



HAL
open science

Des cristaux liquides ne manquant pas de tenue ... encapsulés ou au sein d'un réseau polymère

Pierre Sixou, Michel Mitov, Alistair Magnaldo, Johnny Nourry

► To cite this version:

Pierre Sixou, Michel Mitov, Alistair Magnaldo, Johnny Nourry. Des cristaux liquides ne manquant pas de tenue ... encapsulés ou au sein d'un réseau polymère. Bulletin de la Societe Francaise de Physique, 1996. hal-03631215

HAL Id: hal-03631215

<https://hal.science/hal-03631215v1>

Submitted on 5 Apr 2022

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

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

Des cristaux liquides ne manquant pas de tenue... encapsulés ou au sein d'un réseau polymère

Pierre Sixou, Michel Mitov*, Alistair Magnaldo et Johnny Nourry

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Nice

(* Adresse actuelle : CEMES-LOE/CNRS, Toulouse)

Comme son nom le suggère, un cristal liquide présente à la fois un caractère ordonné — c'est son côté cristallin — et un caractère désordonné qui lui confère une certaine fluidité. Schématiquement, il existe un ordre dans l'orientation des molécules alors que leur position dans l'espace est quelconque. Une conséquence inéluctable se traduit par l'existence d'une anisotropie dans les propriétés optiques, électriques, magnétiques et mécaniques. Ceci explique la spécificité et l'utilité des cristaux liquides à des fins d'affichage : les propriétés de la lumière traversant une fine couche de cristal liquide dépendent de l'orientation de ses molécules, laquelle peut être modifiée en appliquant au cristal liquide un champ électrique. L'état cristal liquide — ou mésophase, d'après le grec *mesos*, qui signifie intermédiaire — fut découvert il y a plus d'un siècle. Après des travaux isolés en divers pays d'Europe, il faut attendre les années 60 pour que la richesse de la physique des cristaux liquides et leurs applications potentielles, déjà liées à l'affichage et la thermographie, apparaissent de plus en plus évidentes.

Cristaux liquides / polymères cristaux liquides

Le début des années 1970 connut un effort de recherche important, aussi bien dans les milieux universitaires qu'industriels, dans le domaine des polymères cristaux liquides, qui associent le caractère anisotrope de l'état mésomorphe aux propriétés physiques propres aux macromolécules. En particulier, une caractéristique essentielle d'un polymère cristal liquide se manifeste par la possibilité de geler une phase cristal liquide par une trempe rapide dont résulte un film solide, à l'état vitreux. D'où, par exemple, le développement d'assemblages de monomères cristaux liquides sous forme de polymères linéaires — pour des applications dans les matériaux de structure comme les fibres "haut module", les composites auto renforcés... — ou en peigne — pour des matériaux fonctionnels comme les capteurs ou des composants pour l'optique non linéaire... Cependant, pris en considération séparément, chaque type de matériau cristal liquide de faible masse molaire ou polymère présente des inconvénients pour les applications. En effet, par définition, un cristal liquide coule. Si cet aspect de fluidité permet d'obtenir des temps de réponse rapides

sous l'effet d'un champ électrique (quelques millisecondes, voire quelques microsecondes dans les cristaux liquides ferroélectriques) il implique cependant des contraintes technologiques difficiles à satisfaire :

- il faut un boîtier étanche qui puisse contenir le cristal liquide ;
- les électrodes de la cellule doivent subir un traitement de surface afin d'homogénéiser l'orientation moléculaire ;
- la distance inter-électrodes est faible : quelques microns ;
- il faut pouvoir suspendre verticalement ledit boîtier, comme l'on suspendrait un tableau, et ... sans que le cristal liquide ne s'effondre ;
- il faut pouvoir réaliser des afficheurs de grande dimension, au moins de l'ordre du mètre carré.

Par ailleurs, si les polymères cristaux liquides permettent d'obtenir des films solides, ils figent inexorablement l'orientation des mésogènes...

Vers une solution composite

Des billes de cristal liquide dans du polymère amorphe

Plusieurs groupes de recherche commencèrent, vers 1985, à utiliser des systèmes composites. Ces nouveaux matériaux, "à porosité fermée" car la composante polymère est majoritaire (typiquement 80 % en concentration), se présentaient alors sous la forme de gouttelettes dispersées dans une matrice de polymère amorphe. Pour exemple, considérons le cas d'un cristal liquide nématique, dans lequel les grands axes des molécules, en forme de bâtonnets, sont parallèles les uns aux autres alors qu'il n'existe pas d'ordre positionnel dans les centres de gravité. En l'absence de champ électrique ou lorsque le film est soumis à un champ de faible amplitude, chaque domaine nématique possède une orientation aléatoire par rapport à ses voisins. Le film diffuse la lumière en raison d'une différence entre l'indice de réfraction n_{eff} du cristal liquide et l'indice de réfraction n_p du polymère. A champ suffisamment fort, chaque domaine est aligné suivant une direction privilégiée qui est la direction du champ appliqué et l'on a $n_{\text{eff}} = n_o$ où n_o est l'indice de réfraction ordinaire du cristal liquide ; le film devient alors transparent sous réserve que, en incidence normale, n_o soit égal à n_p .

Les avantages de ce type de système pour des technologies d'affichage sont alors considérables :

- le film composite étant solide, la contrainte relative à la fluidité des cristaux liquides disparaît ;
- la matrice polymère constitue une protection pour le cristal liquide ;
- il n'y a pas nécessité de traiter le substrat ;
- des dispositifs de grande dimension peuvent être envisagés ;
- il n'est plus nécessaire d'inclure des films polariseurs ;
- le film peut être formé sur une surface de forme quelconque.

Comme exemple d'application, notons qu'un tel système peut être utilisé pour élaborer un vitrage à commande électro-optique pouvant permettre de contrôler le flux de lumière solaire pénétrant dans une pièce.

Toutefois, le système présente aussi des limites :

- le temps de réponse augmente par rapport au cas où le cristal liquide est enfermé entre deux électrodes-plan ;
- la tension de commande n'est pas négligeable, typiquement de quelques volts à une cinquantaine pour un film d'une dizaine de microns ;
- le contraste est fortement dépendant de l'angle sous lequel le système est observé.

