



HAL
open science

Étude des propriétés de polymères cristaux liquides en peigne en optique non linéaire.

Dominique Gonin Peysson

► **To cite this version:**

Dominique Gonin Peysson. Étude des propriétés de polymères cristaux liquides en peigne en optique non linéaire.. Polymères. Université Paris 6, 1994. Français. NNT: . tel-01322812

HAL Id: tel-01322812

<https://hal.science/tel-01322812>

Submitted on 14 Sep 2021

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

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

THESE de DOCTORAT de l'UNIVERSITE PARIS 6

Spécialité

Sciences des Matériaux

Présentée

par Mademoiselle Dominique GONIN

pour obtenir le titre de DOCTEUR de l'UNIVERSITE PARIS 6

Sujet :

ETUDE DES PROPRIETES DE POLYMERES CRISTAUX
LIQUIDES EN PEIGNE EN OPTIQUE NON LINEAIRE

Soutenu le 28 Septembre 1994

Devant le jury composé de :

Mme C. NOEL	
MM F. KAJZAR	
MM Y. LEVY	Rapporteur
MM L. MONNERIE	
MM J. P. VAIRON	
MM G. WEILL	Rapporteur

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physico-Chimie Structurale et Macromoléculaire dirigé par Lucien Monnerie. Je lui suis reconnaissante pour la confiance qu'il m'a accordée en m'acceptant au sein de son équipe de recherche, et le remercie d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

Je remercie Claudine Noël et François Kajzar, grâce à qui j'ai pris un réel plaisir à réaliser ce travail de thèse.

Claudine Noël a suivi avec régularité l'évolution de mes travaux tout au long de ces trois années. Tout en me laissant une totale liberté de démarche dans mes recherches, elle s'est toujours montrée disponible pour me conseiller efficacement, tant sur les problèmes de fond que pour les questions expérimentales. Je la remercie de m'avoir fait bénéficier de ses larges connaissances dans le domaine des polymères cristaux liquides, et je n'oublierai pas les discussions scientifiques animées que nous avons connues. Je lui suis vraiment reconnaissante d'avoir toujours soutenu et aidé à valoriser mon travail, que ce soit dans le cadre de conférences ou à titre personnel.

Je suis infiniment redevable à François Kajzar de avoir accueilli avec tant de gentillesse l'éternel "visiteur" que j'ai souvent été à Saclay. Je suis toujours restée très admirative devant son immense connaissance de la physique, et la simplicité avec laquelle il m'a inculqué les notions de base de l'optique non-linéaire. Je le remercie chaleureusement pour sa disponibilité et pour ses conseils toujours ingénieux et très prolifiques. Sa passion pour les sciences ne peut être que communicative, et j'ai pris un réel plaisir à discuter avec lui. Je suis heureuse qu'il fasse partie de mon jury.

Je remercie Alain Leborgne pour m'avoir dirigée avec beaucoup de gentillesse lors de la synthèse des copolyéthers, ainsi que Remi Meyrueix, qui a accepté de prendre part avec dynamisme à ces travaux sur les polymères cristaux liquides.

Je suis très honorée que Messieurs Yves Levy et Gilbert Weill aient accepté la tâche d'être rapporteurs de cette thèse, et j'adresse ma sincère reconnaissance à Monsieur Jean-Pierre Vairon pour siéger dans ce jury.

Merci encore à Monsieur Chollet qui a volé de nombreuses fois à mon secours, que ce soit lors de mesures d'indices et de pertes, ou lors des vicissitudes causées par mes divers moyens de locomotion.

Merci à tous les membres du laboratoire LPEM, qui ont adopté parmi eux avec gentillesse cet être hybride, ni vraiment thésarde du CEA, ni vraiment visiteur... Je remercie tout particulièrement Grégory Gadret, Roger Gras, le Grand Médecin du Carry, ainsi que Paul Raimond et André Lorrin.

J'adresse également ma gratitude aux membres du laboratoire PCSM, particulièrement à Isabelle Bellier qui nous donne sans compter toute sa bonne humeur .

J'ai eu la chance de travailler dans deux laboratoires, et de pouvoir bénéficier ainsi dans chacun d'entre eux de la bonne ambiance entre thésards. Je compte maintenant parmi eux de nombreux amis.

Merci enfin de la part de Marie Curie, de Clémentine, de Madame Rockefeller et de Zerbinette à tous les membres de la troupe de théâtre.

RESUME EN ANGLAIS

Many studies have been carried out to realize organic materials for Non Linear Optics (NLO). In such materials, polarizable aromatic pendant side groups are grafted on the macromolecular chain, and the resulting polymer is poled under a strong DC electric field. The originality of my doctoral research project was to use polymers of the same type, but possessing a liquid crystalline character and to show that the axial ordering of the mesophases could be used to enhance field-induced polar ordering. Four polymers bearing the same NLO mesogenic group (the oxy-4-4'-cyanobiphenyl OCB) have been studied, namely two copolyethers A and B, a polyacrylate C and a polymethacrylate D. A and C are liquid crystalline, whereas B and D are isotropic at rest. The microscopic and macroscopic parameters of the systems have been carefully measured, in order to compare the experimental results to the theoretical models.

I showed that polymers B and D can be pulled through the N/isotropic transition by the electric field. The liquid crystalline polymers A and C are much more efficient than the conventional materials (19pm/V at 1,06 μ m for polymer C after relaxation), and their behavior is in good agreement with the statistical models. In the liquid crystalline polymers A and C the coefficient is enhanced by a factor of about 3.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

1

PARTIE I

I.1 GENERATION DE SECOND HARMONIQUE (GSH) DANS LES POLYMERES ...5

I.1.1 Généralités sur l'Optique Non-Linéaire (ONL) dans les matériaux organiques.....5

I.1.1.1 Introduction.....5

I.1.1.2 Performances des principaux matériaux utilisés à l'heure actuelle.....6

I.1.1.3 Origine, description mathématique.....6

o *Au niveau macroscopique*.....6

o *Au niveau microscopique*.....8

o *Relation entre polarisabilité et susceptibilité*.....10

I.1.1.4 Applications.....12

I.1.1.5 Génération de Second Harmonique.....14

I.1.2 ONL quadratique.....16

I.1.2.1 Ingénierie moléculaire.....16

I.1.2.2 Formulation mathématique, hypothèses simplificatrices.....18

o *Description tensorielle*.....18

o *Hypothèses simplificatrices*.....18

I.1.2.3 Mises en forme des matériaux non-centrosymétriques.....20

o *Conservation au niveau macroscopique des effets NL quadratiques d'origine moléculaire*.....20

o *Les différents matériaux envisagés*.....20

I.1.2.4 Polymères pour l'ONL.....22

o *Principe*.....22

o *Evolution et diversité des systèmes*.....22

I.2 LES POLYMERES CRISTAUX LIQUIDES (PCLs) EN PEIGNE.....25

I.2.1 Principe, découplage par le biais de l'espaceur.....	25
I.2.2 Généralités sur les cristaux liquides.....	26
I.2.2.1 Introduction.....	26
o <i>Historique</i>	26
o <i>Définition</i>	27
o <i>Origine moléculaire</i>	28
o <i>Moyens d'investigation</i>	29
I.2.2.2 Description des phases de type cristal liquide étudiées.....	29
o <i>Les nématiques (N)</i>	29
o <i>Les smectiques A (SA)</i>	31
I.2.3 L'ordre dans les cristaux liquides.....	32
I.2.3.1 Fonction d'orientation, paramètre d'ordre.....	32
o <i>Définition</i>	32
o <i>Description au niveau microscopique</i>	32
o <i>Description au niveau macroscopique</i>	34
I.2.3.2 Orientation des mésogènes.....	34
o <i>Orientation par effets de surface</i>	35
o <i>Orientation par champ électrique</i>	35
o <i>Facteur de champ local dans les cristaux liquides</i>	37
I.2.4 Avantages des PCLs en ONL quadratique.....	38
I.2.4.1 Introduction.....	38
I.2.4.2 Polymères cristaux liquides synthétisés pour l'ONL.....	41
o <i>PCLs hôtes et copolymères portant des chromophores et des unités mésogènes distinctes</i>	42
o <i>PCLs renfermant des unités mésogènes efficaces en ONL</i>	44
I.2.4.3 Récapitulatif des résultats obtenus avec ces matériaux en ONL quadratique.....	48
I.3 MODELES THEORIQUES.....	57
I.3.1 Polarisation sous champ électrique continu.....	57

I.3.1.1	Modèle isotrope.....	57
	o <i>Modèle isotrope</i>	57
	o <i>Hypothèse de Robin</i>	58
	o <i>Hypothèse de Herminghaus</i>	58
I.3.1.2	Modèle d'Ising.....	59
I.3.1.3	Modèle de Singer, Kuzyk et Sohn (modèle SKS).....	59
I.3.1.4	Modèle de Maier-Saupe étendu par Van der Vorst et Picken (modèle MSVP).....	61
I.3.2	Effets électrooptiques induits par effet piézoélectrique dans un milieu anisotrope.....	62

PARTIE II

II.1	LES POLYMERES CRISTAUX LIQUIDES EN PEIGNE ETUDIES.....	65
II.1.1	Présentation des matériaux utilisés.....	65
II.1.1.1	Choix des polymères.....	65
	o <i>Le groupement actif</i>	65
	o <i>Le caractère cristal liquide</i>	65
	o <i>Chaîne principale, longueur d'espaceur le compromis T_g/T_{NI}</i>	67
II.1.1.2	Formules chimiques	68
II.1.2	Caractérisation des chromophores.....	69
II.1.2.1	Détermination des grandeurs linéaires.....	69
	o <i>Détermination du moment de transition μ_{01} à partir des données spectroscopiques</i>	69
	o <i>Mesure de la variation de moment dipolaire $\Delta\mu=\mu_{11}-\mu_{00}$ entre l'état fondamental et l'état excité</i>	71
	o <i>Mesure du moment dipolaire, comparaison des différentes méthodes de calcul</i>	73
II.1.2.2	Détermination de l'hyperpolarisabilité β par des mesures combinées de second et troisième harmonique en solution.....	78
	o <i>Principe</i>	78

o Modèles à deux niveaux.....	78
o Présentation des techniques de mesure.....	81
o Montage expérimental, résultats, discussions.....	83
II.1.3 Synthèse des copolyéthers.....	90
II.1.4 Caractérisation des polymères étudiés.....	91
II.1.4.1 Degrés de substitution, masses moléculaires.....	91
II.1.4.2 Caractérisation des phases CL par microscopie optique et diffraction des rayons X.....	92
II.1.4.3 Détermination des températures de transition.....	95
o Transition vitreuse T_g , transition nématique/isotrope T_{NI}	95
o Recherche des T_{NI} virtuelles par la méthode des diagrammes de phase.....	96
II.1.4.4 Détermination de la densité des polymères en masse.....	98
II.1.5 Conclusion.....	100
II.2 POLARISATION DES FILMS MINCES.....	103
II.2.1 Préparation et caractérisation des films minces.....	103
II.2.1.1 Mode opératoire.....	103
II.2.1.2 Mesure des densités en chromophores, des indices de réfraction et des facteurs de champ locaux.....	105
o Densité en chromophores.....	105
o Indices de réfraction.....	106
o Facteurs de champ locaux.....	109
II.2.1.3 Mesure de pertes par propagation.....	111
o Méthode de mesure.....	111
o Résultats.....	112
II.2.2 Étude de l'orientation des chromophores.....	113
II.2.2.1 Détermination du paramètre d'ordre.....	113
o Par des mesures d'absorption optique.....	113
o Par des mesures de biréfringence.....	116

II.2.2.2 Estimation de l'orientation induite par la technique de dépôt à la tournette.....	117
II.2.2.3 Etude de l'orientation des chromophores par effet thermique.....	117
o <i>Variation de la densité optique maximale</i>	118
o <i>Déplacement en longueur d'onde du maximum d'absorption</i>	120
II.2.2.4 Etude de l'orientation sous champ électrique.....	124
o <i>Déplacement du λ_{max} sous champ effet Stark</i>	124
o <i>Orientation par électrodes</i>	125
o <i>Orientation par effet corona</i>	128
II.2.3 Conclusion.....	134

PARTIE III

III.1 CARACTERISATION PAR GSH.....	137
III.1.1 Dispositif expérimental.....	137
III.1.2 Exploitation des résultats.....	138
III.1.3 Homogénéité de la réponse en GSH sur la surface du film.....	143
III.1.4 Dispersion de d_{33}	145
III.1.5 Conclusion	147
III.2 CARACTERISATION PAR LA MESURE DU SIGNAL ELECTROOPTIQUE (EO)	149
III.2.1 Technique.....	149
III.2.2 Exploitation des résultats.....	150
III.2. 3 Résultats.....	151
III.3 COMPARAISON DE LA REPOSE EN ONL DES PCLs PAR RAPPORT AUX MATERIAUX ISOTROPES	155

III.3.1 Au niveau orientationnel.....	155
III.3 1.1 Comparaison avec les modèles théoriques existants.....	155
o <i>Effet Stark, modifié pour les milieux fortement anisotropes</i>	155
o <i>Modèles orientationnels</i>	157
III.3 1.2 Influence du caractère anisotrope des molécules.....	161
o <i>Influence du potentiel moléculaire anisotrope</i>	161
o <i>Modification du caractère anisotrope dans le modèle MSVP</i>	164
III.3 1.3 Processus moléculaires d'orientation.....	165
o <i>Orientation des domaines</i>	165
o <i>Influence des chaînes macromoléculaires</i>	171
o <i>Etude de la relaxation</i>	173
III.3.2 Evaluation de l'augmentation de l'efficacité par le caractère cristal liquide.....	179
III.3 2.1 Par comparaison avec des polymères greffés non cristaux liquides...	179
III.3 2.2 D'après les prévisions des modèles d'orientation.....	180
III.3.3 Conclusion.....	181

CONCLUSION GENERALE	183
---------------------	-----

REFERENCES	189
------------	-----

ANNEXES

ANNEXE A : Considérations thermodynamiques, théorie du champ moléculaire dans les nématiques

ANNEXE B : Géométrie de cellules et dispositifs utilisés pour l'étude des PCLs pour l'ONL

ANNEXE C : Diffusion de la lumière due aux fluctuations d'orientation dans les nématiques, effet d'un champ électrique

ANNEXE D : Formules

INTRODUCTION

the 1990s, the number of people in the UK who are aged 65 and over has increased from 10.5 million to 13.5 million (1990-2000) (Office for National Statistics 2001).

There is a growing awareness of the need to address the health care needs of the elderly population. The Department of Health (2001) has set out a strategy for the care of the elderly, which includes a commitment to improve the quality of care for the elderly and to ensure that the needs of the elderly are met.

The aim of this paper is to explore the experiences of elderly people who are living in care homes and to identify the factors that influence their quality of life.

The paper is structured as follows. First, a brief overview of the care home sector is provided. Then, the experiences of elderly people living in care homes are explored. Finally, the factors that influence the quality of life of elderly people living in care homes are identified.

Care homes

Care homes are residential establishments that provide care and accommodation for elderly people who are unable to live independently in their own homes.

There are a number of different types of care home, including residential care homes, nursing homes, and care homes for the elderly.

Residential care homes provide care and accommodation for elderly people who are unable to live independently in their own homes. They are usually run by local authorities or private companies.

Nursing homes provide care and accommodation for elderly people who are unable to live independently in their own homes. They are usually run by local authorities or private companies.

Care homes for the elderly provide care and accommodation for elderly people who are unable to live independently in their own homes. They are usually run by local authorities or private companies.

The care home sector is a complex and diverse one, with a wide range of services and facilities. It is important to understand the experiences of elderly people living in care homes in order to improve the quality of care and to ensure that their needs are met.

Quality of life

Quality of life is a subjective measure of an individual's well-being. It is influenced by a number of factors, including physical health, mental health, and social relationships.

For elderly people living in care homes, quality of life is often affected by the care and accommodation they receive. It is important to understand the factors that influence the quality of life of elderly people living in care homes in order to improve the quality of care and to ensure that their needs are met.

Method

The data for this study were collected from a survey of elderly people living in care homes. The survey was conducted in 2001 and included 100 elderly people living in care homes.

The survey included questions about the respondents' demographic characteristics, their health and well-being, and their experiences of living in a care home.

The data were analysed using statistical methods. The results of the analysis are presented in the following sections.

Results

The first section of the results describes the demographic characteristics of the elderly people living in care homes. The second section describes their health and well-being. The third section describes their experiences of living in a care home.

The demographic characteristics of the elderly people living in care homes are shown in Table 1. The majority of the respondents were female (80%) and were aged 75 and over (70%).

The health and well-being of the elderly people living in care homes is shown in Table 2. The majority of the respondents reported good health (70%) and were satisfied with their quality of life (60%).

The experiences of the elderly people living in care homes are shown in Table 3. The majority of the respondents reported that they were satisfied with the care and accommodation they received (70%).

The factors that influence the quality of life of elderly people living in care homes are shown in Table 4. The most important factors were the quality of care and accommodation (70%), the social relationships of the respondents (60%), and the respondents' health and well-being (50%).

INTRODUCTION

Le gigantesque développement des télécommunications et du traitement de l'information observé durant ces dernières décennies a certainement modifié fortement le comportement de notre société. Les échanges entre les hommes se sont étendus et perfectionnés, jusqu'à devenir à la fois internationaux et instantanés.

Sous des formes de plus en plus complexes, l'information est véhiculée à travers le monde à la vitesse de la lumière. Car le progrès majeur permettant de répondre à des besoins sans cesse plus exigeants est la photonique, et le photon a remplacé l'électron comme vecteur de l'information. Analogue à l'électronique, la photonique permet d'acquérir, de stocker, de transmettre et de traiter les données transmises. Mais ses potentiels d'application dépassent très largement ceux développés jusqu'à maintenant avec l'électronique, et font rêver chercheurs et ingénieurs. Ainsi, l'ordinateur optique bénéficierait d'un gain de débit d'informations de plusieurs ordres de grandeur, de l'absence de phénomènes parasites entre guides adjacents et de la reconfiguration possible des connexions source/récepteur. Plus avant, la richesse des interconnexions pourrait être mise à profit pour la réalisation de réseaux de neurones.

L'état actuel des connaissances impose cependant de rester plus modeste.

