I).
26. R. S. Stein and M. B. Rhodes. *J. Appl. Phys.*, 3I, I873 (1960).
27. G. H. Meeten. *Opt. Acta.*, 29, 759 (1982).
28. G. H. Meeten and P. Navard. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 27, 2023 (1989).

29. S. Zumer and J. W. Doane. *Phys. Rev. A*, 34, 3373 (1986).
30. S. Zumer et al. *J. Opt. Soc. A*, 6, 403 (1989).
31. Jr. Whitehead., J. B, et al. *Spie.*, I080, I057 (1983).
32. Jr. Whitehead., J. B, et al. *J. Appl. Phys.*, 73, I057 (1993).
33. M. Kerker. Academic Press, New York (1969).
34. C. F. Bohren, D. R. Hoffman. Wiley, New York (1983).
35. Lord Raileigh. *Philos. Mag.*, 4I, I07 ; 274 ; 447 (187I).
36. R. Gans. *Ann. Phys.*, 76, 29 (1925).
37. A. D. Kiselev, O. V. Yaroshchuk, et L. Dolgov. *Cond-Mat* 0406005 vI (2006)
38. J. L. West. *Mol , Cryst. Liq. Cryst.*, I57,427 (1988).
39. N. A. Vaz, G. W. Smith and G. P. Montgomery,Jr. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, I46,I (1987).
40. P. S. Drazic. *J. Appl. Phys.*, 60,2I42 (1986).
- 4I. B. G. Wu, J. Redmann and J. W. Doane. *Liq. Cryst.*, 5, I453 (1989).
42. A. D. Kiselev, V. Y. Reshetnyak, and T. J. Sluckin, *Phys. Rev. E* 65, 056609 (2002).
43. V. A. Loiko, U. Maschke, V. Ya. Zyryanov, A. V. Konkolovich, and A. A. Mischevich, *Journal of Experimental and theoretical Physics*, Vol. I07, N0. 4, pp. 692-698 (2008).
44. M. Born and E. Wolff. *Principles of Optics.*, London : Pergamon (1980).
45. F Benmouna, A Daoudi, F Roussel, L Leclercq, JM Buisine, X Coqueret, M Benmouna, B Ewen, U Maschke, *Macromolecules*, 33, 960 (2000).
46. H.C. Van De Hulst. New York (1957).
47. S. ZUMER. *Phys. Rev. A*, 37, 4006 (1988).

Chapitre IV: APPLICATION DU MODELE A L'ETUDE DE LA TRANSMITTANCE DES FILMS PDLC

- I. P.S. Drzaic , World Scientinc, Singapore (1995).
2. L. Benkhaled, F. Z. Abdoune, L. Mechernene, A. Traisnel, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 422, 153-162 (2004).
3. F. GYSELINCK, L. Mechernene, U. Maschke, A. Traisnel, X. Coqueret. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 368, 651-659 (2001).
4. L. Mechernene, L. Benkhaled, D. Benaissa, U. Maschke. *Optical Materials* (2008).
5. Z. Hadjou Belaid, L. Mechernene, F. Abdelmalek, U. Maschke. *Phys. Chem. News* 45 (2009)
6. L. Benkhaled, L. Méchernène, A. Traisnel, M. Benmouna, J.-M. Gloaguen, X.Coqueret, U. Maschke, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 375 (2002) 651.
7. L. Benkhaled, F. Z. Abdoune, R. Benmouna, A. Berrayah . L. Méchernène, X.Coqueret, U. Maschke, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 412, 519-525 (2004).
8. D. Benaissa, L. Méchernène, A. Addad, U. Maschke, *IREPHY*, Vol 3 N 2, 109-114 (2009).
9. H Nomura, S Suzuki, Y Atarashi, *Jpn. J. App. Phys.*, 29, 522 (1990).
10. PS Drzaic, AM Gonzales, *Appl. Phys. Lett.*, 62, 1332 (1993).
11. CV Rajaram, SD Hudson, LC Chien, *Chemistry of Materials*, 8, 2451 (1996).
12. R. Douali, Thèse de l'Université du Littoral-Côte d'Opale, n°2000-04 (2000).
13. CA Mc Farland, JL Koenig, JL West, *Appl. Spectr.*, 47, 588 (1993).
14. AM Lackner, JD Margerum, E Ramos, KC Lim, *SPIE*, 1080, 53 (1989).
15. YJ Liu, XW Sun, HT Dai, JH Liu, KS Xu, *Optical Materials* , 27, 1451 (2005).

Résumé

Nos échantillons PDLC sont élaborés par la méthode de séparation de phase, entre le cristal liquide E7 et le polymère, induite par la photo polymérisation sous rayonnement UV, des monomères de Trypropylène glycol-diacrylate (TPGDA). Le photo amorceur utilisé est le Darocur 1173. Une analyse spectroscopique infrarouge des réseaux élaborés a permis de déduire qu'une conversion quasi-totale des monomères est obtenue pour un mélange contenant 70% de cristal liquide et 30% de monomères.