Une architecture macromoléculaire pour tout support

Un matériau composite alternatif est récemment apparu sous la forme de gels cristaux liquides. Il s'agit d'un mélange de deux composés dont l'un d'entre eux est polymérisable et conduit à la formation d'un réseau polymère servant d'environnement architectural à l'autre. La concentration du composé réticulable est seulement de quelques pour-cent : ces systèmes sont dits "à porosité ouverte". Outre le fait que la tension de commande du système est faiblement augmentée, le gel obtenu peut présenter une certaine indépendance angulaire du contraste car la concentration en polymère est si faible qu'elle n'affecte pas les indices de réfraction. En effet, en l'absence de champ, la diffusion de la lumière est principalement causée par les différences d'indice de réfraction entre domaines pouvant être assimilés aux cavités du réseau.

De nombreuses possibilités existent pour réaliser ces matériaux (voie ther-

mique, solvant...) Parmi celles-ci, il en est une particulièrement intéressante consistant à photo-réticuler un mélange comprenant un pré-polymère avec un cristal liquide qui lui est compatible (*encadré n°1*). La réticulation peut éventuellement être effectuée en présence d'un champ, et il est alors possible de figer l'ordre modifié par cet agent perturbateur extérieur et, par conséquent, de faciliter des études ultérieures.

Dans la suite et pour différentes géométries, les aspects fondamentaux de ces systèmes (étude des micro-structures) ainsi qu'appliqués (propriétés électro-optiques) sont illustrés.

A la recherche des micro-structures

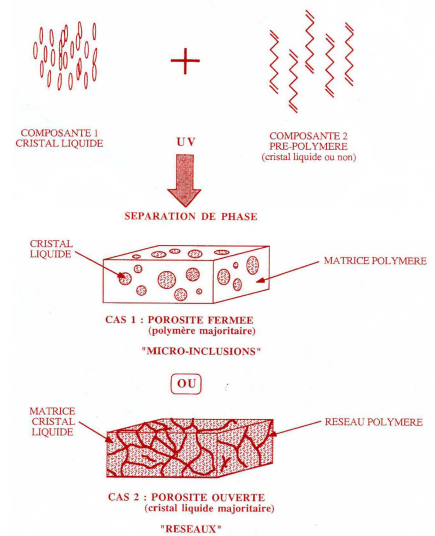
Un cristal liquide cholestérique encapsulé

L'organisation des molécules dans la phase mésomorphe cholestérique se fait suivant une hélice. Par conséquent, ce milieu périodique peut produire une réflexion sélective de la lumière suivant la loi de Bragg : $\lambda = np$ (en incidence normale) où λ est la longueur d'onde de la lumière réfléchie, n l'indice de réfraction moyen du milieu et p le pas hélicoïdal.

Dans le but d'obtenir des films solides présentant une réflexion sélective de la lumière et modulables par un champ électrique, plusieurs équipes ont réalisé des micro-inclusions de cristal liquide cholestérique dans une matrice polymère. La question se pose alors de connaître la nature de l'ordre du cristal liquide, avec ou sans champ électrique appliqué, confiné dans les micro-inclusions. Dans une expérience, on réalise des films dans lesquels un copolymère cristal liquide cholestérique est inclus à haute température dans une matrice de polymère amorphe. Le système est brutalement refroidi en dessous de la température de transition vitreuse du polymère cristal liquide contenu dans les inclusions. Cette trempe a pour effet de figer l'ordre cholestérique à l'intérieur des gouttelettes. Une fois cette situation obtenue, une série de coupes successives du même film est réalisée, et celles-ci sont analysées en microscopie électronique en transmission. L'étude du contraste permet de reconstituer l'orientation du directeur des molécules en tous les points au sein d'une seule et même cavité et d'analyser les défauts. Cette étude apporte également des informations relatives à la taille, la morphologie des inclusions (sont-elles sphériques, plutôt ellipsoïdales ?) ainsi que leur répartition dans le système composite. Si cette opération est renouvelée sur un grand nombre d'inclusions, il est possible de montrer que les inclusions de même taille possèdent le même type de singularité et que la diversité des défauts de structure croît en même temps que la taille des inclusions augmente (*Figure 1*).

1 - Elaboration des composites

Un mélange est réalisé entre un cristal liquide conventionnel (composante n° 1, en phase nématique dans l'exemple illustré) et un pré-polymère constitué de molécules photo-chimiquement actives (composante n° 2 dont les molécules ont ici des fonctions réactives aux deux extrémités). Le pré-polymère (monomères ou oligomères) peut être mésomorphe ou non. Cette solution binaire homogène est ensuite illuminée avec une lampe ultra-violette qui, en provoquant une photo-réticulation, induit une séparation de phase. D'autres voies seraient possibles : par voie thermique, évaporation de solvant... Le type de séparation de phase et la morphologie du réseau dépendent du choix des composés, des phases mésomorphes en jeu, des affinités chimiques, de la concentration en pré-polymère, des conditions d'illumination (puissance de la lampe, temps d'irradiation, taux de réticulation...). Deux cas peuvent être distingués. Dans le premier, le matériau composite se présente sous la forme d'inclusions sphériques (ou ellipsoïdales) de cristal liquide dans une matrice de polymère (*P.D.L.C.*: *Polymer Dispersed Liquid Crystal*). Le film est dit à porosité fermée car la composante polymère est majoritaire. Dans le second cas, il



ya création *in situ* d'une architecture macromoléculaire — un réseau polymère — au sein du cristal liquide, qui est la composante majoritaire. Ce cas correspond à une porosité ouverte.

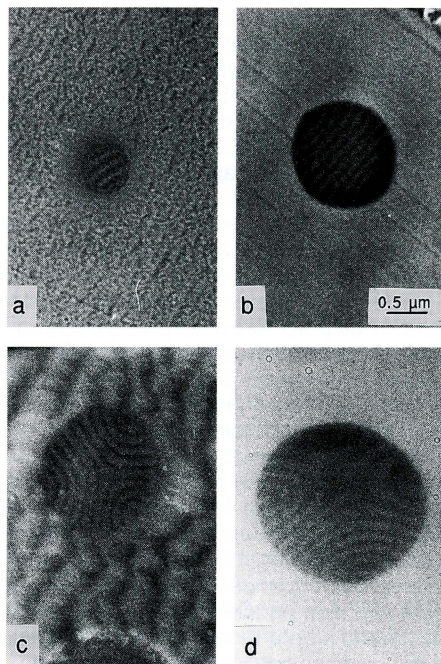


Figure 1. Visualisation, au microscope électronique à transmission, de micro-inclusions de cristal liquide cholestérique dans une matrice de polymère amorphe. Différents types de stratification, conséquence de l'organisation périodique hélicoïdale, peuvent être observés suivant le diamètre de l'inclusion. Ces images bi-dimensionnelles montrent l'existence de 0 (a), 2 (b), 3 (c) ou 4 (d) foyers. Il est également possible de connaître la distribution statistique de chacun des types de nodules au sein d'un même matériau composite, d'analyser les défauts (lignes, points, parois) ou encore de suivre, au sein d'une même inclusion, l'évolution du contraste par l'analyse de coupes successives afin de reconstituer l'organisation tri-dimensionnelle (images stéréoscopiques).