L'optique non-linéaire devrait jouer un rôle primordial dans l'opto-électronique, non pas au niveau du transfert des données optiques mais de leur traitement .

La génération de second harmonique, par exemple, permet de diviser par deux la longueur d'onde d'une diode laser, ce qui conduit à multiplier par un facteur quatre la densité d'informations stockées sur un disque optique.

D'autres phénomènes semblables peuvent être utilisés pour traiter le signal lumineux, comme les mélangeurs de fréquence, les modulateurs de phase ou d'amplitude, les commutateurs optiques, ...

Les matériaux pouvant être utilisés pour leurs propriétés en optique non linéaire sont de natures très différentes, et de fait, tout système est le siège de phénomènes non-linéaires s'il est placé dans un champ optique suffisamment intense.

La non-linéarité découle de la modification importante des caractéristiques optiques du milieu sous l'action d'une onde électromagnétique, due à un déplacement de molécules, de charges ioniques ou d'électrons. Les matériaux inorganiques, actuellement sur le marché, sont les premiers matériaux à avoir été développés. Leurs propriétés résultant du déplacement de charges ioniques les rendent susceptibles de se faire surpasser par une nouvelle génération de matériaux (semi-conducteurs et molécules organiques), dont la faible constante diélectrique et/ou l'origine électronique de la réponse non-linéaire en font des systèmes plus rapides et plus efficaces .

Pour que la réponse non-linéaire d'un matériau comporte une composante proportionnelle au carré du champ électrique (optique non-linéaire

quadratique), les molécules actives doivent être caractérisées par une densité électronique très dissymétrique. La non-centrosymétrie doit être ensuite conservée au niveau macroscopique au sein d'une structure ordonnée. Il n'existe que peu de systèmes naturels répondant à ces conditions de symétrie, et il faut généralement passer par un processus de mise en forme.

La nécessité d'allier efficacité, facilité de mise en forme, et compatibilité avec les guides optiques a conduit au développement de matériaux composites combinant les propriétés spécifiques de molécules organiques actives et la souplesse d'utilisation des polymères. Ceux-ci présentent l'intérêt de pouvoir être déposés aisément et à faible coût sous forme de films minces, possédant de bonnes qualités optiques et d'excellentes propriétés mécaniques.

La non-centrosymétrie du milieu est alors obtenue par polarisation sous champ électrique continu, à une température supérieure à la température de transition vitreuse du polymère. L'état d'orientation est ensuite figé par trempe thermique en présence du champ. Le degré d'ordre atteint lors de la polarisation dépend alors de la statistique de Boltzmann, et, partant, est limité de manière conséquente par l'énergie thermique.

L'idée, qui a été mise en pratique dans mon travail de thèse, a été de conjuguer les performances des polymères conventionnels pour l'optique non-linéaire, avec le caractère anisotrope des phases de type cristal liquide. Celles-ci, comme leur nom l'indique, présentent l'intérêt d'être fluide tout en bénéficiant d'un ordre moléculaire intrinsèque. Le processus de polarisation se fait dans un milieu dans lequel les états correspondant aux cas où les molécules sont alignées suivant le champ électrique, sont fortement favorisés. Des modèles théoriques récents, basés sur des considérations thermodynamiques, ont montré que l'efficacité pouvait être multipliée par un facteur compris entre 3 et 5 en utilisant des polymères cristaux liquides.

Dans cet esprit, l'objectif de mon travail de thèse a été de vérifier le bien-fondé de ces prédictions à partir de l'étude de deux polymères cristaux liquides de structures chimiques différentes, un copolyéther et un polyacrylate, portant le même groupement cristal liquide. Deux polymères similaires mais non cristaux liquides ont été également étudiés en parallèle, dans le but de comparer les propriétés de systèmes isotropes et cristaux liquides pour des conditions de polarisation et de caractérisation comparables.

Dans ce mémoire de thèse nous donnons :

- o une description générale de l'optique non-linéaire et des polymères cristaux liquides,

- o une revue des polymères cristaux liquides synthétisés pour l'optique non linéaire quadratique, ainsi que des mesures auxquelles ils ont donné lieu,

- o la description de la synthèse de copolyéthers à chaînes latérales de teneurs en groupements actifs variables, dont le plus substitué (80%) est cristal liquide et le moins substitué (55%) est isotrope au repos,

o les caractéristiques optiques, linéaires et non-linéaires, du groupement mésogène greffé, déterminées en solution sur une molécule modèle, l'oxycyanobiphényle, à partir de mesures spectroscopiques, diélectriques, de génération de second harmonique induit par un champ électrique et de génération de troisième harmonique,

o les résultats concernant les mesures de génération de second harmonique et du coefficient électrooptique de films de polymères polarisés par la méthode "corona",

o des considérations concernant les processus moléculaires intervenant lors de la polarisation sous champ ou de la relaxation des propriétés non-linéaires au cours du temps,

o l'évaluation du bénéfice apporté par le caractère cristal liquide. Celle-ci est effectuée par comparaison avec des matériaux conventionnels, ou à partir des modèles théoriques utilisés directement ou modifiés par nos soins pour obtenir une meilleure description des systèmes.

L'amélioration de la conservation des propriétés au cours du temps découlant de l'ordre présent dans le polymère est également discutée.

Tout au long de ce mémoire, nous avons essayé de mettre en évidence les similitudes et les différences de comportement des polymères cristaux liquides par rapport aux matériaux conventionnels.

PARTIE I

— Généralités sur l'ONL —
et les "cristaux liquides",
modèles théoriques

I.1 GENERATION DE SECOND HARMONIQUE (GSH) DANS LES POLYMERES

I.1.1 Généralités sur l'Optique Non-Linéaire (ONL) dans les matériaux organiques

I.1.1.1 Introduction

Le phénomène de non-linéarité ne se restreint pas au domaine de l'optique : toute réponse d'un matériau à une sollicitation extérieure particulièrement intense peut comporter une composante non-linéaire. En fait, on peut même considérer que la description linéaire n'est qu'une approximation d'un processus non-linéaire. Cependant, le caractère non-linéaire n'est observé que lorsque la contrainte appliquée au milieu est particulièrement forte, c'est à dire dans des situations extrêmes. Les premières études d'ONL ont suivi de près l'invention du laser en 1960, qui seul génère des champs électromagnétiques suffisamment intenses pour que l'approximation linéaire ne soit plus valable. Par la suite, l'amélioration des technologies laser a permis de mettre en évidence et de mieux comprendre les non-linéarités optiques. Les possibilités offertes par les non-linéarités optiques importantes des matériaux développés ont alors permis d'envisager des dispositifs "actifs" ayant pour fonction le traitement de signaux optiques.

Les réponses en ONL peuvent résulter de processus physiques très différents, et les recherches qui ont débuté il y a une quinzaine d'années, ont permis de développer des matériaux de plus en plus efficaces, ceci avec des temps de réponse de plus en plus courts. Trois étapes ont été franchies, permettant de passer de l'échelle de temps de la milliseconde à la femtoseconde :

- o les cristaux liquides, dont on modifie l'orientation par champ électrique afin de faire varier la susceptibilité (temps de réponse liés à la vitesse d'orientation des molécules, soit $\sim 10^{-3}$ s). La non-linéarité optique alors considérée est de nature différente de celle qui sera présentée dans ce travail,

- o les semi-conducteurs, où l'excitation résonnante (ou quasi résonnante) par le rayonnement laser permet de peupler le bas de la bande de conduction, et donc de modifier l'indice (temps caractéristiques liés à la durée de vie des états excités, entre 10^{-9} s et 10^{-12} s), la plupart des sels inorganiques (comme LiNbO_3) donnent accès à des temps de réponses comparables. Leurs propriétés électro-optiques sont dues pour l'essentiel aux vibrations des atomes sous l'effet du champ électromagnétique, modifiant localement l'indice,

- o certaines molécules organiques, pour lesquelles les phénomènes électroniques non résonnants ont des temps caractéristiques de 10^{-15} s.

Outre leurs temps de réponse particulièrement courts, les molécules organiques, par le jeu de l'ingénierie moléculaire, ont permis de réaliser des matériaux 10 à 100 fois plus efficaces que les meilleurs matériaux inorganiques, offrant ainsi des perspectives réalistes aux industriels. La complexité des matériaux organiques, intermédiaire entre celle des minéraux et celle des systèmes biologiques, offre des possibilités extrêmement riches. La conception

d'un édifice moléculaire peut être adaptée à une finalité physique précise, à l'aide de modèles associant propriétés structurales et caractéristiques macroscopiques.

I.1.1.2 Performances des principaux matériaux utilisés à l'heure actuelle

Les coefficients non-linéaires d_{ij} (notation de Voigt, cf. paragraphe I.1.2) et les fenêtres de transparence de différents matériaux organiques et inorganiques sont donnés dans le tableau suivant (Stegeman, 1991).

Matériaux	d_{ii} (pm/V)	d_{ij} (pm/V)	transparence (nm)
LiNbO ₃	41	5,8	400-2500
β -BaB ₂ O ₄	2,0	0,3	190-3500
KTiOPO ₄	4	7	350-4500
MMONS	184	71	530-1600
MNA	165	25	480-2000
NPP	30	84	480-1800
DMNP	30	90	
DAN	5	50	485-2270
DCV/PMMA	19	6	
DCANP	8	2	400-2000

MMONS 3-Méthyl-4-méthoxy-4-nitrostilbène

MNA 2-Méthyl-4-nitroaniline

NPP N-(4-Nitrophényl)-(L)-prolinol

DMNP 3,5 Diméthyl-1-(4-nitrophényl) pyrazole

DAN 4-(N,N-Diméthylamino)-3-Acétamidonitrobenzène

DCV/PMMA Colorant dicyanovinyl dissous dans un copolymère (polymère polarisé)

DCANP 2-Docosylamino-5-nitropyridine (film de Langmuir-Blodgett)

I.1.1.3 Origine, description mathématique

o Au niveau macroscopique

Dans la suite de ce travail, nous considérerons des milieux organiques qui sont en général isolants et non magnétiques, et pour lesquels les non-linéarités optiques sont générées par des électrons liés. Ils peuvent donc être traités en tant que matériaux diélectriques. L'interaction d'une onde électromagnétique avec le matériau sera régie par la polarisation P résultant du déplacement des électrons induit par le champ $E(\omega, k)$. Celle-ci va s'opposer au champ électrique extérieur, et l'effet ainsi généré va tendre à réduire les forces entre les charges d'une quantité proportionnelle à P . Si le champ n'est pas trop intense, la polarisation induite est de la forme :

$$P(\omega) = \chi^{(1)} \cdot E \quad \text{I.1-1}$$

où $\chi^{(1)}$ est la susceptibilité linéaire, liée à la constante diélectrique ϵ définissant le matériau ($\epsilon = 1 + 4\pi\chi^{(1)}$). La susceptibilité linéaire est un tenseur du second rang, permettant de relier la polarisation dans une direction donnée aux composantes du champ électrique selon une direction arbitraire. E étant un champ électromagnétique, les grandeurs P , $\chi^{(1)}$ et ϵ sont fonction de la pulsation ω . Dans le domaine des fréquences optiques, les phénomènes d'absorption et de réflexion peuvent être décrits par les indices optiques, et dans un milieu isotrope on pourra poser simplement que l'indice au carré est égal à la constante diélectrique. Pour une fréquence proche de la fréquence de résonance, correspondant à l'absorption électronique, l'indice sera complexe: $n_c = n + ik$, la partie imaginaire k décrivant l'absorption de la lumière par le milieu.

La propagation de la lumière dans le milieu diélectrique est dictée par les équations de Maxwell, qui relient les grandeurs électriques et magnétiques macroscopiques aux densités de charges et de courant. Il faut également introduire les relations constitutives qui représentent une hypothèse additionnelle à ces équations. Lorsque le milieu est globalement neutre et non magnétique, et que l'on se limite au terme dipolaire électrique P , l'équation décrivant la propagation de l'onde est de la forme :

$$\nabla^2 E = - \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} \quad \text{I.1-2}$$

où c est la célérité de la lumière dans le vide. Cette équation permet de relier les variations temporelles et spatiales du champ électromagnétique en tenant compte des caractéristiques du milieu par l'intermédiaire de la constante diélectrique ϵ .

Lorsque le milieu est soumis à un champ électromagnétique intense, la polarisation n'est plus linéaire, mais peut être décomposée dans l'approximation dipolaire en une série de puissances de E :

$$P = P_L + P_{NL} = \chi^{(1)} E + (\chi^{(2)} E \cdot E + \chi^{(3)} E \cdot E \cdot E + \dots) \quad \text{I.1-3}$$

Le premier terme de la polarisation non-linéaire est quadratique en fonction de E , et le tenseur de rang trois $\chi^{(2)}$ est la susceptibilité non-linéaire du second ordre. De façon similaire, les termes d'ordres supérieurs seront caractérisés par des tenseurs de rang 4, 5, ... correspondant aux effets du troisième, quatrième ordre, etc... Plus les effets sont d'ordre élevé, moins ils sont perceptibles, les coefficients des tenseurs de susceptibilité correspondants prenant des valeurs très faibles. Nous n'étudierons par la suite que les effets du second ordre (ONL quadratique). L'équation I.1-3 peut être reformulée de la manière suivante :

$$P = \chi_{\text{eff}} \cdot E \quad \text{I.1-4}$$

qui permet, par analogie avec l'équation I.1-1, de traiter le problème de façon analogue au cas linéaire. Cependant, l'indice optique du matériau sera fonction de E , et la propagation d'une onde optique traversant le milieu sera modifiée comme le montre l'équation de propagation non-linéaire:

$$\nabla^2 E = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 D_L}{\partial t^2} - \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 P_{NL}}{\partial t^2} \quad \text{I.1-5}$$

avec D_L l'induction électrique linéaire, donnée par la relation : $D_L = E + 4\pi P_L = \epsilon E$. Cette équation de propagation fait apparaître des termes de couplage entre les champs électromagnétiques interagissant dans la matière. Dans le cas le plus général, on obtient un système d'équations couplées dont la résolution est relativement complexe, et il faut se livrer le plus souvent à des approximations. Dans le cas de la GSH, les pulsations des deux champs électromagnétiques interagissant sont égales, et l'équation se réduit à une équation différentielle du deuxième ordre. La résolution de l'équation met en évidence deux types de propagation associés respectivement à l'onde libre de pulsation ω et de vecteur d'onde $k_{2\omega} = (2\omega \cdot n_{2\omega})/c$, et à l'onde liée, de vecteur d'onde $2k_\omega = 2(\omega \cdot n_\omega)/c$.

o Au niveau microscopique

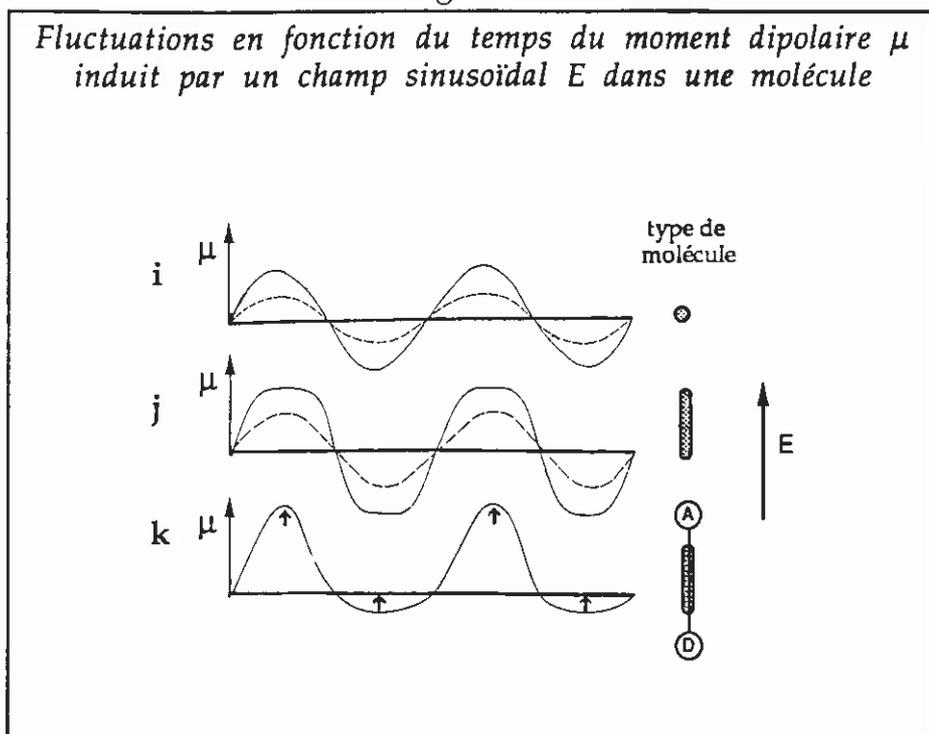
L'origine des effets optiques linéaires et non-linéaires réside dans les entités microscopiques moléculaires. Le concept de base s'appuie sur la description du mouvement des électrons polarisables existant dans les molécules constituées de systèmes conjugués. Une description simplifiée du mouvement des électrons au sein de la molécule peut être obtenue à partir du modèle de l'oscillateur forcé de Lorentz (Zernike *et al.*, 1973). La liaison reliant un électron à la molécule est assimilée à un ressort, et le champ électrique exerce une force sur l'électron égale à eE , où e est la charge de l'électron. Le moment dipolaire induit est proportionnel au déplacement x de l'électron :

$$\mu_{ind} = -e x \quad \text{I.1-6}$$

Si la molécule polarisable interagit avec un champ optique de fréquence ω , le déplacement moyen des électrons suit l'amplitude sinusoïdale du champ, au signe près (voir Fig.I.1.1.a, courbe i). Pour utiliser l'analogie de l'oscillateur, on dira que la force de rappel s'opposant à l'écartement x de l'électron par rapport à sa position d'équilibre s'écrit : $F = -m\omega_0^2 x$, où ω_0^2 est la pulsation propre de l'oscillateur et m , la masse de l'électron. La résolution de l'équation de mouvement, en introduisant un terme d'atténuation proportionnel à la vitesse et au double du facteur d'atténuation Δ , permet de trouver une solution pour x qui est proportionnel à E . Le moment dipolaire donné par l'équation I.1-6 suit donc également le champ électrique sinusoïdal :

$$\mu_{ind} = \frac{e^2}{m} \frac{E(\omega)}{(\omega_0 - 2i\Delta - \omega)^2} \quad \text{I.1-7}$$

Fig.I.1.1.a



Lorsque l'amplitude du champ croît, la réponse sinusoïdale subit une distorsion (Fig.I.1.1.a, courbe j), toutefois elle reste symétrique. La réponse de la molécule contient donc des termes non-linéaires, mais uniquement d'ordres impairs (Zyss *et al.*, 1987). Lorsqu'un groupement attracteur d'électrons A et un groupement donneur d'électrons D sont greffés à chaque extrémité du système à transfert de charges, on réalise une "diode moléculaire", dont une schématisation est donnée sur la Fig.I.1.1.b.