Ces matériaux ont été, ensuite, étudiés par quelques techniques de caractérisation, comme la calorimétrie différentielle et la microscopie électronique à balayage qui a permis d'avoir des informations sur les propriétés thermo physiques et morphologiques de ces matériaux. L'utilisation d'un spectrophotomètre UV Visible a permis de mettre en évidence l'effet de la longueur d'onde sur le comportement de leur réponse électro-optique.

La deuxième étape, qui est la partie centrale de ce travail, est consacrée à la modélisation de la réponse électro-optique de ces matériaux en utilisant un modèle simple, basé sur une hiérarchie de paramètres d'ordre. Ce modèle, dont les calculs sont effectués dans deux approximations théoriques (RGA et ADA), a donné une description convenable du comportement électro-optique de ces systèmes complexes. L'étude menée sur la confrontation de ce modèle à l'expérience a permis l'obtention d'un certain nombre de résultats intéressants qui sont utiles à la compréhension et à l'amélioration de la réponse électro-optique de ces systèmes.

Cette approche a permis, en effet, de déduire que les échantillons élaborés sous bombardement électronique peuvent, en général, être modélisés de façon satisfaisante par l'ADA et que les échantillons élaborés sous rayonnement UV peuvent être décrits par l'approximation de la RGA.

Mots clefs: Polymérisation, Séparation de phase, réponse électro-optique, paramètre d'ordre, ADA, RGA.

Summary

Our PDLC samples are elaborated by the method of phase separation, between the liquid crystal E7 and the polymer, induced by the photo polymerization under UV irradiation of Trypropylène glycol-diacrylate (TPGDA) monomers. Darocur 1173 was used as photo initiator. An infrared spectroscopy analysis of the elaborated networks allows deducting that a quasi-total conversion of monomers is obtained for a mixture containing 70 % of liquid crystal and 30 % of monomers.

These materials were, then, studied by some characterization techniques, as the differential calorimeter and the scanning electronic microscopy who give important informations on the thermo physical and morphological properties of these materials. The use of a Visible UV spectrophotometer allowed bringing to light the effect of the wavelength on their electrooptical response behavior.

The second stage, which is the central part of this work, concerns the modeling of the electrooptical response of these materials. This simple and approximate model is based on a hierarchy of order parameters. The calculations who are made in two theoretical approximations (RGA and ADA) gave a suitable description of the electrooptical behavior of these complex systems. The study made on the confrontation of this model to the experience allowed the obtaining some interesting results which are useful for the understanding and the improvement of the electrooptical response of these systems.

This approach allowed, indeed, to deduct that samples elaborated under electronic bombardment can, generally, be modeled by ADA and that samples elaborated under UV irradiation can be described by the RGA Approximation.

Keywords: polymerization, phase separation, electro-optical response, order parameter, ADA, RGA.

ملخص

العينات المستعملة PDLC أعدت عن طريق فصل البلورات السائلة E7 و المبلرات TPGDA عن طريق البلمرة المحفزة بالبداي 1173 Darocur بواسطة الأشعة فوق البنفسجية.

التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء للشبكات المستعملة أكد لنا أن التحويل الشبه كلي للمونومرات TPGDA يتم في وجود خليط يحتوي على 70 % من البلورات السائلة و 30 % من المونومرات.

درسنا هذه الشبكات PDLC بتقنيات عدة مثل فرق المسح المسعري و أخرى التي قدمت لنا معلومات عن الخصائص الفيزيائية و الحرارية لهذه المواد. باستعمال الطيف المرئي للأشعة فوق البنفسجية نأكد لنا أن هناك تأثير طول الموجة المستعملة على الاستجابة الكهروبصرية.

الخطوة الثانية التي هي الجزء الأساسي من هذا العمل مخصصة لنمذجة الاستجابة الكهروبصرية لهذه المواد باستعمال نموذج بسيط القائم على عامل الترتيب الموضعي و التوجيهي.

هذا النموذج الذي استعملت فيه طريقتين تقريبيتين نظريتين RGA ET ADA أعطى تشخيص ملائم للاستجابة الكهروبصرية الخاصة بهذه المواد.

المقارنة بين هذا النموذج و النتائج المخبرية أدت إلى فهم و تحسين هذه الاستجابة.

هذه التقريبات أدت لاستنتاج أن العينات المعدة تحت تسليط أشعة الكترونية عامة يمكن نمذجتها ب ADA أما العينات المعدة تحت الأشعة فوق البنفسجية يمكن تمثيلها بطريقة ال AGA.

الكلمات الرئيسية : التبلر الضوئي، البلورات السائلة، تقريبات RGA و AGA ، الترتيب الموضعي و التوجيهي، أشعة فوق البنفسجية.