Structures dynamiques induites par un champ électrique

Dans l'exemple décrit ci-dessus, un mécanisme de trempe thermique est à l'origine de la fixation de l'ordre moléculaire. Il existe cependant des situations pour lesquelles cette méthode achoppe si l'on veut obtenir des systèmes qui soient stables. L'exemple ci-après témoigne d'une méthode adaptée à ce type de situations.

Il est connu qu'un champ électrique (ou magnétique) peut entraîner, sous certaines conditions, un dévissage de l'hélice cholestérique. Le mécanisme de cette transition induite par un champ fut initialement décrit par de Gennes et fit l'objet de nombreuses études expérimentales, à l'aube des premiers dispositifs d'affichage à cristaux liquides. Récemment, nous avons montré qu'un nouveau phénomène pouvait se superposer à la transition classique. Ce phénomène dynamique se traduit, au microscope optique, par la nucléation et la croissance de structures en spirale rotatives. Dans le cas décrit, le pas du cristal liquide sujet à de telles instabilités est ajusté grâce à la concentration (quelques pour-cent) d'un cristal liquide cholestérique dans un cristal liquide nématique. Substituons au cristal liquide cholestérique standard un pré-polymère chiral photo-polymérisable et reproduisons l'expérience. Lorsque les structures en spirale apparaissent sous l'effet du champ électrique, la cellule est irradiée à un instant t_0 par un rayonnement ultra-violet durant quelques secondes: immédiatement, les spirales cessent de croître et de tourner, comme si une pho-

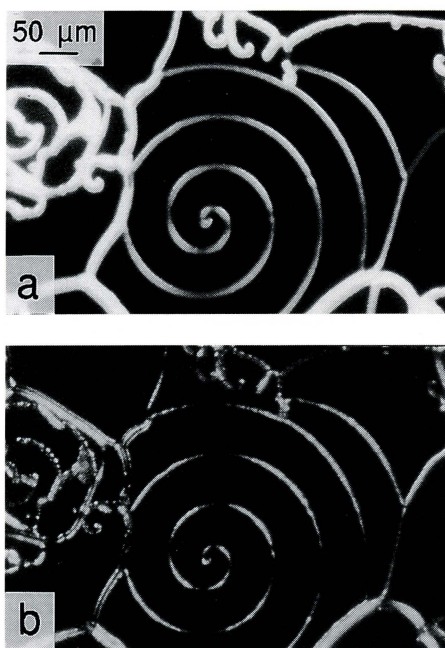


Figure 2 : Structure spirale induite par un champ électrique dans un cristal liquide cholestérique et piégée par un réseau polymère. (a) Après photo-polymérisation et suppression du champ électrique : l'information optique est intégralement stockée (b) ... et après extraction de la phase fluide et encapsulation du film dans une résine (en vue de manipulations expérimentales ultérieures). La biréfringence du système est modifiée en raison de l'évacuation de molécules de cristal liquide optiquement actives. Les structures sont, cependant, préservées.

tographie instantanée du système avait été prise. Lorsque le champ électrique est supprimé, toute l'image observée à l'instant t_0 est conservée et ceci bien que la composante appelée à créer le réseau soit en faible minorité (9 % en poids). Il en est tout autrement en l'absence de photo-polymérisation : le système relaxe progressivement vers son état initial, avant l'application du champ électrique. Le cristal liquide standard (c'est-à-dire non photo-chimiquement actif) peut alors être retiré du gel ainsi créé, en respectant certaines précautions, et le squelette macromoléculaire renforcé par diffusion d'une résine, afin d'envisager des manipulations ultérieures (Figure 2). En opérant sur des coupes, il est ainsi possible d'étudier le contraste dans la direction perpendiculaire au plan d'observation (le seul accessible durant l'application du champ), notamment pour différents échantillons correspondant à des étapes successives de la nucléation et de la croissance des structures.

Cette méthode de gélification *in situ* (en présence ou non d'un champ électrique) est intéressante pour un grand nombre de systèmes pour lesquels une méthode classique de trempe échoue, en n'offrant que des systèmes métastables, ou bien lorsqu'elle est trop rude pour le système. C'est le cas lorsque la composante poly-

mère est en trop faible pourcentage et que les études concernent des états hors équilibre fragiles, comme dans le cas qui vient d'être décrit. D'autres exemples peuvent se rapporter au gel d'instabilités d'origine électro-hydrodynamique, dues à l'existence d'un gradient thermique ou de concentration dans un échantillon, telle une séparation de phase.

Des matériaux nouveaux

Cette section est consacrée à des matériaux destinés à l'affichage électronique et à leurs propriétés électro-optiques. Sont recherchées une amélioration des caractéristiques actuellement obtenues avec des cristaux liquides de faible poids moléculaire (effet mémoire introduit par le matériau lui-même, optimisation du temps de réponse et du contraste) et des technologies plus simples (affranchissement de la présence de polariseurs, film solide, de grande dimension...). Nous avons choisi d'illustrer l'intérêt de tels systèmes dans le cas où la phase cristal liquide emprisonnée est successivement une phase nématique, cholestérique et smectique.