Le mouvement des électrons est alors favorisé dans le sens donneur \rightarrow accepteur, et diminué dans l'autre sens. Ceci a pour effet de distordre la courbe de façon asymétrique, jusqu'à donner la courbe k (Zyss *et al.*, 1987). Si maintenant on reprend le modèle de l'oscillateur, on tiendra compte du caractère dissymétrique de la réponse en introduisant un terme de la forme qx^2 dans la force de rappel, ou d'une manière plus générale, en développant cette force en puissances croissantes de x (oscillateur anharmonique). La réponse k amène à une écriture du moment dipolaire induit dans la molécule de la forme :

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha E_1 + \beta E_1 \cdot E_1 + \gamma E_1 \cdot E_1 \cdot E_1 \dots \quad \text{I.1-8}$$

où α est la polarisabilité et β et γ sont les hyperpolarisabilités d'ordre 1 et 2, représentées par des tenseurs comme dans la description macroscopique. E_1 est le champ local. Il n'est pas égal au champ appliqué car une molécule perçoit à la fois le champ extérieur et le champ électrique généré par les autres molécules.

Précisons que l'on peut ajouter à l'équation I.1-8 le moment dipolaire permanent à l'état fondamental μ_{00} que possède éventuellement la molécule.

Lorsqu'on décompose la courbe k en série de Fourier, il apparaît des harmoniques pairs et impairs de la fréquence fondamentale ω . La réponse non-linéaire d'un matériau pourra donc se traduire par la génération d'ondes harmoniques de la pulsation initiale ω . On retrouve d'ailleurs ce résultat en résolvant l'équation de mouvement de l'oscillateur anharmonique. Lorsque la force de rappel comporte un terme qx^2 , la solution x sera alors la somme de deux termes : un terme statique attestant de l'apparition d'un moment dipolaire constant créé par le champ, et un terme de fréquence 2ω responsable de l'effet non-linéaire. La part non-linéaire du moment dipolaire induit se déduit de la formule simplifiée du terme en 2ω de la solution x :

$$\mu_{\text{ind}}(\text{NL}) = \beta(2\omega) E^2(\omega) = q \frac{e^3}{m^2} \frac{E^2(\omega)}{(\omega_0^2 - 2i\Delta\omega - \omega^2)(\omega_0^2 - 4i\Delta\omega - 4\omega^2)} \quad \text{I.1-9}$$

Si on néglige le terme d'atténuation Δ , on constate que β diverge en ω_0 et $2\omega_0$. L'efficacité en ONL se trouve donc amplifiée aux abords de la résonance.

o *Relation entre polarisabilité et susceptibilité; facteur de champ local*

(Meredith *et al.*, 1982; Singer *et al.*, 1987 ; Prasad *et al.*, 1990)

Le matériau efficace en ONL est composé d'un ensemble de molécules elles-même actives en ONL, chacune conservant les propriétés qu'elles avaient à l'état isolé. La polarisation du matériau est alors égale à la somme vectorielle des moments dipolaires divisée par le volume total. Il est possible, dès lors, d'établir une relation entre les tenseurs microscopique et macroscopique caractérisant la réponse non-linéaire du second ordre, en tenant compte toutefois de la distinction entre champ local et champ extérieur due à un effet d'écran. Il conviendra donc d'introduire un facteur de champ local F que nous expliciterons par la suite. L'expression générale reliant susceptibilité et hyperpolarisabilité est la suivante :

$$\chi_{IJK}^{(2)} = \frac{n}{V} F \langle \beta_{ijk} \rangle_{IJK} = \frac{1}{V} F \sum_{i,j,k} \left(\sum_{s=1}^n \cos\theta_{I,i(s)} \cos\theta_{J,j(s)} \cos\theta_{K,k(s)} \beta_{ijk} \right) \quad \text{I.1-10}$$

La somme s'effectue sur le total des n molécules contenues dans le volume V , et les $\cos\theta_{I,i(s)}$ permettent de passer du référentiel (i,j,k) associé à la molécule s au référentiel du laboratoire (I,J,K) (la matrice de passage est donnée par Singer *et al.* 1987). Il est possible de simplifier considérablement les calculs si l'on considère des molécules de type "diodes moléculaires", et si l'on suppose que l'hyperpolarisabilité ne découle que des mouvements des électrons selon l'axe de transfert de charge. Seul le coefficient β_{zzz} (noté β_z) selon le grand axe de la

molécule, est alors non négligeable. On peut ainsi donner les expressions simplifiées de $\chi^{(2)}_{IJK}$ en fonction de β_z :

$$\chi_{IJK}^{(2)} = N F \beta_z (a_{Ii} a_{Jj} a_{Kk}) \tag{I.1-11}$$

où N est la densité de molécules (n/V) et les a_{mM} sont les éléments de la matrice de passage du repère microscopique au repère macroscopique, faisant intervenir les angles d'Euler θ , ϕ et ψ .

Le facteur de champ local intervenant dans les calculs doit tenir compte de deux contributions :

- o une contribution aux fréquences optiques, ω ou 2ω , due aux interactions des dipôles induits avec le milieu : $f(\omega)$
- o une contribution tenant compte des effets de réorientation du dipôle permanent d'une molécule sous l'action du champ : $f(0)$.

Ces corrections dépendent de la géométrie locale autour de la molécule, et peuvent être calculées suivant différents formalismes. Le dipôle est considéré comme ponctuel et situé dans une cavité sphérique (formalisme de Debye, voir références citées dans Singer et al., 1981, formalisme d'Onsager, L. Onsager, 1936), ou ellipsoïdale (Buckingham, 1953) dans le diélectrique. Le formalisme de Debye conduit à l'expression de $f(0)$ avec ϵ la constante diélectrique statique :

$$f(0) = \frac{\epsilon + 2}{3} \tag{I.1-12}$$

Onsager part des mêmes hypothèses que Debye, mais en incluant le champ généré dans le diélectrique par le dipôle. La formulation obtenue est celle que nous utiliserons principalement par la suite, avec n l'indice optique statique :

$$f(0) = \frac{\epsilon (n^2 + 2)}{(2 \epsilon + n^2)} \tag{I.1-13}$$

Aux fréquences optiques, $\epsilon(\omega) \approx n^2(\omega)$ et les deux formalismes s'accordent sur la même définition de $f(\omega)$, qui est la relation bien connue de Lorentz-Lorenz:

$$f(\omega) = \frac{n(\omega)^2 + 2}{3} \tag{I.1-14}$$

I.1.1.4 Applications
 (Prasad *et al.*,1990; Hartman, 1992; Norwood *et al.*, 1992)

Les applications de l'ONL, toutes basées sur la relation I.1-3, sont innombrables. Prenons par exemple un faisceau optique $E_\omega = 1/2[E(r)e^{i(\omega t - kr)} + c.c.]$

suffisamment puissant, un faisceau laser par exemple, traversant le matériau actif en ONL. La polarisation induite comportera un terme en E_ω^2 , donc de pulsation 2ω . Il sortira alors du matériau un faisceau à la longueur d'onde $\lambda/2$: c'est le phénomène de GSH. Si maintenant on applique à ce même matériau une tension continue suffisamment intense alors qu'il est toujours traversé par le faisceau, on pourra réécrire l'équation de base de la manière suivante :

$$P = P_0 + \chi^{(1)} \left(E_0 + \frac{1}{2} E_\omega \right) + \chi^{(2)} \left(E_0 + \frac{1}{2} E_\omega \right)^2 = P_0 + \frac{1}{2} (\chi^{(1)} + 2\chi^{(2)} E_0) E_\omega + \chi^{(1)} E_0 + \chi^{(2)} E_0^2 + \frac{1}{4} \chi^{(2)} E_\omega^2 \quad \text{I.1-15}$$

L'indice optique, dont le carré est lié à la susceptibilité linéaire, devient :

$$n^2 = \epsilon = 1 + \chi^{(1)} + 2\chi^{(2)} E_0$$

Il est par conséquent possible de modifier cet indice, et donc son interaction avec un signal optique, par un simple guidage par le champ électrique statique. C'est l'effet électro-optique (EO).

La réponse non-linéaire d'un matériau n'est pas forcément le résultat d'une interaction avec un seul champ électromagnétique. En réalité, de nombreux processus sont le résultat de combinaisons spécifiques entre les fréquences, les phases et les intensités de plusieurs champs traversant le milieu. Ainsi, la susceptibilité du second ordre définie en I.1-3 peut exprimer l'interaction de deux champs de fréquences ω_1 et ω_2 . On peut écrire :

$$P^{NL}(\omega_3) = \chi^{(2)}_{IJK}(-\omega_3; \omega_2, \omega_1) E(\omega_1) E(\omega_2) \quad \text{I.1-16}$$

où $\omega_3 = \omega_2 \pm \omega_1$, afin de satisfaire la relation de conservation d'énergie. $\chi^{(2)}_{IJK}$ caractérise la réponse selon la direction I, résultant des composantes des champs selon les directions J et K. De façon similaire, on aura $\chi^{(3)}_{IJKL}(-\omega_4; \omega_3, \omega_2, \omega_1)$.

Dès lors, la gamme des différents phénomènes pouvant être observés est très vaste : génération d'harmoniques, mélange d'ondes, conversion de fréquences, effet électro-optique, effet Kerr, bistabilité optique ... L'utilisation de ces phénomènes permet la réalisation de dispositifs actifs (modulateurs optiques, convertisseurs de fréquence, portes optiques, ...) intervenant dans les applications technologiques (traitement d'information, communication optique ...). Le tableau I.1.1.a résume les fonctions principales basées sur un processus non-linéaire, et les phénomènes étant à leur origine. Les technologies faisant appel à ce type de fonctions y sont également répertoriées (Sudo, 1990).

La mise en forme des matériaux doit tenir compte des configurations exigées par les applications, ceci en conservant les deux avantages fondamentaux des dispositifs tout-optique : le gain de vitesse et la connectivité. Les systèmes utilisés sont soit des matériaux en masse, soit des structures guidantes monodimensionnelles (guides optiques plans), bidimensionnelles (fibres optiques) ou tridimensionnelles (réseaux de diffraction). Dans ce dernier cas, les composés organiques doivent être déposés sous forme de films minces, au sein d'un milieu d'indice déterminé, conduisant à l'obtention d'un confinement de

l'onde optique et à sa conservation sur de grandes distances. Des dépôts effectués sur des substrats gravés ou préparés permettent de réaliser des structures actives complexes, débouchant sur la fabrication de dispositifs à faible coût pouvant être exploités dans le domaine du grand public. Néanmoins, dans la structure guidée comme dans le matériau en masse, l'optimisation de l'efficacité implique l'emploi de matériaux limitant au maximum les pertes optiques par absorption ou diffusion, d'où l'intérêt porté aux matériaux amorphes. Il faut également prendre en compte, quand cela est nécessaire, (génération d'harmoniques, somme de fréquences, émission et oscillation paramétriques,...) la condition d'accord de phase, qui peut s'exprimer par la relation vectorielle :

$$\Delta k^\omega = 0$$

I.1-17

Tableau I.1.1.a

Relation entre l'origine, les effets et les applications des phénomènes non-linéaires. et technologies faisant appel à ces propriétés

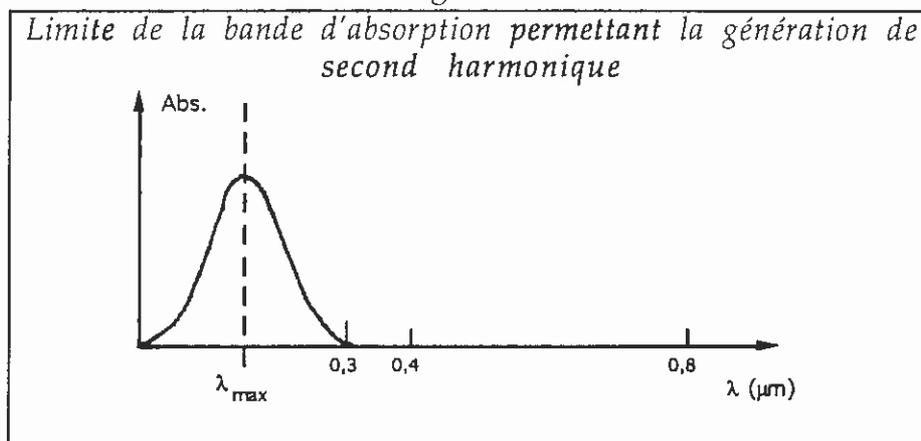
Origine	Effets	Applications	Technologies
$\chi^{(2)}$	Rectification optique $\omega - \omega \longrightarrow 0$	Lecture/écriture hyperfréquence	communication optique ultra grande vitesse, longue distance, haute densité.
	Second harmonique $\omega + \omega \longrightarrow 2\omega$	Doublage de fréquence -> enregistrement et lecture de disques optiques
	Mélange de fréquences $\omega_1 \pm \omega_2 \longrightarrow \omega_3$	Sommation et différence de fréquences, émission et oscillations paramétriques -> autocorrélation, amplification, détection et analyse de signaux infrarouges	Toute communication optique ne faisant pas intervenir de signal électrique.
	Effet Pockels $\omega + 0 \longrightarrow \omega$	Modulation électrooptique, photoréfraction
$\chi^{(3)}$	Mélange à 4 photons $2\omega_1 \pm \omega_2 \longrightarrow \omega_3$	Source accordable	traitement d'information et de signal optiques ultra grande vitesse et haute densité.
	Conjugaison de phases $\omega_1 + \omega_2 - \omega_2 \longrightarrow \omega_1$	Holographie temps réel
	Effet Kerr $\omega + \omega - \omega \longrightarrow \omega$	Bistabilité optique, portes optiques	ordinateur optique
	Mélange à 4 ondes	Effet Raman, effet Brillouin autres

I.1.1.5 Génération de Second Harmonique

Parmi toutes les applications à base de matériaux organiques citées précédemment, certaines d'entre elles, la GSH, l'analyse d'images, l'enregistrement de données haute-densité et la modulation électro-optique, sont promises à un développement dans un avenir proche ou immédiat. La GSH est le phénomène qui a été le plus étudié, en système guidé ou en masse. L'utilisation principale des doubleurs de fréquence à haute efficacité serait l'optimisation de l'enregistrement et la lecture des disques optiques. Actuellement, les sources utilisées sont des diodes laser émettant entre 0,81 et 0,87 μm , avec des intensités de quelques mW. La densité d'information stockée sur un disque optique est limitée par la longueur d'onde λ , suite aux effets de diffraction, et la largeur de la piste enregistrée sur le disque est proportionnelle à λ^2 . La génération d'un faisceau lumineux de fréquence double (laser bleu, $\lambda \approx 0,42 \mu\text{m}$) permettrait de multiplier la densité d'information par 4, ce qui serait fortement appréciable au niveau industriel. Notons que dans ce domaine, la GSH est mise en concurrence avec les lasers à semi-conducteurs émettant (à faible puissance) dans le visible.

Les matériaux organiques envisageables pour répondre à cet objectif doivent être transparents à la longueur d'onde de la diode, ainsi qu'à la longueur d'onde générée à 0,43 μm . Etant donné que l'on observe en phase condensée un déplacement de l'extrémité de la fenêtre de transparence d'au moins 0,1 μm vers le rouge, l'extrémité de la bande d'absorption des molécules actives doit rester inférieure à 0,3 μm (voir Fig. I.1.1.c).

Fig. I.1.1.c



Certaines conditions sont à respecter afin que le signal harmonique engendré dans ces matériaux soit d'une puissance suffisante. Pour voir aisément lesquelles, il suffit de considérer l'expression de l'intensité de second harmonique $I^{2\omega}$ dans un matériau transparent :

$$I^{2\omega} = \frac{32 \pi^3 \omega^3 (\chi_{\text{eff}}^{(2)})^2}{c^3 n^{2\omega} (n^\omega)^2} (I^\omega)^2 l^2 \left(\frac{\sin(k.l/2)}{k.l/2} \right)^2 \quad \text{I.1-18}$$

où l est la distance parcourue dans le matériau actif et $\Delta k = 2k^\omega - k^{2\omega}$.
 Au vu de l'équation I.1-18, on pourra donc dire que :

o le facteur de mérite défini par $(\chi_{\text{eff}}^{(2)})/n^3$ doit être maximal, ce qui impose non seulement une valeur de $\chi^{(2)}$ élevée, mais encore un indice optique peu important. Ceci vient renforcer l'intérêt pour les matériaux de type organique, qui sont souvent caractérisés par des indices optiques bien plus faibles que les composés inorganiques.

o le matériau doit être traversé sur une distance suffisamment longue (quelques millimètres).

o il faut réaliser l'accord de phase à l'intérieur du matériau. L'onde harmonique engendrée en un point x va interagir avec l'onde harmonique générée en un point $x+\Delta x$. Les deux ondes n'étant pas en phase si l'onde de pulsation ω ne se propage pas à la même vitesse que l'onde de pulsation 2ω , l'intensité harmonique résultante sera modulée en fonction de la distance parcourue, et la période spatiale des oscillations est la longueur de cohérence l_c :

$$l_c = \pi / |2k^\omega - k^{2\omega}| = \lambda/4(n_{2\omega} - n_\omega) \quad \text{I.1-19}$$

Les conditions de transmission optimales (interférences de type constructives) seront obtenues par l'accord de phase cité au paragraphe précédent, $\Delta k = 0$, et qui s'écrit ici:

$$2k^\omega = k^{2\omega} \quad \text{I.1-20}$$

Au niveau des applications technologiques, cette condition peut être réalisée en jouant sur les dispersions de biréfringence du milieu. Pour un matériau en masse, il faudra choisir une direction de propagation selon laquelle l'indice extraordinaire à la longueur d'onde λ deviendra égal à l'indice ordinaire à la longueur d'onde $\lambda/2$, de manière à avoir $n^e_\omega(\theta) = n^o_{2\omega}$, ou bien selon laquelle l'indice extraordinaire à la longueur d'onde $\lambda/2$ sera la moyenne des indices ordinaires et extraordinaires à la longueur d'onde λ , de manière à avoir $n^e_{2\omega}(\theta) = (n^e_\omega + n^o_\omega)/2$. Il est possible de réaliser également l'accord de phase en structure guidée en choisissant l'épaisseur du guide correspondant à un mode guidé de l'onde fondamentale et à un mode guidé différent pour l'onde harmonique. D'autres procédés ont également été développés, tels que le quasi accord de phase, ou bien la polarisation du film successivement dans une direction puis dans une direction opposée, selon une période égale à la longueur de cohérence.