Films à occlusion lumineuse via un cristal liquide nématique

Les films composites contenant des micro-inclusions de cristaux liquides nématiques produits depuis plusieurs années sont opaques en l'absence de champ électrique et transparents sous tension. Ce type d'occlusion lumineuse présente cependant un inconvénient : elle est obtenue lorsqu'aucune tension n'est appliquée alors que c'est la propriété inverse — transparence sans tension et opacité avec — qui est, en général, souhaitée. Dans le cas présenté, un cristal liquide dual est encapsulé dans une matrice de polymère amorphe. Un tel cristal liquide possède une anisotropie diélectrique positive en basse fréquence et négative au-delà d'une fréquence de coupure qui est généralement de l'ordre du kiloHertz, selon la nature du cristal liquide. Un film hétérogène peut être réalisé de telle manière que le cristal liquide se sépare du précurseur du milieu polymère sous rayonnement UV. Si l'on applique un champ de fréquence basse, les molécules sont alignées parallèlement à la direction du champ (confondue avec l'axe optique), c'est-à-dire perpendiculairement aux électrodes. Le système apparaît alors transparent. A ce moment-là, il est décidé que le cristal liquide reste ainsi aligné durant le processus de polymérisation. Le film demeure clair et cette propriété est conservée après la suppression du champ. Si l'on applique ensuite un champ de fréquence supérieure à la fréquence de coupure, le système passe de son état de repos, transparent, à un état adressé qui diffuse la lumière (Figure 3). Ceci est dû à l'orientation des molécules de cristal liquide dans un plan perpendiculaire au champ électrique au sein de multi-domaines déterminés par le réseau.

Films à occlusion lumineuse et réfléchissant sélectivement la lumière via un cristal liquide cholestérique

Dans l'expérience suivante, on effectue la photoréticulation d'un composé cristal liquide cholestérique photo-chimiquement actif dans un cristal liquide cholestérique standard à anisotropie diélectrique positive. Le résultat obtenu va fortement dépendre des conditions de polymérisation (encadré n° 2). En effet, nous avons constaté que s'il est appliqué, durant la réticulation, un champ électrique

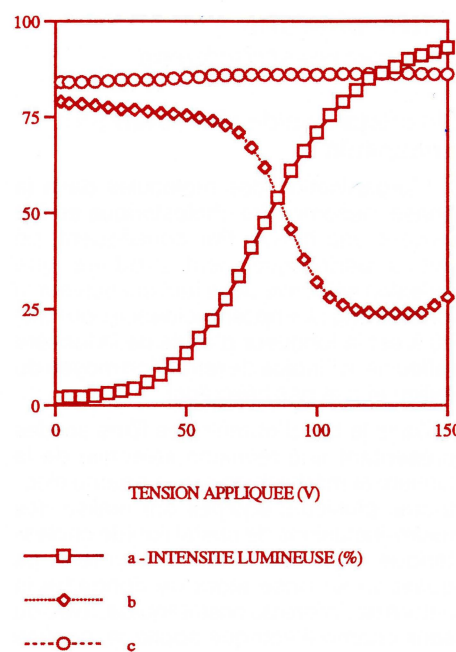


Figure 3: Courbes de transmission lumineuse dans le cas d'un réseau formé dans un cristal liquide nématique dual en fonction de l'amplitude de la tension appliquée aux bornes du condensateur-plan contenant l'échantillon. La proportion en poids cristal liquide/polymère est 80/20. La courbe (a) montre la réponse optique lorsque la fréquence du champ appliqué est basse (500 Hz). Le cristal liquide dual possède alors une anisotropie diélectrique positive. En l'absence de champ, le film diffuse fortement la lumière en raison de l'orientation non uniforme du directeur des molécules d'un domaine du réseau à l'autre. Sous l'action d'un champ de fréquence basse, les molécules s'orientent perpendiculairement au plan des électrodes et la transparence est obtenue. Les indices de réfraction du polymère et du cristal liquide sont choisis pour obtenir cette transparence. Dans le cas de la courbe b, la même expérience que précédemment est réalisée en remplaçant une petite partie du polymère par un composé permettant d'induire une orientation préférentielle à "l'interface" polymère/cristal liquide lors de la réticulation effectuée en présence d'une tension de fréquence basse. Cette modification permet de maintenir une orientation homéotrope du cristal liquide après réticulation et suppression de la tension. Il est ensuite appliqué un champ de haute fréquence (5 kHz), pour laquelle l'anisotropie diélectrique du cristal liquide dual est négative. L'orientation des molécules du cristal liquide, initialement perpendiculaire au plan des électrodes, est modifiée et devient parallèle à celles-ci.

2.- Gels cholestériques : comportement sous champ électrique

Divers types de gels cholestériques sont illustrés, lesquels, suivant l'organisation moléculaire initiale lors de la polymérisation, exhibent différents états optiques sous l'action d'un champ électrique. Dans ces exemples, le cristal liquide cholestérique possède une anisotropie diélectrique positive (i.e. la mesure de la permittivité diélectrique mesurée parallèlement au grand axe des molécules est supérieure à celle mesurée suivant le petit axe). L'action d'un champ électrique est d'aligner le grand axe des molécules parallèlement à la direction du champ.

Cas de la configuration directe (passage état diffusif / état transparent)

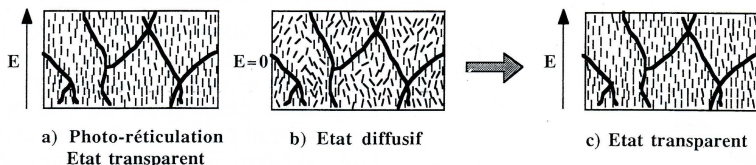
a) Le réseau est créé alors que l'hélice cholestérique a été totalement dévissée par effet du champ électrique (phase nématique) ;
 b) lorsque le champ est coupé, il existe deux types de comportements moléculaires liés à deux populations différentes de molécules. Les molécules "éloignées" du réseau vont chercher à retrouver une organisation proche de l'organisation cholestérique, qui serait la leur dans le cas volumique (c'est-à-dire en l'absence de tout effet de confinement dû à la présence du réseau). Les molécules au voisinage des mailles du réseau subissent, quant à elles, plus fortement son influence et sont capables de conserver l'orientation moléculaire nématique qui existait pendant l'étape de fabrication du réseau. De cette situation résulte un film diffusant la lumière en raison de la variation de l'orientation moléculaire entre domaines, schématiquement assimilables aux pores du réseau ;
 c) le système total retrouve un ordre nématique lorsqu'un champ est appliqué ; le film est alors transparent.

Cas de la configuration bistable

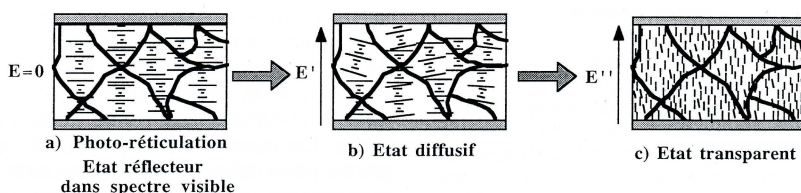
Deux états optiques différents peuvent être obtenus suivant l'amplitude du champ appliqué :

a) le système est photo-réticulé en l'absence de champ lorsque l'axe hélicoïdal est perpendiculaire aux parois qui sont traitées (par dépôt d'un surfactant et brossage) de façon à obtenir un alignement planaire, i.e. les molécules sont orientées parallèlement aux parois. Le pas de la structure est tel que le système donne naissance à une réflexion sélective de la lumière de type Bragg dans le domaine visible ;
 b) un champ d'amplitude E' provoque une distorsion dans la distribution de l'orientation moléculaire : il existe une compétition entre

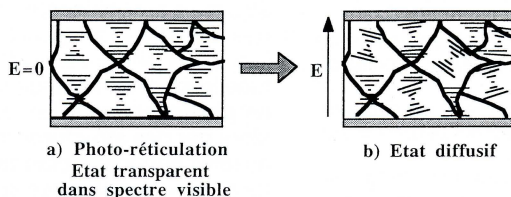
1/ CONFIGURATION DIRECTE



2/ CONFIGURATION BISTABLE



3/ CONFIGURATION INVERSE



les forces élastiques visant à préserver l'organisation cholestérique initiale du système (renforcée par l'action anisotrope du réseau) et l'orientation nématique induite par le champ qui détruit progressivement l'ordre hélicoïdal. Le film est alors diffusif ;
 c) l'ordre cholestérique est détruit à partir d'un champ seuil d'amplitude $E'' > E'$. L'ordre est nématique et le film est alors transparent. Si le champ électrique est ensuite supprimé rapidement, l'état final obtenu est un état réflecteur stable : le processus est donc réversible. En revanche, une suppression lente conduit à l'obtention d'un état diffusif qui est métastable. En effet, l'action du réseau est de garder en mémoire pendant un temps t , dépendant des paramètres du système (comme les forces d'ancrage et la den-

sité du réseau), une configuration obtenue sous champ intermédiairement entre état réflecteur et état transparent.

Cas de la configuration inverse (passage état transparent / état diffusif)

a) Le système est photo-réticulé dans les mêmes conditions que dans la configuration précédente à l'exception de l'amplitude du pas qui est choisie pour que la réflexion sélective se produise dans le domaine infrarouge : le film apparaît alors transparent. Le système reste bloqué dans cet état après réticulation ;
 b) l'application d'un champ électrique induit, à partir d'une valeur-seuil, une diffusion de la lumière due à la variation de l'orientation moléculaire entre domaines.

suffisamment important pour que le dévissage de l'hélice cholestérique ait lieu, il est obtenu in fine un film diffusif sans champ appliqué et transparent lors de l'application du champ. En ce qui concerne les molécules du cristal liquide au sein duquel le réseau polymère a été formé, il est nécessaire de distinguer, très grossièrement, deux types de populations. Le premier correspond à des molécules éloignées des mailles du réseau : on peut s'attendre à ce que l'orientation moyenne de ces molécules soit la plus individuelle en raison d'une faible influence du réseau créé sous champ. L'autre type de population se rapporte aux molécules voisines de

la structure polymère, dont elles ont à subir fortement l'influence : ces molécules conservent l'orientation qu'elles avaient lorsque le champ était appliqué. De cette situation résulte alors une juxtaposition de "domaines", qui entraîne une diffusion importante de la lumière.

Une seconde situation concerne le cas où l'hélice cholestérique est perpendiculaire aux surfaces de la cellule : l'organisation cholestérique donne naissance à une réflexion sélective de la lumière dont la longueur d'onde est déterminée par le pas de l'hélice ; l'homogénéité de l'ordre cholestérique peut être parfaite par un traitement des surfaces (dépôt d'un sur-

factant et brossage). L'échantillon conserve ses propriétés réflectrices après photo-réticulation à l'état d'équilibre. Si un champ est appliqué, l'échantillon connaît alors deux états optiques successifs : diffusif puis transparent. D'où un caractère de bi-stabilité (Figure 4). La transparence se conçoit aisément : elle correspond à l'obtention d'une orientation moléculaire dans la direction du champ pour la majorité des molécules. Quant à la diffusion, elle renvoie à une situation intermédiaire correspondant à une distorsion importante de l'orientation moléculaire à l'intérieur de chaque cavité du réseau. Un aspect important à souligner est relatif à la

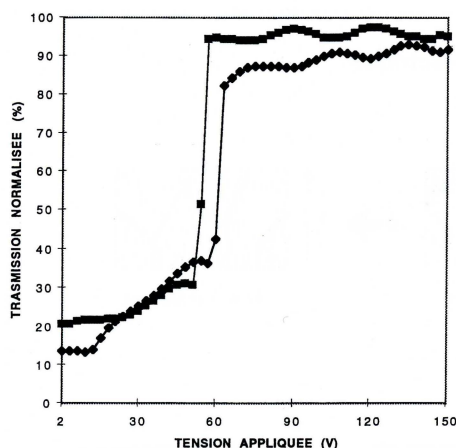


Figure 4 : Courbes de transmission lumineuse dans le cas d'un réseau formé dans un cristal liquide cholestérique. Le cristal liquide cholestérique permettant d'obtenir une réflexion sélective de la lumière dans le spectre visible est obtenu en dopant, par un composé chiral, un cristal liquide nématique ayant une anisotropie diélectrique positive. La proportion en poids cristal liquide / polymère est de 97 / 3. L'épaisseur du film est de 10 mm. Lorsque la tension augmente trois états sont successivement observés :

- un état réflecteur pour $V=0$ (état cholestérique dont l'axe est perpendiculaire au plan des électrodes) ;
- un état diffusif entre 12 et 60 volts (distorsion de la structure par le champ électrique à l'intérieur du réseau polymère) ;
- un état transparent (débobinage du cholestérique et orientation des molécules perpendiculairement au plan des électrodes).

Un abaissement brutal de la tension de 150 à 0 volt conduit à l'état réflecteur. Un abaissement plus lent (de quelques secondes) induit un état diffusif métastable.

configuration obtenue après la suppression du champ électrique. Si celui-ci est supprimé rapidement, l'état final obtenu est un état réflecteur stable. En revanche, une suppression lente (typiquement quelques secondes) conduit à l'obtention d'un état diffusif qui est métastable.