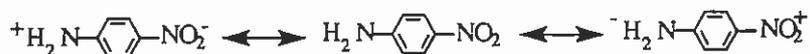
I.1.2 ONL quadratique

I.1.2.1 Ingénierie moléculaire

(Prasad *et al.*, 1990; Héflin *et al.*, 1991; Nicoud *et al.*, 1993 ; Dubois, 1990)

La grande flexibilité de la chimie organique autorise la conception de nombreux systèmes de type "diode moléculaire" trouvant des applications dans le domaine de l'ONL quadratique. Intuitivement, on peut comprendre que l'hyperpolarisabilité β d'une molécule sera d'autant plus grande que le système conjugué sera long et que le couple donneur/accepteur sera fort. Cependant, l'augmentation de β conduit souvent au déplacement de la longueur d'onde d'absorption maximale vers le rouge. La conception de molécules devra tenir compte des caractéristiques spectroscopiques correspondant à la fenêtre de transparence requise, notamment lorsque les applications visées impliquent des matériaux transparents dans le visible.

Une des molécules de type $D\pi A$ les plus simples est la 4-nitroaniline représentée ci-dessous avec ses formes mésomères ($D=NH_2$; $A=NO_2$), dont l'une ($D^+\pi A^-$) est plus stable que l'autre ($D^-\pi A^+$).

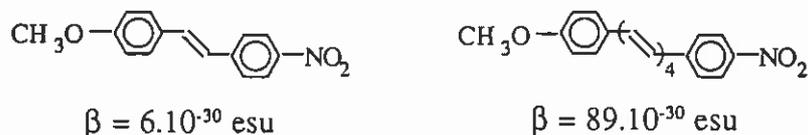


L'augmentation de l'hyperpolarisabilité d'une molécule de ce type peut être obtenue en allongeant l'unité permettant le transfert des électrons. L'accroissement du nombre d'électrons polarisables peut être obtenu en couplant plusieurs noyaux benzéniques suivant leur axe 1,4 :

H ₂ N-(ϕ) _n -NO ₂	
n	β_0 (10 ⁻³⁰ esu)
1	5,7
2	20
3	50

où β_0 est l'hyperpolarisabilité statique, extrapolée aux longueurs d'onde infinies.

L'augmentation du volume de la molécule parallèlement à l'accroissement du nombre de cycles conduit à une valeur limite du rapport β/V macroscopique, et une valeur optimum d'unités aromatiques (Leslie *et al.*, 1987). Le système de transfert de charges peut être également enrichi en introduisant des liaisons éthyléniques. Ainsi, l'hyperpolarisabilité peut passer d'une valeur de $6 \cdot 10^{-30}$ esu à la valeur de $89 \cdot 10^{-30}$ esu en enrichissant le méthoxy-nitrostilbène de trois doubles liaisons supplémentaires (Huijts *et al.*, 1989).



Notons que la libre circulation des électrons dans le système ne doit pas être entravée, et que par conséquent la planéité de la molécule doit être maximale.

Un autre procédé consiste à augmenter la force du champ interne qui agit sur le nuage d'électrons polarisables. Celle-ci croît avec celle des groupements donneurs et accepteurs, comme l'indique le tableau suivant :

β croissant \rightarrow				
accepteur	CN	CHO	COCH ₃	NO ₂
donneur	CH ₃	OCH ₃	NH ₂	N(CH ₃) ₂

La valeur de β passera de $0,7 \cdot 10^{-30}$ esu à $12,2 \cdot 10^{-30}$ esu en remplaçant le couple (CN, CH₃) par le couple (NO₂, N(CH₃)₂) chacun des groupements étant fixé à une extrémité d'un cycle benzénique (Leslie *et al.*, 1987). Ce dernier système est donc largement exploité en ONL. De nombreuses études ont été réalisées afin d'obtenir de nouveaux substituants qui permettent d'augmenter la non-linéarité, tout en décalant le moins possible le maximum d'absorption λ_{\max} . Ainsi, des substituants à base de soufre, donneurs (SR) ou accepteurs (SO₂R), des unités trisubstituées du bore ou de l'aluminium, des extrémités ioniques ont été envisagés. Les complexes métalliques pourraient conduire à de nouveaux types d'unités polarisables, mais leur efficacité ne semble pas encore apporter un réel progrès.

La nécessité d'avoir des matériaux transparents dans le visible pour la GSH conduit à une analyse fine des propriétés spectrales du coefficient β . Une détermination plus précise de l'hyperpolarisabilité par le modèle à deux niveaux (voir le paragraphe II.1.2.2) fait intervenir l'énergie de transition W entre l'état fondamental et le premier état excité :

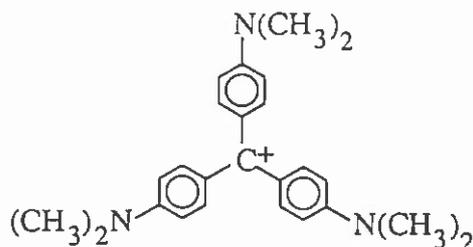
$$\beta \propto \frac{1}{W^3} \frac{1}{\left(1 - \frac{\lambda_{\max}^2}{\lambda^2}\right) \left(1 - 4 \frac{\lambda_{\max}^2}{\lambda^2}\right)} \quad \text{I.1-21}$$

La diminution de la longueur d'onde d'absorption correspond à une augmentation de W . Dès lors, il faut établir un compromis entre les deux grandeurs antinomiques que sont l'efficacité (W faible et λ proche de λ_0) et la transparence.

Des travaux ont montré qu'il était préférable d'allonger le système conjugué en ayant un couple (D,A) d'efficacité réduite, plutôt que d'augmenter la force du couple (D,A) en ayant un système conjugué court, pour avoir une efficacité élevée tout en gardant un domaine de transparence adéquat.

Récemment, de nouvelles structures moléculaires ont été proposées, non plus dipolaires mais octupolaires (Zyss *et al.*, 1991 ; 1993). Ces systèmes tridimensionnels permettent d'avoir simultanément un moment dipolaire nul

et une non-linéarité quadratique non-nulle. Des recherches sont en cours actuellement sur ce type de matériaux .



cristal violet (Zyss *et al.* 1993)

Notons également l'attention portée dernièrement aux fullérènes, nouveau type d'assemblage d'atomes de carbone C_{60} et C_{70} , disponibles commercialement à l'heure actuelle. La géométrie nouvelle d'assemblage des atomes de carbone et le nombre important d'électrons π délocalisés devrait leur conférer d'intéressantes propriétés en ONL.

I.1.2.2 Formulation mathématique, hypothèses simplificatrices

o Description tensorielle

Tous les effets traduisant la réaction d'un milieu à une sollicitation, correspondant en général à un couplage entre des grandeurs différentes, peuvent être représentés par l'objet mathématique qu'est le tenseur. On a vu que $\chi^{(2)}$ était un tenseur de rang trois, permettant de transformer l'action de deux champs électriques en une polarisation du milieu. La représentation matricielle de la polarisation est la suivante:

$$\begin{pmatrix} P_1^{(2)} \\ P_2^{(2)} \\ P_3^{(2)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi_{111}^{(2)} & \chi_{122}^{(2)} & \chi_{133}^{(2)} & \chi_{123}^{(2)} & \chi_{113}^{(2)} & \chi_{112}^{(2)} \\ \chi_{211}^{(2)} & \chi_{222}^{(2)} & \chi_{233}^{(2)} & \chi_{223}^{(2)} & \chi_{213}^{(2)} & \chi_{212}^{(2)} \\ \chi_{311}^{(2)} & \chi_{322}^{(2)} & \chi_{333}^{(2)} & \chi_{323}^{(2)} & \chi_{313}^{(2)} & \chi_{312}^{(2)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1^2 \\ E_2^2 \\ E_3^2 \\ 2E_2E_3 \\ 2E_1E_3 \\ 2E_1E_2 \end{pmatrix} \quad \text{I.1-22}$$

o hypothèses simplificatrices

En théorie, il faut connaître les valeurs des 27 coefficients de la matrice, dont 18 indépendants, pour pouvoir calculer toutes les coordonnées $P_I^{(2)}$ de la polarisation non-linéaire du second ordre à partir des coordonnées des champs électriques dans le même repère. En réalité, certaines hypothèses permettent de réduire considérablement ce nombre. L'hypothèse de Kleinman (Kleinman, 1962) se fonde sur le fait que lorsque les fréquences interagissant dans le milieu non-linéaire sont loin de la résonance, l'énergie n'est pas dissipée dans le milieu mais simplement échangée entre les différents champs. Ceci se traduit par l'invariance des coefficients non-linéaires par permutation de leurs indices :

$$\chi^{(2)}_{IJK} = \chi^{(2)}_{KIJ} = \chi^{(2)}_{JKI} = \chi^{(2)}_{JIK} = \chi^{(2)}_{KJI} = \chi^{(2)}_{IKJ}$$

De manière moins générale, d'autres simplifications peuvent être envisagées en considérant la symétrie de l'organisation moléculaire dans le matériau. Le tenseur doit être invariant par l'opération de symétrie laissant l'édifice moléculaire invariant, ce qui conduit à des relations linéaires entre les coefficients du tenseur. Dans le cas des polymères greffés polarisés, le matériau étudié sera de symétrie cylindrique. Seuls 5 coefficients seront alors non nuls, et l'hypothèse de Kleinman réduit à 2 le nombre de coefficients pouvant prendre des valeurs distinctes. Introduisons la simplification de notation qui consiste à contracter les indices comme indiqué dans le tableau ci-dessous, le produit $E_j E_l$ étant égal au produit $E_j E_l$:

deux derniers indices	11	22	33	23 ou 32	31 ou 13	12 ou 21
notation contractée	1	2	3	4	5	6

et nous remplacerons par exemple $\chi^{(2)}_{311}$ par $\chi^{(2)}_{31}$.

Il est courant d'utiliser la notation suivante, qui découle de la convention d'écriture prise en compte pour le champ électromagnétique, $E_\omega = 1/2[E(r)e^{i(\omega t - kr)} + c.c.]$:

$$\chi^{(2)}_{31} = 2 d_{31} \tag{I.1-23}$$

La matrice simplifiée suivant toutes ces considérations est de la forme :

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{I.1-24}$$

ce qui donne:

$$P_1 = 2 d_{31} E_3 E_1 \tag{I.1-25}$$

$$P_2 = 2 d_{31} E_2 E_3 \tag{I.1-26}$$

$$P_3 = d_{31} (E_1^2 + E_2^2) + d_{33} E_3^2 \tag{I.1-27}$$

Les deux coefficients non nuls s'expriment simplement en fonction des données microscopiques si on réécrit l'équation I.1-11. Les coefficients de la matrice de passage du repère microscopique (x,y,z) au repère macroscopique à considérer (1, 2, 3) seront $a_{3z} = \cos\theta$ et $a_{1z} = -\sin\theta\cos\phi$, avec θ l'angle compris entre l'axe de transfert de charge et l'axe 3, et ϕ l'angle entre la projection de l'axe moléculaire et de l'axe 1. Si l'on considère que les matériaux sont de symétrie ∞mm , la valeur moyenne de $\cos^2\phi$ qui apparaît dans l'expression de $\chi^{(2)}_{311}$ ($= \chi^{(2)}_{31}$) est égale à 1/2. Il peut donc être écrit les formules suivantes :

$$\chi^{(2)}_{33} = N F \beta_z \langle \cos^3\theta \rangle \tag{I.1-28}$$

$$\chi^{(2)}_{31} = N F \beta_z \langle \cos\theta \sin^2\theta \rangle / 2 \tag{I.1-29}$$

I.1.2.3 Mises en forme des matériaux non-centrosymétriques

o Conservation au niveau macroscopique des effets NL quadratiques d'origine moléculaire

On a vu que le caractère asymétrique apporté par les groupements (D, A) sur une structure moléculaire était responsable des effets non-linéaires d'ordres pairs. La polarisation P au niveau macroscopique étant proportionnelle à la valeur moyenne des moments dipolaires, la mise en forme du matériau devra donc conduire à un arrangement moléculaire non-centrosymétrique.

Cette contrainte de non-centrosymétrie se vérifie à partir de considérations physiques simples et prend en compte une caractéristique importante des tenseurs de rang impair, qui stipule qu'ils sont non nuls si et seulement si le milieu ne comporte pas de centre d'inversion. En effet, si la molécule (au niveau microscopique) ou le milieu (au niveau macroscopique) est centrosymétrique, leur réponse non-linéaire à un champ électrique E satisfera à l'équation suivante, où P et $\chi^{(2)}$ peuvent être remplacés par μ et β :

$$P^{(2)}(E) = -P^{(2)}(-E) \quad \text{I.1-30}$$

or l'équation I.1-3 explicitant $P^{(2)}$ nous conduit à la relation :

$$\chi^{(2)}E.E = -\chi^{(2)}(-E).(-E) = -\chi^{(2)}E.E \quad \text{I.1-31}$$

d'où la solution lorsque le champ électrique est non nul : $\chi^{(2)} = 0$. L'absence de centre de symétrie à la fois des molécules, et de leur organisation au sein du milieu constitue une contrainte absolue pour l'observation d'effets non-linéaires quadratiques. Plusieurs mises en forme de matériaux permettent de se soumettre à cette exigence, comme nous allons le voir brièvement.

o Les différents matériaux envisagés

Les monocristaux organiques

Ce type d'assemblage, dont le concept d'élaboration est très proche de celui des matériaux inorganiques, présente l'intérêt de ne faire intervenir que des molécules actives dans le milieu. Cependant, une étude systématique de dizaines de milliers de structures cristallines organiques a permis de constater que seule une petite partie d'entre elles (20%) sont non centrosymétriques. Ceci résulte de la tendance des molécules à s'apparier tête-bêche au cours de la cristallisation, afin de minimiser les interactions dipolaires. Les stratégies envisagées pour pallier cet inconvénient sont basées sur l'utilisation de molécules ayant un dipôle nul à l'état fondamental, une unité chirale faisant disparaître le centre de symétrie même si les molécules sont tête-bêche, un dipôle local fort découplé de la partie active de la molécule suivant lequel vont s'aligner les molécules ou encore une tendance à former des liaisons hydrogènes. Le problème de ces matériaux réside dans leur élaboration et leur conservation, ainsi que dans la difficulté de les rendre compatibles avec l'optique intégrée.

Les couches de Langmuir-Blodgett

Cette technique consiste à déposer sur un substrat un arrangement monomoléculaire préalablement obtenu à la surface d'un liquide aqueux. Les molécules en question doivent posséder une partie hydrophile qui sera en contact avec l'eau, et une partie hydrophobe qui restera à l'air, de manière à conduire à un arrangement non-centrosymétrique. Plusieurs couches monomoléculaires peuvent être ainsi déposées successivement sur le substrat tout en conservant la non-centrosymétrie, mais cet arrangement est peu stable et on constate souvent un réarrangement des dipôles dans une configuration tête-tête-queue-queue centrosymétrique. L'élaboration de multicouches nécessite alors d'alterner des monocouches de deux molécules différentes.

Si cette technique se révèle très efficace pour les premières couches, l'obtention d'une épaisseur d'environ $1\mu\text{m}$ (ce qui correspond à environ 500 couches) nécessaire à la réalisation d'un guide est plus que délicate. L'apparition de nombreux défauts et la cristallisation sont alors à l'origine de pertes importantes dans le matériau.

L'auto-assemblage moléculaire (Sagiv, 1980 ; Ledoux 1993)

Le phénomène d'autoassemblage résulte de l'organisation spontanée de molécules amphiphiles, ou plus généralement bifonctionnelles, à une interface liquide/solide. Dans des conditions appropriées, les monocouches peuvent être obtenues par adsorption ou chimisorption directe sur des substrats solides mis en contact avec une solution de ces molécules bifonctionnelles. La formation de monocouches orientées compactes est un processus spontané et autocontrôlé : il n'y a pas de manipulation mécanique des molécules comme dans le cas de la technique de Langmuir-Blodgett. Les multicouches peuvent être construites une par une en utilisant, à chaque dépôt, un processus en deux étapes comprenant, d'une part la formation d'une monocouche N à l'interface solide/liquide, et d'autre part une "activation chimique" de la partie de la monocouche qui est en contact avec l'extérieur. Les molécules utilisées comportent une extrémité susceptible de s'accrocher à la surface libre de la couche précédente N-1, et une extrémité initialement inactive, mais susceptible d'être modifiée de manière à favoriser l'ancrage de la couche N+1.

Les sol-gels (Puccetti *et al.*, 1991)

Les sol-gels sont des matrices tridimensionnelles, obtenues par hydrolyse de composés organométalliques. Les molécules actives organiques comportant une extrémité de type alcoxy-silicium sont introduites lors de la réaction d'hydrolyse. Ces matériaux sont nouveaux, et sont apparus suite aux compétences développées récemment dans le domaine des silicones.

Enfin, les types de matériaux les plus simples à mettre en oeuvre sont les polymères qui sont présentés de façon un peu plus détaillée dans le paragraphe qui suit.