Le troisième cas de figure se rapporte à une structure cholestérique ayant un pas assez grand pour que la réflexion sélective de la lumière intervienne dans l'infrarouge mais qu'une orientation planaire des molécules demeure. Ainsi, après réticulation, il est obtenu un film transparent, appelé à devenir diffusif en présence d'un champ qui ne dévisse pas complètement la structure cholestérique.

Il est ainsi aisé de concevoir qu'en modifiant certains paramètres (signe de l'anisotropie diélectrique, pas du cristal liquide cholestérique dans le domaine visible ou infra-rouge, taux de réticulation, caractéristiques de l'irradiation ultra-violette...), il est possible d'obtenir toute une série de comportements optiques et électro-optiques différents. Certains systèmes peuvent présenter une mémoire réinscriptible : le film est transparent au repos puis devient coloré lorsque l'on applique un champ électrique, et maintient sa couleur durant plusieurs mois

après la suppression du champ. Il peut cependant être "rafraîchi" pour revenir à son état initial. De plus, différents traitements agissant sur l'interface polymère/cristal liquide permettent de régler l'amplitude de cet effet mémoire.

Une des questions essentielles qui se pose est la connaissance de la structure du réseau et ses conséquences sur les propriétés observées. La microscopie électronique peut apporter une contribution. La Figure 5 montre des premiers clichés pris au microscope électronique à balayage au CEMES à Toulouse dans le cas de réseaux correspondant à des concentrations en composé photo-réticulable différentes. La Figure 5a reflète la séparation de phase qui s'est opérée lors de la photo-réticulation dans un échantillon dont la concentration en cristal liquide cholestérique photo-actif est de 20%. Ce dernier est représenté, après photo-réticulation, par une texture avec repliements qui montre des stries dont la périodicité est reliée au demi-pas de la structure en hélice. La Figure 5b se rapporte au cas où la concentration est inférieure (10%). La composante réseau se présente cette fois-ci sous la forme d'une structure arborescente semblant exhiber des vésicules. La Figure 5c correspond au cas où la photo-réticulation a été effectuée lorsque le mélange cristal liquide est en phase isotrope. Le réseau se signale alors par des structures inter-connectées au relief beaucoup plus saillant et une texture plus spongieuse que dans le cas d'une polymérisation en phase anisotrope cholestérique. Ces clichés montrent donc des différences de morphologie dépendant de la concentration en cristal liquide et, par conséquent, de la densité du réseau ainsi que des conditions expérimentales de photo-polymérisation, en phase ordonnée ou désordonnée.

Stabilisation de l'ordre smectique chiral par un réseau polymère

La réalisation d'un réseau par photo-réticulation peut également être faite dans le cas où le cristal liquide est smectique. Cette possibilité est particulièrement pertinente dans le cas d'une phase smectique chirale. En effet, des instabilités peuvent apparaître dans des cristaux liquides smectiques chiraux par application d'un champ électrique asymétrique et se traduisent par une rotation des couches smectiques. Ce phénomène, qui peut donner des informations sur la nature de la phase smectique chirale, représente en revanche un problème pour des applications de type affichage, l'ordre moléculaire étant instable et le contraste rapidement dégradé. La création d'un réseau polymère dans le cristal liquide peut favoriser la suppression de ces instabilités. Le comportement électro-optique est faiblement affecté par ce processus. En particulier, le temps de réponse varie dans une amplitude qui convient à des applications de type affichage (entre quelques et une centaines de microsecondes suivant le

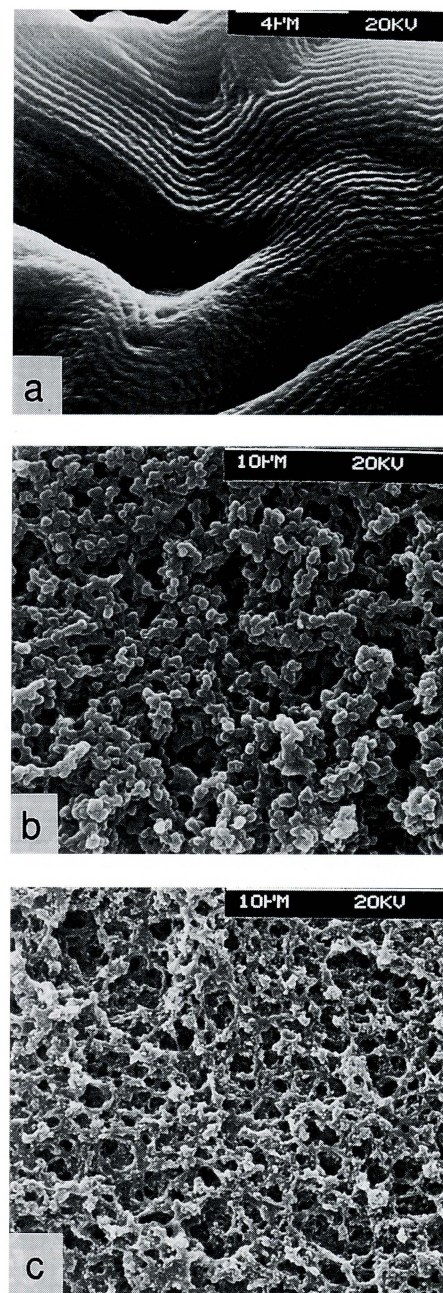


Figure 5 : Visualisation de réseaux cholestériques au microscope électronique à balayage. (a) La concentration en composé photo-réticulable est de 20% et la photo-réticulation est effectuée en phase cholestérique (à 25°C). (b) La concentration est de 10%. (c) La concentration est de 10% et la photo-réticulation est faite en phase isotrope (à 80°C).

type de régime et de phase smectique chirale). Un caractère de stabilité mécanique a été montré sur les cellules réalisées, lesquelles conservent leurs caractéristiques électro-optiques en présence d'un cisaillement de large amplitude dans un plan parallèle aux substrats. Les données électro-optiques peuvent même être optimisées. De telles cellules présentent donc des aspects prometteurs vis-à-vis d'une résistance à un choc mécanique, paramètre crucial dans les technologies d'affichage de ce

type. La nature de la phase anisotrope dans laquelle la polymérisation est effectuée n'est pas pertinente pour la suppression des instabilités avec la conservation des caractéristiques électro-optiques, mais la polymérisation en phase anisotrope smectique chirale est importante. Des effets mémoire ont également été mis en évidence lors d'un processus de transition vers la phase isotrope. Des investigations supplémentaires permettront de mieux comprendre le comportement du système et améliorer les performances électro-optiques pour des applications potentielles.

Conclusion

Des systèmes composites associant les propriétés orientationnelles d'un cristal liquide au caractère de rigidité d'un polymère ont été présentés. Si le réseau offre une certaine tenue mécanique, il influence simultanément les propriétés d'ordre, l'alignement, les déformations et les défauts.

Deux types de systèmes ont été envisagés. Dans le premier, à porosité fermée, le cristal liquide est encapsulé sous forme de gouttelettes dans une matrice de polymère amorphe. Le second, à porosité ouverte, est un réseau anisotrope résultant d'une architecture macromoléculaire immergée dans le cristal liquide. Ces systèmes intermédiaires présentent la possibilité de piéger de façon permanente ou temporaire l'ordre cristal liquide modifié ou non, par un agent perturbateur comme un champ électrique. Les caractéristiques de ces matériaux dépendent non seulement des constituants du système mais aussi du chemin suivi lors de sa préparation. Les processus mis en jeu sont souvent complexes : d'une part, la réticulation s'effectue en milieu anisotrope et, d'autre part, elle induit une séparation de phase laquelle modifie à son tour la réticulation. Un point essentiel est lié à la structure du réseau, l'anisotropie des molécules le constituant, et l'ordre mésomorphe qui en résulte.

Des applications potentielles résultent des caractéristiques optiques et électro-optiques de ces matériaux, lesquelles sont liées à une diffusion ou une réflexion sélective de la lumière associée à des effets mémoire et de bistabilité. Les propriétés de réflexion sélective sont intéressantes pour le contrôle du flux lumineux solaire ; elles permettent, en particulier, de minimiser l'augmentation de la température du matériau. La réticulation seule du pré-polymère permet d'élaborer des composés optiques passifs (filtres, polariseurs linéaires ou circulaires). Si la réticulation s'effectue à partir d'un mélange avec un cristal liquide standard, il est possible d'obtenir des composants actifs dont les caractéristiques et le comportement dépendront de la phase cristal liquide encapsulée et de sa modification par un champ externe. La réticulation sur des substrats dont les surfaces sont non planes et/ou ont été traitées, peut offrir des réseaux de diffraction facilement reproductibles.

Par ailleurs, des travaux récents portent sur l'inclusion de photochromes dans la phase cristal liquide et leur utilisation en tant que matériaux, d'une part, commandables électriquement et, d'autre part, adaptatifs à un flux lumineux. Ces caractéristiques peuvent être obtenues séparément ou simultanément. Associées aux effets mémoire que présentent également ces matériaux, elles en font de bons candidats pour ce que l'on nomme communément des "matériaux intelligents" ■

Remerciements

Les clichés de microscopie électronique sur les gels cholestériques ont été réalisés au CEMES (UPR CNRS 8011-Toulouse) par A. Boudet et son équipe (V. Tournier-Lasserre et P. Sopéna) que nous remercions. Les expériences sur les gels smectiques chiraux ont été effectuées par l'un d'entre nous (M. Mitov) à l'Université de Chalmers (Suède) au sein du laboratoire du Professeur S.T. Lagerwall que nous remercions ainsi que la DGA-DRET (contrat 93811-21/A000) pour son soutien.

Bibliographie

Micro-inclusions de cristal liquide dans une matrice polymère :

- [1] J.W. Doane, N. Vaz, B.-G. Wu et S. Zumer, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 269 (1986).
- [2] H.-S. Kitzerow, *Liq. Cryst.*, **16** (1), 1 (1994) : pour un article de revue.
- [3] P. Sixou, M. Radian, *La Recherche*, **237**, 1354 (1991).

Gels cristaux liquides :

- [4] R.A.M. Hikmet, *Adv. Mater.*, **4** (10), 679 (1992) : pour une revue de propriétés optiques et électro-optiques de divers systèmes.
- [5] D.-K. Yang, L.-C. Chien et J.W. Doane, *Appl. Phys. Lett.*, **60** (25), 3102 (1992) : sur différents types de gels cholestériques.
- [6] J. Pirs, R. Blinc, B. Marin, S. Pirs et J. W. Doane : *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **264**, 155 (1995) : sur les gels de cristaux liquides ferro-électriques.

[7] M. Mitov, H. Ishii, G. Andersson, S.T. Lagerwall, L. Komitov et P. Sixou : article sur la stabilisation de l'ordre smectique chirale par un réseau polymère (à paraître).

Etudes en microscopie électronique de micro-inclusions de cristal liquide cholestérique :

- [8] J. Pierron, V. Tournier-Lasserre, P. Sopéna, A. Boudet, P. Sixou et M. Mitov : *J. Phys. II*, **5**, 1635 (1995).

Nucléation et la croissance de structures spirale lors du dévissage de l'hélice cholestérique par un champ électrique :

- [9] M. Mitov et P. Sixou, *J. Phys. II*, **2**, 1659 (1992).
- [10] M. Mitov et P. Sixou, *Mod. Phys. Lett. B*, **9** (15), 929 (1995).
- [11] M. Mitov et P. Sixou, *Physica B*, **216**, 132 (1995).

Piégeage des structures spirale au sein d'un réseau polymère :

- [12] M. Mitov et P. Sixou, *J. Mat. Sci. Lett.*, **14** (21), 1518 (1995).

Réseaux de diffraction :

- [13] M. Schadt, H. Seiberle, A. Schuster et S.M. Kelly, *Jap. J. Appl. Phys.*, **34**, L764 (1995).

Introduction de composés photochromes dans un cristal liquide :

- [14] P. Sixou et al (à paraître).

Effets mémoire

- [15] A. Magnaldo, J. Nourry, P. Sixou, *J. Appl. Phys* (sous presse).

Matériaux intelligents

- [16] P. Sixou, A. Magnaldo, J. Nourry, C. Laye. *Proceeding ICIM'96* (sous presse).

Verres électrocommandables

- [17] P. Sixou : *Actives glasses. Proceeding 29th ISATA* (sous presse).