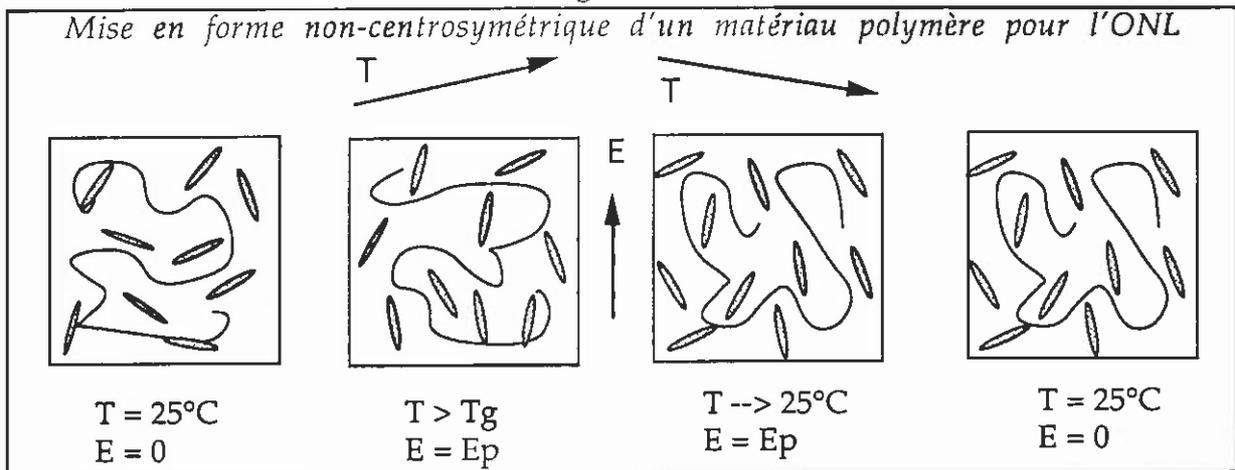
I.1.2.4 Polymères pour l'ONL

o Principe

L'extraordinaire développement de la recherche dans le domaine des polymères a permis d'envisager à partir des années 80 l'introduction de ce type de structure organique dans le domaine de l'électronique. Il est d'ailleurs incontestable que la diversité des structures réalisables, l'extrême flexibilité de leur mise en oeuvre, notamment sous forme de films minces, et leur faible coût les rend maintenant particulièrement attrayants. Outre les qualités citées précédemment, les polymères amorphes présentent l'avantage d'avoir de très bonnes propriétés optiques (faibles pertes par absorption et diffusion) et de faibles constantes diélectriques, ce qui explique que l'on se soit tout naturellement tourné vers ce type de matériaux pour l'ONL.

Tout d'abord, les polymères n'ont pas été introduits en tant que matériaux "actifs", mais comme matrice inerte. En effet, l'une des caractéristiques des composés macromoléculaires est de posséder une température de transition vitreuse, en dessous de laquelle les mouvements des chaînes macromoléculaires sont bloqués, ce qui permet de figer l'ensemble des constituants du système. Si l'on introduit des molécules du type diode moléculaire dans des polymères, soit en solution soit en les greffant sur les chaînes, il suffira de chauffer le système au dessus de la transition vitreuse du polymère pour orienter les molécules actives par interaction de leur dipôle permanent avec un champ électrique continu, puis de refroidir le matériau sous champ afin de geler l'ordre polaire (voir la Fig. I.1.2.a).

Fig. I.1.2.a



o Evolution et diversité des systèmes

Les polymères dopés

Les polymères dopés ont permis de prouver la faisabilité de ce procédé de mise en forme, et des susceptibilités non négligeables ont été mesurées. Cependant, les résultats sont restés limités par l'impossibilité de solubiliser des unités actives en quantité importante (pas plus de quelques %), un phénomène

de séparation de phase intervenant rapidement. En outre, les propriétés de ces matériaux décroissent au cours du temps suite à la ségrégation des molécules actives dans le matériau, et à la perte progressive de leur orientation. Une des réponses proposées pour pallier ces inconvénients consiste à utiliser des polymères fonctionnalisés.

Les polymères fonctionnalisés

Les unités actives sont fixées sur la chaîne polymère par l'intermédiaire d'un espaceur. Le nombre de molécules introduites peut être beaucoup plus important que dans les matrices hôtes puisqu'il ne dépend plus de la compatibilité entre les constituants. Les homopolymères par exemple portent une entité greffée par unité monomère. Les effets de ségrégation sont éliminés puisque les groupements actifs ne peuvent plus migrer dans le milieu, et les pertes par relaxation sont considérablement diminuées du fait de l'abaissement du degré de liberté des chromophores. Ces dernières restent cependant notables, ce qui a conduit les chercheurs à réticuler le système après polarisation.

Les polymères réticulés

La chaîne polymère et le chromophore doivent porter des unités actives capables de réagir entre elles pour former un réseau. Les polymères sont généralement des époxydes, dont les fonctions actives réagissent avec les fonctions amines souvent utilisées comme groupement donneur. Les difficultés inhérentes à ces matériaux proviennent essentiellement du processus de réticulation par voie thermique ou optique, qui doit intervenir pendant la polarisation. Les pertes par relaxation sont en général extrêmement réduites mais la polarisation ne conduit pas au départ à une efficacité aussi élevée que dans le cas des polymères fonctionnalisés.

A partir de ces structures de base, il existe plusieurs variantes possibles, comme les polymères cristaux liquides qui seront étudiés plus en détail dans ce mémoire, et dont une description approfondie est donnée dans le paragraphe suivant (I.2). Notons par ailleurs que des systèmes polymères sensiblement différents ont également fait l'objet d'études, bien que dans une moindre mesure, comme par exemple les composés macromoléculaires où les chromophores sont inclus dans la chaîne principale.

I.2 LES POLYMERES CRISTAUX LIQUIDES (PCLs) EN PEIGNE

I.2.1 Principe, découplage par le biais de l'espaceur

Les polymères cristaux liquides sont le résultat de l'association d'une chaîne polymère et de groupements ayant la capacité de s'organiser selon un ordre cristal liquide, appelés groupements mésogènes. Cette combinaison permet de bénéficier à la fois des propriétés inhérentes aux polymères thermoplastiques et des propriétés anisotropes des cristaux liquides. Les applications potentielles de tels matériaux suscitent depuis deux décennies d'importants efforts de recherche, tant fondamentale qu'appliquée. La conception de ces systèmes conduit à une extraordinaire diversité de structures en jouant tant sur l'architecture moléculaire que sur la constitution chimique des molécules.

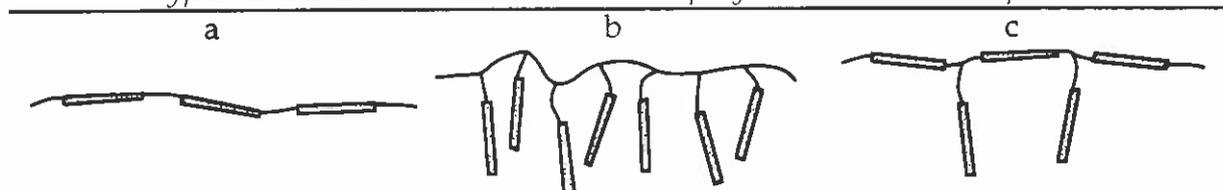
Pratiquement tous les groupes mésogènes utilisés dans les cristaux liquides conventionnels peuvent être incorporés dans une unité répétitive. Par ailleurs, de nombreuses chaînes macromoléculaires se prêtent à la synthèse des PCLs. Ont été préparés des polyacétylènes, polystyrènes, polyesters, polyépichlorohydrines, polybutadiènes, polyoxyéthylènes, polyphosphazènes, polyéthervinylques... Cependant, les PCLs à chaînes latérales les plus fréquents sont des polyacrylates, des polyméthacrylates ou des polysiloxanes.

Il existe différents types d'architecture moléculaire, que l'on peut diviser en trois catégories :

- les polymères intracaténaire dont les chaînes sont constituées de motifs mésogènes reliés par des segments plus ou moins flexibles (Fig. I.2.1.a),
- les polymères en peigne ou à chaînes latérales où les groupements mésogènes sont greffés sur la chaîne principale par l'intermédiaire d'un espaceur. La forme la plus simple est donnée dans la Fig. I.2.1.b,
- les polymères dits "combinés", qui possèdent à la fois des motifs mésogènes dans la chaîne principale et dans les chaînes latérales (Fig. I.2.1.c).

Fig. I.2.1

types d'architecture moléculaire de polymères cristaux liquides



Alors que les polymères intracaténaire ont pour application principale la réalisation de matériaux de structure possédant des propriétés mécaniques ou thermiques particulières (comme, par exemple, le "Vectra" commercialisé par Hoechst-Celanese), les polymères en peigne présentent un polymorphisme plus riche, permettant d'accéder à des propriétés fonctionnelles. Les domaines d'utilisation des PCLs en peigne peuvent être divisés en deux classes : les propriétés de séparation et de complexation d'une part, et les effets electro-

thermo-optiques d'autre part (stockage de données optiques, système d'affichage électro-optique, etc ...). Une des difficultés rencontrées dans la préparation des PCLs en peigne est la nécessité qu'il y a de découpler les mouvements de la chaîne principale et les mouvements des groupements mésogènes. Le squelette macromoléculaire a tendance à former une pelote statistique qui s'oppose à l'organisation anisotrope des groupements mésogènes pendants. Pour minimiser cet effet, Ringsdorf et Finkelmann ont introduit dès 1978 le concept d'espaceur flexible (Finkelmann *et al.*, 1978a,b) : les groupements mésogènes sont reliés à la chaîne principale par l'intermédiaire d'un segment flexible qui leur permet de s'organiser suivant un ordre cristal liquide quelle que soit la conformation de la chaîne principale. Dans la pratique, il s'avère difficile d'obtenir une décorrélation totale. Les études réalisées par Ringsdorf et Spiess (Boeffel *et al.*, 1986 ; Geib *et al.*, 1982 ; Wassmer *et al.*, 1985) ont démontré que celle-ci dépendait non seulement de l'espaceur mais encore de la nature de la chaîne principale : plus celle-ci est flexible, moins elle a d'influence sur la dynamique des chaînes latérales. Les analyses par diffraction des rayons X effectuées très récemment par Davidson *et al.* (1992) mettent en évidence le rôle ambigu joué par la chaîne principale dans l'organisation des mésogènes. Alors que celle-ci tend à diminuer l'ordre à grande distance ou à introduire des défauts pour des raisons d'entropie, il semble qu'à courte distance l'effet soit inverse : elle est un élément de corrélation entre les différentes unités cristal liquides greffées.

Dans les paragraphes I.2.2 - I.2.3 nous présenterons les phases mésomorphes ainsi que les propriétés inhérentes au caractère cristal liquide. Nous verrons par la suite lors de l'étude plus approfondie du processus d'orientation (paragraphe.III.3.1.3) l'influence de la chaîne principale.

1.2.2 Généralités sur les cristaux liquides

I.2.2.1 Introduction

o Historique

Il s'est écoulé une longue période entre la découverte en 1888 de molécules possédant un caractère cristal liquide et les premières études théoriques qui ont abouti aux applications technologiques. Ce nouvel état, quelque peu mystérieux, à mi-chemin entre les états reconnus que sont le liquide et le solide cristallin, n'est d'abord apparu que comme une curiosité scientifique, voire une satisfaction esthétique. L'étendue du potentiel d'applications des matériaux cristaux liquides n'a été entrevue qu'en 1964, principalement au cours des travaux de Fergason et Hellmeier (Fergason *et al.*, 1964, 1966). Mais c'est à la fois la complexité de ces matériaux, encore mal définis, et l'étendue des applications suggérées par les premières expériences, qui ont poussé De Gennes à créer un groupe cristal liquide à Orsay, alliant expérimentateurs et théoriciens. Dès lors, l'intérêt porté aux cristaux liquides est allé grandissant, unissant la contribution de scientifiques spécialisés dans des domaines aussi variés que la chimie organique et inorganique, l'optique ou la mécanique.

o Définition

Les termes "cristal liquide" et "mésomorphe" (mésomorphe : de forme intermédiaire) désignent un état intermédiaire entre le liquide isotrope et le solide cristallin. Afin de bien réaliser le caractère spécifique de cet état, il peut être utile de rappeler quelles sont les différences fondamentales entre ces derniers :

- dans un cristal, les molécules ou les groupes de molécules sont arrangés de façon régulière. Les centres de gravité de ces unités sont distribués sur les sites d'un réseau périodique tridimensionnel.
- dans un liquide isotrope, au contraire, les centres de gravité des molécules sont libres de se déplacer au hasard, et il y a à la fois désordre de position et d'orientation des molécules.

Il n'est pas possible d'inclure dans une seule et même classe l'ensemble des situations intermédiaires entre ces deux états. Il existe en réalité trois manières distinctes de parvenir à un état cristal liquide :

- soit en imposant une orientation privilégiée aux molécules, indépendamment de la position de leurs centres de gravité. Ces phases sont dites nématiques lorsque la direction d'orientation est constante, et cholestériques lorsque la direction d'orientation subit un mouvement de précession autour d'un axe donné,
- soit en formant des structures en couches liquides à deux dimensions ordonnées régulièrement, en respectant un espacement bien défini. Les phases correspondantes sont dites smectiques. Il existe plusieurs types de phases smectiques suivant l'arrangement des molécules dans les couches et les corrélations intercouches.
- Soit en disposant les molécules en colonnes. Ces dernières sont alors agencées suivant un réseau périodique bidimensionnel. Les phases correspondantes sont dites colonnaires.

Les mésophases nématiques et cholestériques, smectiques et colonnaires, ne sont obtenues que lorsque les molécules, ou groupements de molécules, sont de forme fortement anisotrope, soit selon une direction privilégiée (bâtonnets cylindriques), soit selon deux directions distinctes (disques). La situation opposée pour laquelle les molécules sont de forme à peu près sphérique conduit à des phases du type "cristal plastique", qui présentent des caractéristiques et des propriétés sensiblement différentes.

Un cristal liquide peut être le siège d'une succession de transitions de phases induites sous l'action de la température, de la pression ou d'un solvant. Ceci explique que l'on parle habituellement de "polymorphisme". Nous nous intéresserons exclusivement par la suite aux cristaux liquides dits thermotropes, pour lesquels les mésophases sont révélées par un processus purement thermique. Ils sont à distinguer des cristaux liquides lyotropes où les mésophases sont générées en solution dans un domaine de concentration donné.

Précisons que le passage de l'état cristal liquide à l'état liquide isotrope survient à une température caractéristique du matériau appelée température de clarification (T_{NI}).

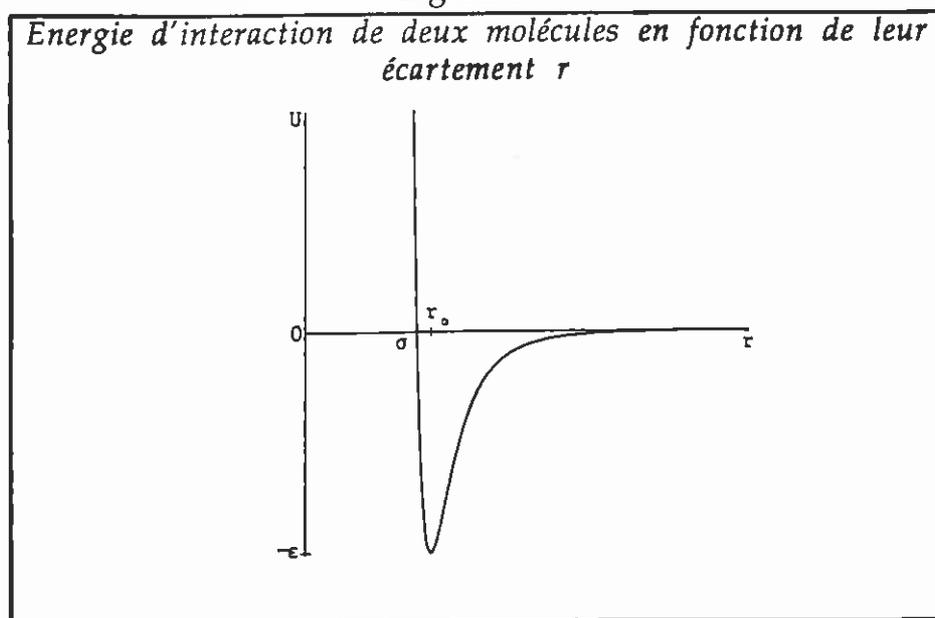
o Origine moléculaire

C'est l'anisotropie de forme des molécules qui est directement à l'origine de l'état cristal liquide, et ceci par l'intermédiaire des forces intermoléculaires présentes dans le matériau.

En 1916, Born fut le premier à montrer que c'était le caractère anisotrope du potentiel de paire qui était responsable de la transition ordre-désordre dans les nématiques. Il n'a tout d'abord pris en compte cet effet que pour les interactions de type électrostatique, la formulation générale des potentiels anisotropes n'étant pas connue à cette époque. London a ensuite développé une théorie faisant intervenir les forces de dispersion anisotropes. Celles-ci ont été reprises plus tard par Maier et Saupe pour aboutir à la théorie de champ moyen, la plus utilisée actuellement (Luckhurst *et al.*, 1979). La théorie de Maier et Saupe est présentée dans l'Annexe A.

Les forces de dispersion anisotropes de London, comme les interactions dipolaires, sont des forces à longue distance. Or, le potentiel d'interaction de deux molécules fait intervenir à la fois des contributions répulsives à courte distance, et des contributions attractives à longue distance. On peut visualiser ces interactions compétitives sur la figure bien connue donnant la variation du potentiel d'interaction de deux molécules en fonction de leur écartement (Fig. I.2.1.d).

Fig. I.2.1.d



Dans le cas des cristaux liquides, la contribution à courte distance du potentiel de paire peut être également anisotrope. Ces forces répulsives, qui reflètent la géométrie moléculaire, ont été également proposées comme étant à

l'origine de l'état cristal liquide (modèle des sphères dures, Onsager, 1949; M. A. Cotter, 1979a; modèle fondé sur les forces de Van der Waals, M. A. Cotter, 1979b).

S'il existe plusieurs modèles de champ moléculaire permettant de décrire la phase nématique, en revanche peu de travaux ont été effectués pour les phases smectiques.

o *Moyens d'investigation*

La caractérisation des mésophases et la détermination des températures de transition afférentes nécessitent la mise en oeuvre des techniques complémentaires que sont la microscopie optique, la diffraction des rayons X et l'analyse thermique différentielle.

Les observations au microscope optique sont effectuées entre polariseur et analyseur croisés, sur des préparations réalisées entre lame et lamelle. L'observation des "textures" permet de déterminer les températures de transition et de formuler des hypothèses quant à la nature des mésophases. Les textures n'étant pas toujours caractéristiques d'un seul type de mésophase, il est souvent nécessaire d'avoir recours aux rayons X pour obtenir une identification sûre.

Il existe deux sortes de clichés de diffraction des rayons X. Les diagrammes de poudre donnent les distances réticulaires et permettent de distinguer les grands types de mésophases. L'analyse de "monodomains" permet de différencier les mésophases appartenant à un même groupe (voir la revue sur la diffraction des rayons X des PCLs, Davidson *et al.*, 1992 et Noël, 1989).

L'analyse thermique différentielle et l'analyse enthalpique différentielle sont des méthodes très sensibles (détection de chaleurs de transition aussi faibles qu'une calorie/mole) utilisées pour la détermination des températures de transition de phase et des variations d'enthalpie qui leurs sont associées.

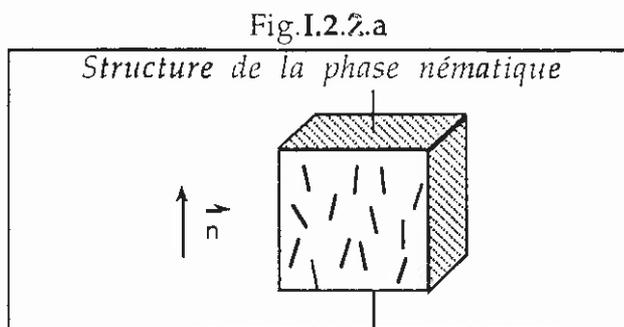
I.2.2.2 Description des phases de type cristal liquide étudiées

Nous avons vu que les molécules susceptibles de générer des mésophases devaient être anisotropes. Dans ce mémoire, nous nous intéresserons uniquement aux molécules en forme de bâtonnets, dites molécules calamitiques, qui ont des structures similaires à celles des molécules organiques actives en ONL quadratique.

Comme nous l'avons montré au paragraphe I.1.2.3, pour conserver les propriétés quadratiques au niveau macroscopique, les molécules actives en ONL doivent être polarisées selon la direction du champ électrique appliqué. La symétrie du milieu obtenu est donc uniaxe. Les deux phases "cristal liquide" uniaxes utilisables sont la phase nématique et la phase smectique A.

o *Les nématiques (N)*

Une représentation schématique simple des nématiques obtenus à partir de molécules calamitiques est donnée Fig.I.2.2.a.



On peut voir que dans une telle structure, les centres de gravité des molécules sont répartis aléatoirement dans l'espace. La fluidité d'un tel milieu est similaire à celle d'un liquide isotrope, et les fonctions de corrélation de position entre les centres de gravité sont du même type.

L'ordre présent dans cette mésophase est le résultat d'une direction d'orientation commune à toutes les molécules parallèles à un vecteur unitaire \mathbf{n} , appelé directeur. Il en résulte une symétrie de révolution par rapport à ce vecteur. Ce caractère uniaxe se reflète sur les tenseurs macroscopiques des propriétés du matériau, comme par exemple les tenseurs des indices optiques ou des constantes diélectriques.

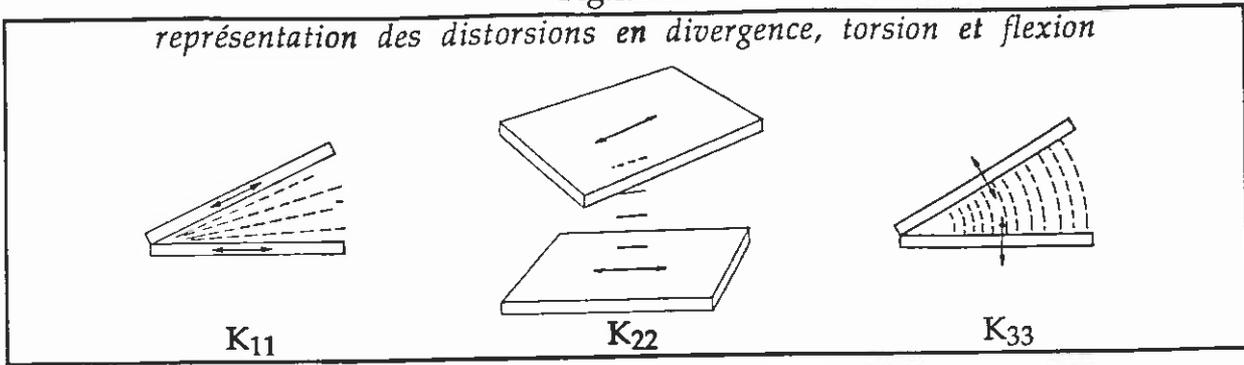
En général, au sein d'un même échantillon, le directeur prend différentes orientations, faisant apparaître des "domaines" à l'intérieur desquels l'orientation des molécules reste uniforme. On parle alors d'échantillon polydomaine. On peut imposer la même orientation dans tout l'échantillon par des traitements de surface du substrat sur lequel est déposé le nématique, sous l'action d'un champ électrique ou magnétique, par écoulement ou par cisaillement. On a alors un monodomaine.

Les molécules permettant d'obtenir des phases nématiques sont achirales, ou sont mélangées en quantité égale avec leur isomère optique pour obtenir un mélange racémique. Les molécules chirales peuvent présenter une phase cholestérique. Celle-ci se distingue de la phase nématique par le fait que l'orientation du directeur n'est pas constante dans l'espace, mais subit un mouvement de précession autour d'un axe. Les propriétés optiques du milieu dont la structure est hélicoïdale sont alors considérablement modifiées (activité optique, réflexion sélective de la lumière en polarisation circulaire pour un domaine de longueur d'onde défini).

Les phases nématiques sont centrosymétriques, c'est à dire que les états correspondant aux vecteurs \mathbf{n} et $-\mathbf{n}$ sont indiscernables. Les molécules sont alignées sans sens privilégié (moments dipolaires dirigés vers le haut ou vers le bas). Le système ne présente donc pas de ferroélectricité intrinsèque.

Du point de vue de la mécanique, aux faibles distorsions la phase nématique réagit comme un milieu élastique, et les déformations peuvent être décrites par la théorie du continuum (Frank, 1958 ; De Gennes, 1974). Ces déformations sont alors considérées comme une combinaison de trois sortes de distorsions dites de divergence, de torsion et de flexion, auxquelles sont associées des constantes élastiques positives K_{11} , K_{22} et K_{33} , respectivement (Fig.I.2.2.b).

Fig.I.2.2.b



L'énergie libre de torsion s'écrit :

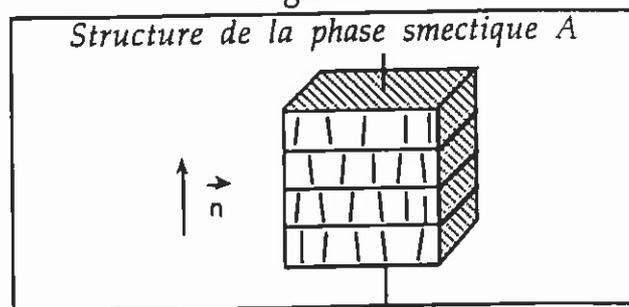
$$F_d = \frac{1}{2}K_{11}(\text{div } \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}(\mathbf{n} \cdot \text{rot } \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\mathbf{n} \wedge \text{rot } \mathbf{n})^2 \quad \text{I.2-1}$$

Cette équation est à la base de l'étude théorique des défauts de texture dans les nématiques. Pour une distorsion stable, on aura une solution conduisant à un minimum de la fonction F_d . L'ordre de grandeur des constantes de Frank est d'environ 10^{-11}N pour les cristaux liquides conventionnels. Dans le but de simplifier les calculs, on considère souvent : $K=K_{11}=K_{22}=K_{33}$.

o Les smectiques A (S_A)

Les smectiques A présentent une structure plus ordonnée que les nématiques. Les molécules sont réparties en couches d'épaisseur bien définie, comme on peut le voir sur la Fig.I.2.2.c. Au sein de chaque couche, les centres de gravité des molécules sont répartis aléatoirement comme dans un liquide à deux dimensions, et les molécules sont parallèles entre elles. Elles sont en outre perpendiculaires au plan des couches. Le milieu est là encore centrosymétrique.

Fig.I.2.2.c



La description mécanique d'une phase smectique A est en fait plus simple que celle d'un nématique. En effet, l'énergie de courbure d'une couche est assez faible, alors que toute variation d'épaisseur nécessite beaucoup d'énergie. Dans ces conditions, seule la déformation de divergence va intervenir, permettant de simplifier l'équation donnant l'énergie libre :

$$F_d = \frac{1}{2}K_{11}(\text{div } \mathbf{n})^2 \quad \text{I.2-2}$$

I.2.3 L'ordre dans les cristaux liquides

I.2.3.1 Fonction d'orientation, paramètre d'ordre

o Définition

Afin de décrire les transitions de phase ne faisant intervenir aucune chaleur latente mais uniquement des changements de symétrie, Landau a introduit le paramètre d'ordre S . C'est une grandeur thermodynamique non nulle dans une phase mais qui s'annule continuellement à la transition. La notion de paramètre d'ordre peut être élargie aux transitions possédant une chaleur latente. Il y aura dans ce cas discontinuité. S peut être représenté par une propriété physique du système, par exemple l'aimantation M lors de la transition ferromagnétique/paramagnétique. Il doit être non nul dans la phase la plus ordonnée. Dans le cas des cristaux liquides, la grandeur physique à considérer n'apparaît pas de façon évidente. Les mesures des propriétés tensorielles macroscopiques, comme le tenseur de susceptibilité magnétique, de constante diélectrique et de polarisabilité électrique, permettent de différencier l'état nématique de l'état isotrope. L'ordre au sein du matériau est alors décrit par un "paramètre d'ordre tensoriel" $Q_{\alpha\beta}$ réel, symétrique et de trace nulle. Le paramètre d'ordre peut être également obtenu par effet Raman, diffraction des rayons X, des neutrons, etc...

Le paramètre d'ordre peut être également considéré comme une simple quantification du degré d'ordre dans un matériau, rejoignant ainsi la notion de fonction d'orientation permettant aux "polyméristes" de décrire l'orientation de l'axe d'une chaîne selon une direction privilégiée. Les deux descriptions sont, du reste, rigoureusement identiques.

o Description au niveau microscopique

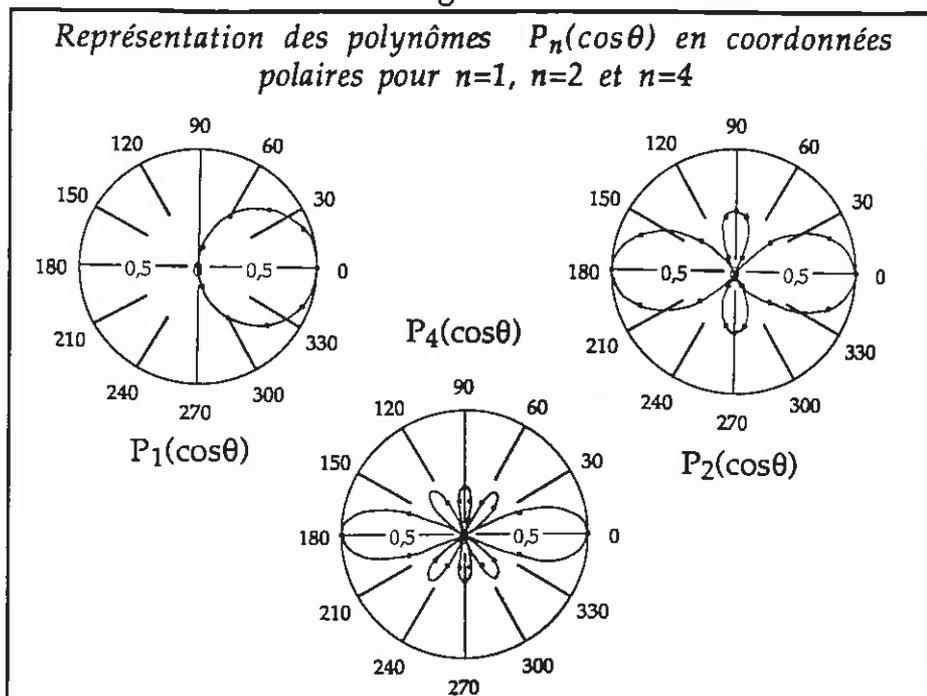
La fonction de distribution d'orientation $G(\alpha, \theta, \gamma)$ donne la densité de probabilité de trouver le grand axe d'une molécule entre les directions caractérisées par $(\alpha, \alpha+d\alpha)$, $(\theta, \theta+d\theta)$ et $(\gamma, \gamma+d\gamma)$. Dans le cas le plus général, $G(\alpha, \theta, \gamma)$ peut être développée en terme de matrice de rotation de Wigner (Roe, 1965; Jen *et al.*, 1977). Considérons une mésophase uniaxe, dont l'axe de symétrie est parallèle à l'axe 3. La distribution d'orientation ne dépend pas de l'angle α et peut être décrite par des harmoniques sphériques. Les molécules calamitiques présentant une symétrie de révolution autour de leur grand axe de vecteur unitaire \mathbf{a} , $G(\theta, \gamma)$ est également indépendante de γ . Elle peut être développée sur la base des polynômes de Legendre $P_n(\cos\theta)$ orthogonaux entre eux :

$$G(\theta) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2n+1)}{2} \langle P_n(\cos\theta) \rangle P_n(\cos\theta) \quad \text{I.2-3}$$

Les coefficients $\langle P_n \rangle$ sont les moyennes orientationnelles des $P_n(\cos\theta)$, et sont définis comme les paramètres d'ordre microscopiques. Les polynômes

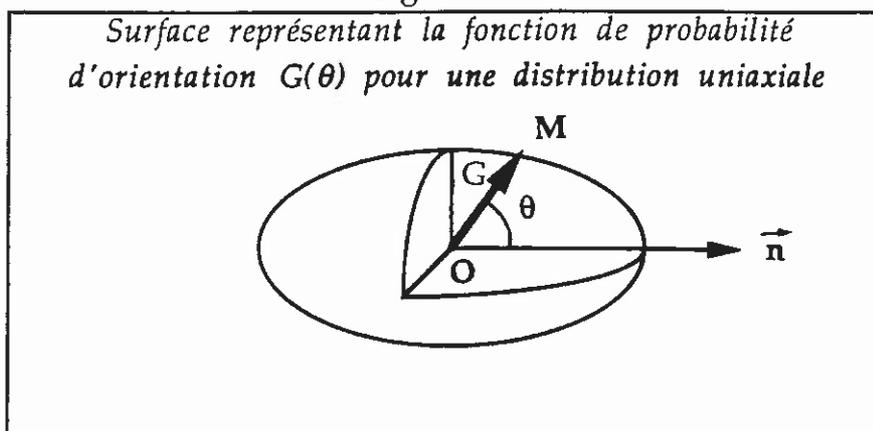
d'ordre impair caractérisent l'ordre "polaire" du matériau, alors que ceux d'ordre pair donnent la distribution angulaire des molécules sans tenir compte de leur sens. La représentation des polynômes est donnée en coordonnées polaires dans la Fig.I.2.3.a pour $n=1, 2$ et 4 .

Fig.I.2.3.a



La somme des $P_n(\cos\theta)$, pondérés par l'amplitude $\langle P_n \rangle (2n+1)/2$, décrit une surface possédant une symétrie de révolution par rapport à n . La probabilité qu'une molécule de s'écarte du directeur d'un angle θ est proportionnelle à la distance à l'origine O d'un point M de la surface, tel que (OM, n) fasse un angle θ . En l'absence de champ électrique, la fonction d'orientation se décompose uniquement sur les $P_n(\cos\theta)$ d'ordre pair. $G(\theta)$ est représentée par une surface ellipsoïdale. Plus l'orientation est importante, plus l'ellipsoïde est allongé suivant n , jusqu'à devenir linéaire dans l'hypothèse d'une orientation parfaite (Fig.I.2.3.b).

Fig.I.2.3.b



Les polynômes d'ordre pair $P_2(\cos\theta)$ et $P_4(\cos\theta)$, qui sont généralement suffisants pour décrire l'état d'ordre dans le système, sont de la forme :

$$P_2(\cos\theta) = (3 \cos^2\theta - 1)/2 \quad \text{I.2-4}$$

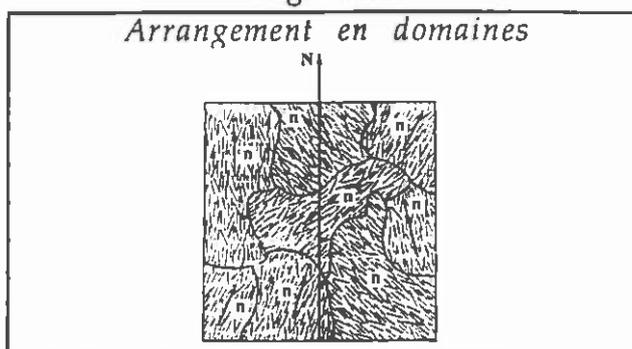
$$P_4(\cos\theta) = (35 \cos^4\theta - 30 \cos^2\theta + 3)/8 \quad \text{I.2-5}$$

Le paramètre d'ordre S correspond à la valeur moyenne $\langle P_2 \rangle$, et nous utiliserons cette dernière notation par la suite.

o Description au niveau macroscopique

On a vu que le caractère uniaxe d'une mésophase est défini relativement à un directeur n . Cependant, en l'absence de toute contrainte externe ce vecteur n a généralement pas la même direction dans tout l'échantillon (Fig.I.2.3.c).