Séminaire Daniel Dautreppe 1996

S.F.P., Section de Grenoble

16-20 septembre 1996 - Saint-Hugues-de-Biviers

De l'angström au micron : les nouvelles microscopies et leurs applications

Comme chaque année, au mois de septembre, la section de Grenoble de la S.F.P. organise le séminaire Daniel Dautreppe. Cette année, le thème abordé concerne les nouvelles microscopies et leurs applications en physique, en biologie et en sciences des matériaux. Le séminaire qui se déroule sur cinq jours avec une trentaine d'orateurs invités sera l'occasion de présenter à la communauté scientifique

grenobloise les progrès accomplis en microscopie de proximité (force atomique, effet tunnel, optique en champ proche), en microscopie électronique (analyse chimique, holographie, in situ) et de décrire de nouvelles techniques, en particulier celles utilisant les faisceaux de rayons X focalisés. Le séminaire se déroulera du 16 au 20 septembre 1996, au centre Saint-Hugues-de-Biviers, dans la banlieue de Grenoble.

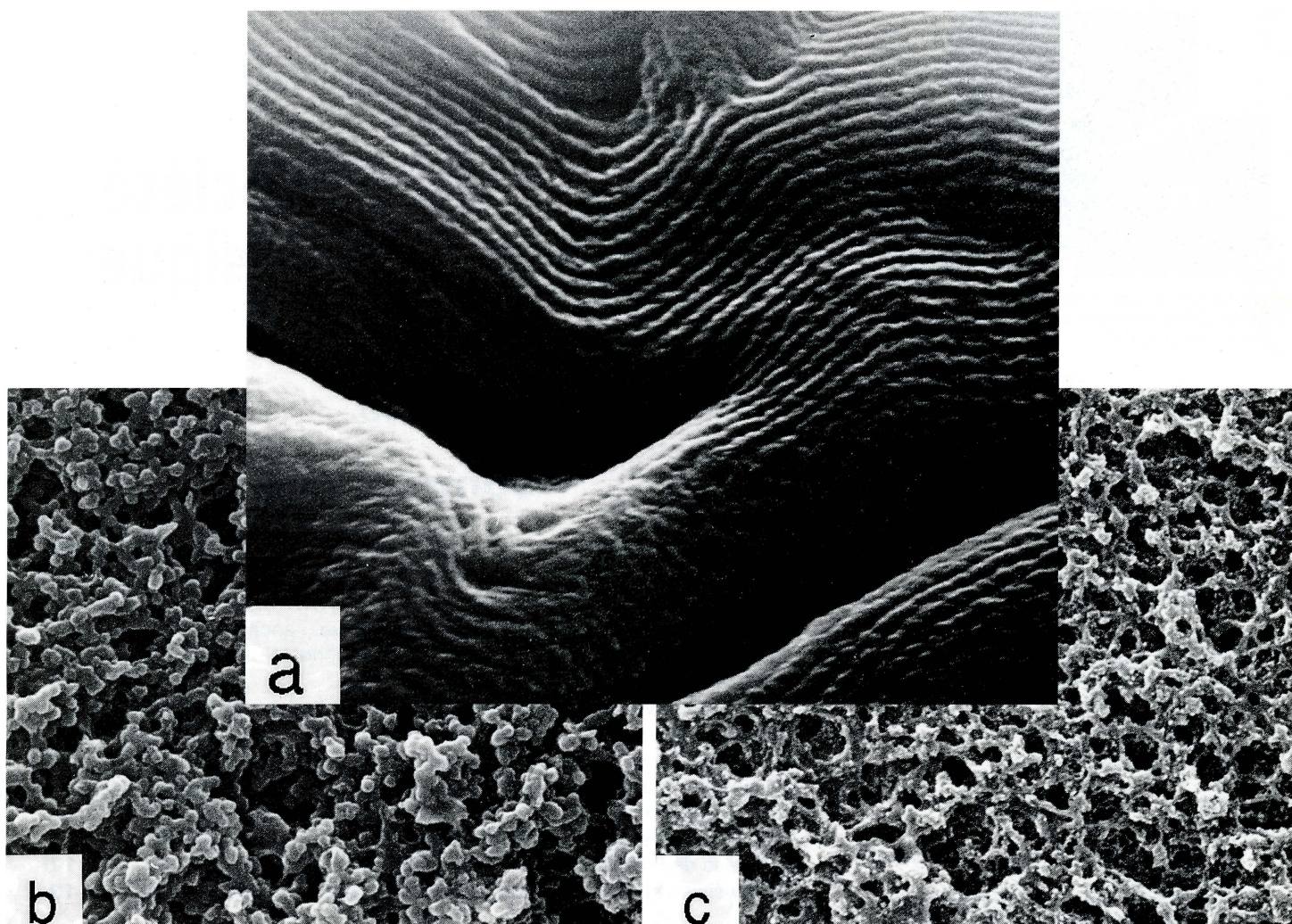
(Contact : M. Magnea, CEA, Grenoble, tél. : 76 88 31 33; e-mail nmagnea@cea.fr)

NOUVEAUX MEMBRES ADMIS A LA SOCIÉTÉ

Conseil avril 1996 (suite de la page 2)

- GACQUER William, IAP - Paris
- GOZE Frédéric, Vernajoul
- IQBAL Mahdi, SNCMP - INSA - Toulouse
- JASMIN Serge, Thomson - Orsay
- JOLY Stéphane, Univ. du Maine - Le Mans
- LABORIE Jean-Marc, Grenoble
- LOHNER Franck, Illkirch Grafenstaden
- MAGNALDO Alastair, LPMC - UNSA - Nice
- MARGERIT Pierre, Sapois
- MARTIN Philippe, Strasbourg
- MARTINEZ Eugénie, CEA - Bruyères le Chatel
- MSIKA Laurent, Rosny sous Bois
- NEFFATI Riadh, LPS - Orsay
- NICOLEAU Serge, LAPP - Annecy le Vieux

(suite page 13)



NUMÉRO 105 Nouvelle série

Abonnement : 250 F

le numéro : 60 F

Publication pentannuelle

JUILLET 1996

Société Française de Physique
Siège social et Administration
33, rue Croulebarbe
75013 Paris - Tél. : 44.08.67.10

Reconnue d'Utilité Publique
par décret du 15 janvier 1881
Membre de la Société
Européenne de Physique

AU SOMMAIRE

- 3 Suspensions de particules magnétiques, M. FERMIGIER et Y. GRASSELLI
- 6 Des cristaux liquides..., P. SIXOU et al.
- 12 Recrutement des enseignants dans les Universités, J. JOFFRIN
- 15 Nécessité et sûreté de Superphénix..., R. BARJON
- 24 Des billes de silice..., V. LEFÈVRE
- 28 Matière molle à l'Institut Curie, J. PROST
- 32 ÉDITORIAL, M. LAMBERT



bulletin de la société française de physique