Fig.I.2.3.c

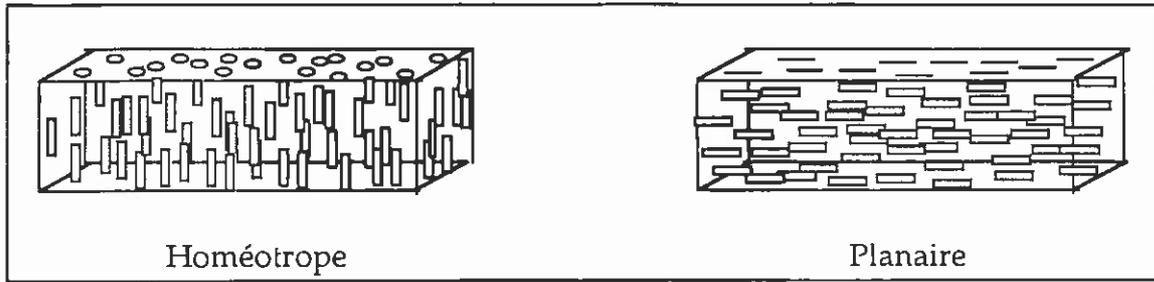


Au sein de chaque domaine le degré d'ordre peut être caractérisé par un paramètre d'ordre microscopique $\langle P_2 \rangle_m$ en se référant au directeur local n . Il est possible de définir également un paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle_g$ des directeurs n par rapport à un vecteur directeur global N . Le paramètre d'ordre macroscopique des molécules par rapport à N , $\langle P_2 \rangle_M$, s'exprimera simplement comme le produit de $\langle P_2 \rangle_m$ et $\langle P_2 \rangle_g$, suite aux propriétés de convolution des distributions d'orientation. Si $\langle P_2 \rangle_g$ est faible, le paramètre d'ordre macroscopique peut être nettement plus petit que les valeurs prévues pour $\langle P_2 \rangle_m$ par les modèles théoriques, comme ceux développés en Annexe A ou au paragraphe I.3.1.

I.2.3.2 Orientation des mésogènes

Il est possible de contraindre les vecteurs directeurs n de chaque domaine d'un matériau cristal liquide à s'aligner suivant une direction commune. Les échantillons obtenus sont généralement du type homéotrope (molécules perpendiculaires au substrat sur lequel est déposé le cristal liquide, cf Fig.I.2.3.d), ou planaire (molécules parallèles au substrat, Fig.I.2.3.d). Un alignement planaire est dit uniforme si les molécules sont de plus parallèles entre elles.

Fig.I.2.3.d



L'obtention de monodomains nécessite soit d'imposer des conditions aux limites (effets de surface), qui seront conservées en partie au sein du matériau grâce aux propriétés élastiques de la mésophase, soit d'appliquer un champ extérieur, électrique ou magnétique. Nous ne parlerons pas dans ce travail de l'orientation résultant d'un champ magnétique.

o Orientation par effets de surface

Tant les applications des nématiques dans les systèmes d'affichage que certaines études fondamentales impliquent un alignement des molécules bien défini. Celui-ci est obtenu par un traitement approprié des parois en contact avec le cristal liquide : une orientation privilégiée est imposée aux molécules par des forces d'ancrage d'origine chimique ou physique. Cet ancrage peut résulter d'un traitement particulier du substrat (nettoyage de plaques de verre par de l'acide sulfochromique bouillant, abrasion mécanique, frottement, polissage à grande vitesse), ou du dépôt d'une substance, qui peut être organique, inorganique ou un mélange des deux. L'orientation imposée par les parois est transmise au cœur de l'échantillon. En effet, tout écart par rapport à la direction d'orientation préférentielle va nécessiter une énergie de la forme :

$$w = (A_s/2) \theta^2 \quad \text{I.2-6}$$

où A_s est une énergie par unité de surface dépendant du type d'ancrage réalisé.

o Orientation par champ électrique

(P. G. de Gennes, 1974 ; L. M. Blinov, 1983)

Une molécule mésogène isolée soumise à un champ électrique peu intense subit une force d'interaction dont l'énergie est très faible devant celle de l'agitation thermique kT . Elle ne s'oriente donc pas. Par contre, dans un milieu nématique, il existe un grand nombre (N) de molécules (N étant de l'ordre de grandeur d'une mole). Celles-ci peuvent uniquement s'orienter de concert, et l'énergie totale à considérer est celle de l'ensemble des molécules. Elle est N fois plus grande que l'énergie de la molécule isolée, et par suite, bien supérieure à kT . Un cristal liquide s'oriente donc lorsqu'on applique un champ électrique continu ou alternatif. Les propriétés à prendre en compte dans le phénomène d'orientation ne sont pas d'origine moléculaire, comme le moment dipolaire, mais macroscopique. Il faut considérer l'anisotropie de la constante diélectrique du nématique $\Delta\epsilon$. $\Delta\epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$ où $\epsilon_{//}$ et ϵ_{\perp} sont les constantes diélectriques dans la

direction du directeur et perpendiculairement à celui-ci, respectivement. Les grandeurs macroscopiques et moléculaires sont évidemment reliées : l'anisotropie diélectrique $\Delta\epsilon$ est principalement déterminée par le moment dipolaire μ des molécules. Elle dépend de l'orientation de celui-ci par rapport à l'axe moléculaire, ainsi que du paramètre d'ordre microscopique $\langle P_2 \rangle$ comme l'indique l'équation de Maier-Meier simplifiée :

$$\Delta\epsilon \sim \frac{\mu^2}{2kT} (3\cos^2\beta - 1) \langle P_2 \rangle \quad \text{I.2-7}$$

où β est l'angle compris entre μ et le vecteur unitaire a pris suivant le grand axe de la molécule. Elle peut être négative ou positive suivant la valeur de β ; par exemple, $\Delta\epsilon$ est positive lorsque le groupement terminal de la molécule est un groupement cyano (-CN) aligné suivant le vecteur a .

L'interaction par unité de volume entre le champ électrique E_c et le milieu anisotrope est de la forme :

$$F_e = -\epsilon_0\epsilon_{\perp} E_0^2 - \epsilon_0\Delta\epsilon (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}_0)^2 \quad \text{I.2-8}$$

Seul le second terme intervient dans l'alignement des molécules. Si $\Delta\epsilon$ est positif, elles s'aligneront suivant le champ électrique, et si $\Delta\epsilon$ est négatif perpendiculairement à celui-ci.

Des études théoriques portant sur l'orientation des nématiques sous champ ont été menées dans les cas simples où l'alignement des mésogènes se fait à partir de monodomains, avec ancrage des molécules aux parois (transitions de Frederiks). L'énergie libre totale du système est la somme de l'énergie libre électrique, donnée précédemment, et de l'énergie libre élastique qui tend à ramener l'orientation à son état premier. Il existe alors une tension "seuil", qui dépend des constantes de Frank, au dessous de laquelle aucune orientation n'intervient. Dans le cas des cristaux liquides conventionnels l'ordre de grandeur du champ électrique à appliquer pour aligner les molécules est souvent assez faible, typiquement entre 0,1 et quelques V/mm. Par contre, pour les polymères les champs critiques dépendent notablement de l'architecture moléculaire. Ils augmentent rapidement lorsqu'on diminue la flexibilité de la chaîne principale et/ou la longueur de l'espaceur.

Un champ magnétique agit de la même manière sur un nématique, mais cette fois par l'intermédiaire de l'anisotropie de la susceptibilité diamagnétique $\Delta\chi = \chi_{//} - \chi_{\perp}$.

Comme le montre l'équation I.2-8, le signe du champ ne joue pas, et un champ alternatif permet tout aussi bien d'aligner les molécules qu'un champ continu. Cependant, l'application d'un champ continu peut faire intervenir deux phénomènes supplémentaires : les effets flexoélectriques inverses, et les instabilités électrohydrodynamiques.

L'effet flexoélectrique inverse, similaire à l'effet piézoélectrique inverse, se traduit par une distortion de l'orientation générée par la polarisation du matériau sous champ. Cependant dans les films minces tels que ceux que nous utiliserons ($e \approx 0,3 \mu\text{m}$) cet effet peut être négligé.

Les instabilités électrohydrodynamiques dues à l'anisotropie de conduction $\Delta\sigma$ du milieu peuvent par contre avoir un effet extrêmement néfaste. Les phénomènes de conduction apparaissent du fait de la formation d'ions au voisinage des électrodes par l'injection d'électrons et de "trous", ou plus simplement de la présence d'impuretés résiduelles dans le matériau. En présence d'un champ électrique continu, il se crée un flux d'ions, et le directeur subit une force de torsion consécutive à la friction. Au dessus d'une tension "seuil" souvent assez faible, les mouvements convectifs des impuretés ioniques conduisent à des courbures périodiques du directeur entraînant l'apparition de cylindres de vorticité. Certaines des textures ainsi formées ont été décrites par Williams pour les cristaux liquides conventionnels (Penz, 1971). Quand on augmente la tension, les domaines présentent un mouvement oscillatoire qui devient de plus en plus rapide, jusqu'à atteindre le mode de diffusion dynamique. L'organisation moléculaire au sein du matériau et, par suite, la texture observée, dépendent à la fois des forces élastiques, électriques et de friction et des effets flexoélectriques. La complexité de ces phénomènes explique que les textures observées sont loin d'être toutes explicitées. La plupart des études expérimentales et théoriques ont concerné des nématiques constituées de molécules de bas poids moléculaire ayant une anisotropie de constante diélectrique $\Delta\epsilon$ négative. Peu de travaux ont été réalisés dans le cas d'un $\Delta\epsilon$ positif, et très peu de résultats ont été obtenus pour des polymères thermotropes.

o *facteur de champ local dans les cristaux liquides*

(Khoo *et al.* 1993)

L'anisotropie des molécules "cristal liquide" rend l'expression du facteur de champ local calculé en considérant la molécule dans une cavité sphérique inadéquate. On introduit pour les facteurs de champs locaux aux fréquences optiques un tenseur de facteurs de Lorenz L_{ij} , tel que :

$$E_{i,\text{local}} = E_i + 4\pi L_{ij} P_j = (\delta_{i,k} + 4\pi L_{ij} \chi_{jk}) \cdot E_k = f_{ik} \cdot E_{k,\text{appliqué}}$$

avec $\delta_{i,k}$ le symbole de Kronecker. Les coefficients f_{ik} relient champ local et champ appliqué. Le tenseur L est diagonal par rapport aux axes principaux, et dans les nématiques on a $L_{11}=L_{22}=L_{\perp}$, $L_{33}=L_{\parallel}$ et $2L_{\perp}+L_{\parallel}=1$. Les facteurs de champ locaux s'expriment en fonction des coefficients $L_{\perp(\parallel)}$:

$$f_{\perp} = 1 + L_{\perp}(n_o^2 - 1) \quad \text{et} \quad f_{\parallel} = 1 + L_{\parallel}(n_e^2 - 1) \quad \text{I.2-9}$$

Les valeurs des coefficients du tenseur des facteurs de Lorenz peuvent être déterminées à partir du coefficient L_{\perp} maximal, c'est à dire correspondant à ordre moléculaire parfait $L_{\perp,\text{max}}$. Le modèle de la cavité ellipsoïdale permet d'en donner une estimation à partir de la géométrie de la molécule (Averyanov *et al.*,

1984). Si on pose $x=l/a$ avec l le grand axe et a le petit axe de l'ellipse moléculaire l'expression de $L_{\perp, \max}$ proposée par Averyanov est :

$$L_{\perp, \max} = \frac{x}{2(x^2-1)} \left[x - \frac{1}{2\sqrt{x^2-1}} \ln \left(\frac{x + \sqrt{x^2-1}}{x - \sqrt{x^2-1}} \right) \right] \quad \text{I.2-10}$$

Lorsque l'ordre diminue, les cavités dans lesquelles s'inscrivent les molécules mésogènes deviennent de moins en moins anisotropes. L_{\perp} varie de $L_{\perp, \max}$ à l'état parfaitement orienté à $1/3$ à l'état isotrope, et sa variation suit celle du paramètre d'ordre :

$$L_{\perp} - 1/3 = (L_{\perp, \max} - 1/3) \langle P_2 \rangle \quad \text{I.2-11}$$

Pour le facteur de champ local statique, il est possible de considérer la formule du facteur de champ local d'une molécule ellipsoïdale entourée d'un continuum proposée par Buckingham (1953a, 1953b). Le milieu a une constante diélectrique ϵ , et le facteur $f(0)$ s'exprime en fonction d'un facteur de forme A déterminé par les grandeurs relatives des axes de l'ellipsoïde, et qui est égal à $1/3$ pour les molécules isotropes. Osborn (1945) donne les variations de A en fonction des rapports de ces axes. L'expression du facteur de champ local statique est alors :

$$f(0) = \frac{\epsilon(1+(n^2-1)A)}{\epsilon+(n^2-\epsilon)A} \quad \text{I.2-12}$$

Cette formule tient compte de l'anisotropie de forme d'une molécule, mais pas de l'anisotropie de la constante diélectrique et de l'indice du milieu.

I.2.4 Avantages des PCLs en ONL quadratique

I.2.4.1 Introduction

Nous avons vu au paragraphe I.1.1.3 que pour être efficaces en ONL quadratique, les matériaux organiques devaient renfermer des molécules actives ayant une hyperpolarisabilité importante, et être non centrosymétriques pour conserver les propriétés au niveau macroscopique. Dans le cas des molécules pour lesquelles la composante β_z du tenseur hyperpolarisabilité est prédominante par rapport aux autres, l'efficacité macroscopique du matériau sera d'autant plus élevée que les molécules seront dirigées dans la même direction. Le moment dipolaire étant généralement dirigé aussi suivant le grand axe moléculaire, le matériau devra être le mieux polarisé et le plus ordonné possible.

Dans le cas des polymères greffés, l'obtention d'un milieu non centrosymétrique est réalisée en appliquant un champ électrique qui tend à orienter les molécules en interagissant avec leur moment dipolaire. La polarisation linéaire résultante est proportionnelle au terme $\langle \cos\theta \rangle$, qui peut

être estimé simplement à partir de la statistique (1983) :

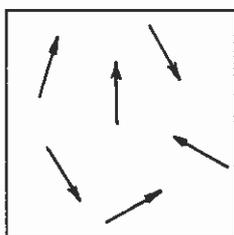
$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\mu_0 E}{3kT}$$

où μ_0 est le moment dipolaire permanent, E la polarisation.

Si l'on évalue rapidement l'ordre polaire P_2 classique polarisé sous un champ électrique de $E = 2 \text{ MV/cm}$, on trouve $\langle \cos \theta \rangle = 0,22$ en prenant pour moment dipolaire la valeur de $1,5 \text{ D}$. Cette valeur de $\langle \cos \theta \rangle$ ne nous renseigne pas sur la distribution des molécules dans le matériau, puisqu'on peut imaginer une distribution orientée mais peu polarisée, ou au contraire une distribution peu orientée mais dont les moments dipolaires forment un grand angle. Un calcul du même type que celui réalisé pour le cristal liquide N (voir le paragraphe I.3.1). Avec les paramètres utilisés pour le cristal liquide N correspondant à la valeur $\langle \cos \theta \rangle = 0,22$ obtenue pour le cristal liquide N, on peut visualiser à quels états d'orientation de telles molécules peuvent conduire, nous avons donné dans la figure I.2.4.a la distribution possible des dipôles dans le matériau dans la situation optimale pour laquelle les molécules sont parallèles.

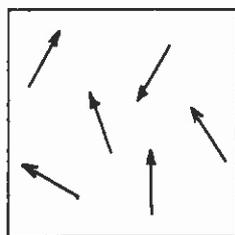
Fig.I.2.4.a

Distribution des dipôles après polarisation sous un champ électrique dans des matériaux, ($E=2\text{MV/cm}$, $T=373\text{K}$)



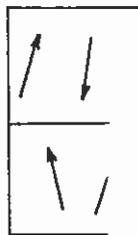
(i) Isotrope

$\theta = 30^\circ, 73,7^\circ, 90^\circ, 150^\circ, 300^\circ, 302,7^\circ$
 $\langle P_2 \rangle = 0,03$
 $\langle \cos \theta \rangle = 0,22$



(j) Cristal liquide N

$\theta = 0^\circ, 18^\circ, 30^\circ, 60^\circ, 150^\circ, 330^\circ$
 $\langle P_2 \rangle = 0,60$
 $\langle \cos \theta \rangle = 0,55$



(k) Cristal liquide S

$\theta = 0^\circ, 170^\circ$
 $\langle P_2 \rangle = 0,99$
 $\langle \cos \theta \rangle = 0,99$

L'application d'un champ électrique continu permet d'accéder à un monodomaine de vecteur directionnel. D'autre part, faire pivoter les molécules dans la direction du champ. La polarisation

l'intermédiaire du potentiel électrostatique, mais en tenant compte du caractère uniaxe du milieu. L'ordre cristal liquide va augmenter la différence d'énergie entre les états stables (dipôles selon la direction du champ) et les états instables. La densité de population dans la direction du champ sera supérieure à celle observée dans le cas isotrope. Des calculs statistiques ont montré (Meredith *et al.*, 1983) que si l'ordre imposé est parfait ($\langle P_2 \rangle = 1$), la valeur de $\langle \cos\theta \rangle$ peut être multipliée par un facteur 3. Dans le cas des cristaux liquides nématiques ($\langle P_2 \rangle \approx 0,6$) ou smectiques A ($\langle P_2 \rangle \approx 0,9$), on sera dans une situation intermédiaire. Les schémas présentés Fig.I.2.4.a(j, k et l) illustrent des distributions polaires pouvant être obtenues dans des cristaux liquides compte tenu des considérations précédentes. La comparaison des figures i, j, k et l montre sans ambiguïté l'intérêt potentiel des cristaux liquides pour augmenter la polarisation dans les matériaux organiques pour l'ONL.

En fait, comme on l'a vu au paragraphe I.1.2.2, la composante non linéaire de la polarisation dépend du terme $\chi^{(2)}_{333}$. La valeur de $\chi^{(2)}_{333}$, que l'on cherche à optimiser, n'est pas proportionnelle à $\langle \cos\theta \rangle$, mais à $\langle \cos^3\theta \rangle$. Les modèles statistiques permettant d'évaluer cette valeur moyenne dans l'état isotrope, dans un milieu parfaitement ordonné ou dans un cristal liquide sont présentés au chapitre I.3. Indiquons cependant que le bénéfice apporté par le caractère anisotrope intrinsèque du matériau sur $\chi^{(2)}_{333}$ sera encore plus net, puisque la valeur de $\langle \cos^3\theta \rangle$ est cette fois 5 fois plus grande dans un matériau parfaitement orienté que dans un matériau isotrope.

Nous avons parlé de l'intérêt des polymères cristaux liquides en termes d'optimisation de la polarisation lors de l'application d'un champ électrique. Il est possible que le caractère anisotrope puisse également se révéler être un facteur limitant les pertes de $\chi^{(2)}$ par relaxation après coupure du champ électrique. En effet, la relaxation des molécules polarisées est liée à l'importance relative de la dynamique des chaînes et de celle des mésogènes.

Deux interprétations sont habituellement proposées pour décrire le processus de relaxation :

- la première est fondée sur la diffusion des défauts dans le polymère localement hétérogène, à l'état vitreux. La redistribution du volume libre intervenant dans ce processus de vieillissement physique peut permettre le mouvement des molécules actives, qui retournent à un état antiparallèle plus stable.

- la seconde considère les mouvements autorisés en dessous de T_g . Il est bien connu que la plupart des polymères présentent, en plus de la transition vitreuse (α) des températures de transitions secondaires (β, γ, \dots) qui correspondent à des mouvements locaux bien définis dans la chaîne principale ou les chaînes latérales. Il apparaît dans les mésophases un autre processus de relaxation, dit δ , qui est comparable au processus de "flip flop" décrit pour les

petites molécules "cristal liquide". Il présente cependant des temps caractéristiques plus longs, et a une énergie d'activation plus élevée.

Dans les PCLs en peigne, certains de ces mouvements peuvent être totalement bloqués par la contrainte que représente l'ordre cristal liquide. En effet, il a été montré expérimentalement que le paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$, correspondant à un alignement aussi bien homéotrope que planaire, est parfaitement conservé par trempe thermique (Finkelmann *et al.*, 1983 ; Boeffel *et al.*, 1983 ; Wassmer *et al.*, 1982 ; Gonin *et al.*, 1992, 1993).

Nous parlerons plus en détail des phénomènes de relaxation dans la suite de ce mémoire, lors de l'analyse de nos résultats.

Au niveau de l'application des matériaux en GSH et en optique guidée, la biréfringence importante résultant de l'anisotropie de forme des molécules et de leur orientation selon une direction commune, peut être mise à profit pour la réalisation de l'accord de phase.

Jusque là nous nous sommes limités aux nématiques et aux smectiques A, qui sont centrosymétriques. Il est intéressant de signaler que l'introduction d'un groupement chiral dans les molécules peut permettre de briser la centrosymétrie du milieu. Certaines mésophases, comme la phase S_C^* , sont ferroélectriques. La structure de ces phases S_C^* est la même que celle des S_A , exception faite que les molécules sont inclinées par rapport à la normale aux couches. Le milieu est donc biaxe. L'introduction de groupements optiquement actifs dans les molécules confère à la phase S_C^* une structure hélicoïdale. La symétrie locale dans les couches se réduit à un axe C_2 parallèle aux couches et perpendiculaire à la direction d'inclinaison des molécules. Un moment dipolaire permanent est généré dans le plan des couches qui présentent, par suite, une polarisation spontanée. La direction d'inclinaison des molécules étant animée d'un mouvement de précession autour de la normale aux couches, les polarisations s'annulent et la phase S_C^* est dite "héli ferroélectrique". Toutefois, il est possible d'avoir une polarisation macroscopique intrinsèque dans le matériau permettant d'observer un signal en GSH, à condition de réaliser un échantillon plus mince que le pas de l'hélice, ou de dérouler la structure hélicoïdale par des contraintes électriques ou mécaniques.

Précisons toutefois que les recherches dans le domaine des cristaux liquides ferroélectriques ne permettent pas encore d'accéder à des valeurs de $\chi^{(2)}$ comparables à celles obtenues pour les polymères greffés. Signalons cependant les travaux récents de Schmitt *et al.* (1993), qui ont obtenu des résultats comparables à ceux des matériaux inorganiques avec un nouveau cristal liquide ferroélectrique de bas poids moléculaire ($d_{22}(1.06\mu\text{m})=5 \text{ pm/V}$).

I.2.4.2 Polymères cristaux liquides synthétisés pour l'ONL

La plupart des mésogènes calamitiques partagent les caractéristiques structurales requises pour l'obtention de molécules organiques efficaces en ONL.

L'utilisation des cristaux liquides en ONL quadratique a donc été envisagée dès le début de l'essor important des recherches conduites dans ce domaine sur les matériaux organiques (Meredith *et al.*, 1982, 1983). Les systèmes réalisés par la suite ont d'ailleurs suivi au cours des dix dernières années les mêmes évolutions que celles de leurs homologues isotropes. Ont été étudiés successivement :

- des solutions solides de molécules actives en ONL dans une matrice constituée par un PCL en peigne,
- des polymères greffés portant à la fois des groupements actifs en ONL et des groupements mésogènes,
- des polymères greffés portant des groupements actifs en ONL présentant eux-même un caractère cristal liquide.

Il faut noter toutefois que les études sur les PCLs en ONL sont toujours restées minoritaires face à la recrudescence des efforts réalisés pour les polymères isotropes classiques. La synthèse et la purification délicates de ces polymères en sont la cause principale. De nombreuses étapes sont nécessaires dans la préparation des chaînes pendantes, mésogènes et actives en ONL, leur fixation sur l'espaceur et leur polymérisation. En outre, l'augmentation du degré de liberté des mésogènes (chaîne principale plus flexible, espaceur long), afin de permettre l'organisation cristal liquide, et la conservation d'une température de transition vitreuse élevée reste un challenge mal maîtrisé.

Nous allons présenter dans les paragraphes qui suivent les principaux systèmes réalisés, les formules chimiques et les caractéristiques (λ_{\max} , β) des mésogènes utilisés, la nature des chaînes principales et les différentes voies de synthèse mises en oeuvre. Le tableau I.2.4.a résumera les caractéristiques des PCLs étudiés (T_g , \overline{M}_n , \overline{M}_w), et permettra de dégager l'influence des paramètres moléculaires (rigidité de la chaîne principale, longueur de l'espaceur, nature du mésogène) sur la nature et la stabilité thermique des mésophases

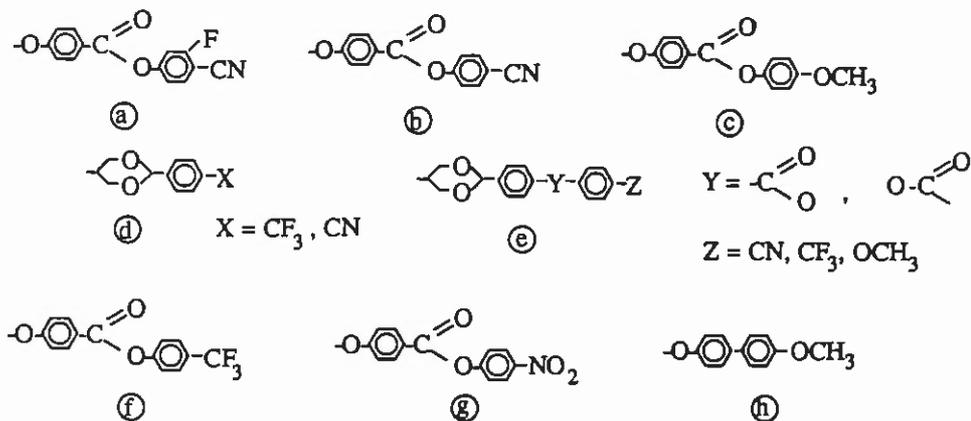
o PCLs hôtes et copolymères portant des chromophores et des unités mésogènes distinctes

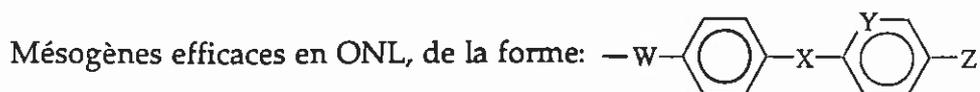
Les premières études ont tout d'abord été effectuées sur des systèmes "hôte-invité" (guest-host). La structure moléculaire d'une molécule "invitée" dissoute dans une matrice cristal liquide et ses interactions avec les molécules hôtes déterminent la fonction d'orientation de cette molécule dans la matrice. Lorsque la molécule introduite est de structure semblable à celle de la molécule mésogène et en quantité suffisamment faible (1 à 2% en poids), l'ordre cristal liquide lui est transmis et son paramètre d'ordre est sensiblement le même que celui de la matrice hôte (Handbook of Liquid Crystals, Kelker *et al.*, 1980). C'est dans cette optique que Meredith *et al.* (1982, 1983a,b) ont réalisé un système visant à ordonner des molécules de DANS (4-diméthylamino-4'-nitrostilbene) en les introduisant dans une matrice constituée par un PCL en peigne. Ces premiers essais s'étant avérés intéressants, puisque le coefficient non linéaire d_{33} semblait atteindre la valeur calculée selon les prédictions théoriques (voir le paragraphe suivant : récapitulatif des résultats ...), d'autres systèmes du même type ont été développés, notamment par de Martino à Hoechst Celanese.

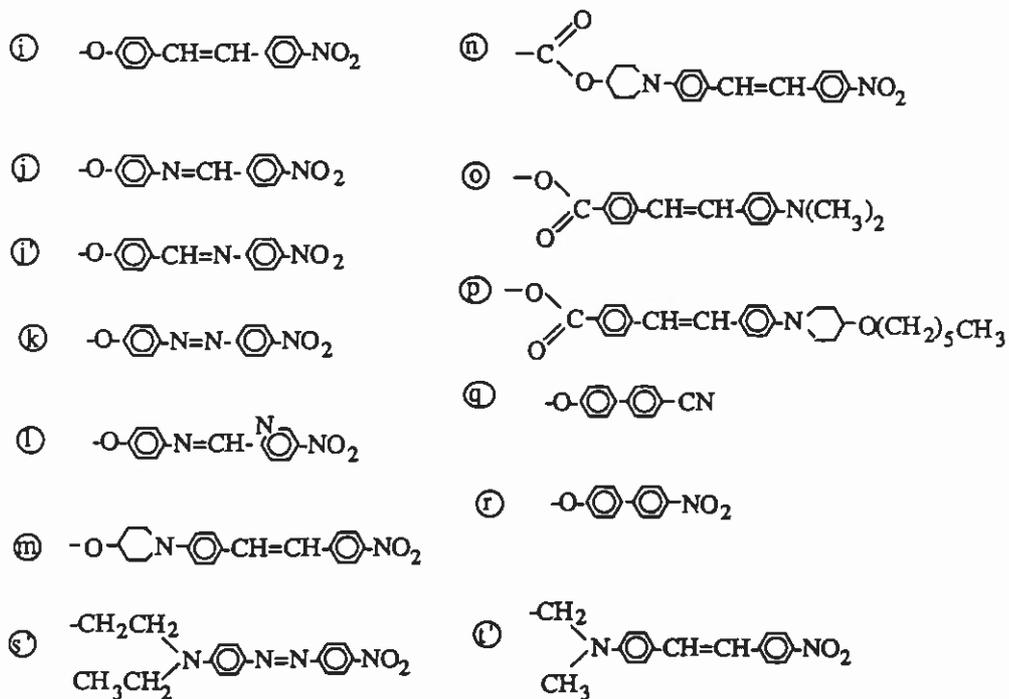
Fig.I.2.4.b

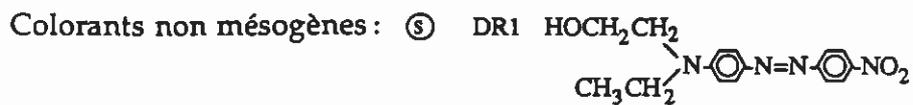
Groupements utilisés pour les études de polymères cristaux liquides en ONL quadratique

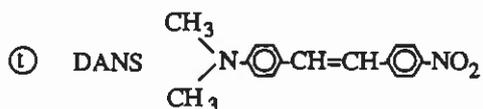
Mésogènes non efficaces en ONL



Mésogènes efficaces en ONL, de la forme: 



Colorants non mésogènes : (s) DR1 

(l) DANS 

Citons également l'approche quelque peu différente proposée par Stupp *et al.*, (1992) (voir également Moore, 1987) qui a introduit les molécules colorantes dans un polymère cristal liquide linéaire orienté sous champ magnétique.

Les molécules utilisées comme colorants sont données dans la Fig.I.2.4.b.

Les inconvénients des systèmes "hôte-invité" sont identiques à ceux des solutions solides de molécules actives dans des polymères amorphes (miscibilité insuffisante, aggrégation, perte rapide et importante d'orientation, cf paragraphe I.1.2.4). Les travaux de Ringsdorf *et al.* (1984) ont permis d'envisager le greffage des chromophores et des mésogènes sur la même chaîne principale afin de s'en affranchir.

Les structures chimiques des groupements mésogènes ayant été utilisées pour conférer uniquement un caractère cristal liquide au milieu sont données Fig.I.2.4.b. L'unité (a) porte un atome de fluor destiné à empêcher la formation de dimères antiparallèles généralement observée dans les phases N et S_A lorsque les molécules possèdent un groupement terminal cyano (Le Barny, 1986).

Des PCLs "hôtes" de type polyméthacrylate comportant les motifs (b) et (c) fixés en proportions égales (Meredith *et al.*, 1982, 1983) et des polyacrylates préparés à partir de l'unité (a) (Le Barny *et al.*, 1986), ou des unités (d) ou (e) (Legrand *et al.*, 1990 ; Lacoudre *et al.*, 1988) ont été étudiés.

Le Barny *et al.* ont également synthétisé un copolyacrylate renfermant dans les chaînes latérales la molécule (b) et un chromophore nitrostilbene ou nitrobenzene azophenyl actif en ONL. Les mésophases des copolymères obtenus sont d'autant plus stables que la teneur en chromophores est faible. La proportion de chromophores maximale permettant de conserver une mésophase semble être d'environ 32% pour ces copolymères. Les travaux de McL. Smith *et al.* (1993), font état d'une série de mesures en ONL sur un nombre important de polymères cristaux liquides, dont certains sont des copolyacrylates portant des unités actives nitrostilbènes en faible proportion (environ 10%) et des unités mésogènes b, f et h.

o PCLs renfermant des unités mésogènes efficaces en ONL

Les matériaux étudiés doivent posséder deux propriétés distinctes : le caractère cristal liquide d'une part, qui confère l'ordre au matériau, et l'efficacité en GSH d'autre part. Il était par conséquent intéressant de greffer des unités possédant à la fois un caractère mésogène et une hyperpolarisabilité β non négligeable. Chaque unité monomère peut ainsi donner lieu à une réponse en ONL, alors que la proportion de molécules actives, non mésogènes, que l'on peut introduire dans un polymère sans faire disparaître les propriétés mésomorphes est limitée (Le Barny *et al.*, 1986 ; Noël *et al.*, 1989).

A partir des différents systèmes que nous venons de présenter, toutes les combinaisons sont possibles : colorants greffés sur un PCL portant des groupements mésogènes eux-même actifs en ONL (Koide *et al.*, 1991), PCLs dopés par des mésogènes, (Amano *et al.*, 1990) ...

Les structures chimiques des mésogènes présentant une efficacité en ONL diffèrent peu, et peuvent être regroupées sur le même schéma (Fig.I.2.4.b). Les longueurs d'onde du maximum d'absorption, λ_{\max} , de ces groupements se situent entre 298 et 420nm. Lorsque W est un atome d'oxygène, Y un atome de carbone et Z un groupement nitro (unités i, j et k), λ_{\max} est égal à 370nm pour la molécule non greffée (Gonin *et al.*, 1994), 378nm après fixation sur une chaîne polystyrène (McCulloch *et al.*, 1991) ou 379nm sur une chaîne polyester (Griffin *et al.*, 1987 et 1988a). Griffin *et al.* (1987) ont déterminé une longueur d'onde de 393nm au maximum d'absorption après introduction d'un atome d'azote dans le cycle aromatique (unité l). L'augmentation du λ_{\max} , lorsque l'atome d'oxygène (W) est remplacé par le groupement $-\text{COO}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-$, peut être estimée à environ 60nm (Griffin *et al.* 1988b).

D'autres motifs mésogènes, peu différents, ont également été synthétisés (Fig.I.2.4.b). Ils diffèrent par la longueur du système d'électrons π délocalisés. Un axe de transfert de charge plus court (unités q ou r) diminue λ_{\max} jusqu'aux valeurs de 340nm (unité r, DeMartino *et al.*, 1987) et de 292nm (unité q, Gonin *et al.*, 1994). Au contraire, Hanemann *et al.* (1993) ont synthétisé des azométhines pour lesquelles une unité stilbène est allongée par une fonction imine. Les travaux de Zhao *et al.* (1991) conduisent par ailleurs à des molécules "cristal liquide" actives (o, p) de type stilbène, mais dont le groupement accepteur se trouve situé du côté de l'espaceur, et le groupement terminal est un groupement donneur.

Les groupes accepteurs ne sont pas obligatoirement de type nitro ($-\text{NO}_2$), ce peut être aussi des groupes cyano ($-\text{CN}$) ou sulfone ($-\text{SO}_2-$).

Il est important de souligner que la présence d'une double liaison $\text{CH}=\text{CH}$ dans les mésogènes comprenant une unité stilbène est dénoncée comme étant la cause de problèmes liés à une réticulation incontrôlée au sein du polymère (Griffin *et al.*, 1988b ; Zhao *et al.*, 1991).

En ce qui concerne l'efficacité en ONL de ces molécules, Wijekoon *et al.* (1992), ont montré que l'hyperpolarisabilité des mésogènes n'était pas altérée par le greffage sur une chaîne polymère.

Les études réalisées par McCulloch *et al.* (1990, 1991) ont permis d'observer que les motifs de type azo et stilbene (i et k) conduisent à des valeurs de β plus élevées ($\beta(1,91\mu\text{m}) \approx 29 \cdot 10^{-30} \text{esu}$; voir également Gonin *et al.*, 1994) que les unités de type imine (j) pour lesquelles il trouve $\beta(1,91\mu\text{m}) = 18 \cdot 10^{-30} \text{esu}$ (voir également Leslie *et al.*, 1987). Ce résultat est attribué au fait que la liaison $\text{N}=\text{CH}$ permet la rotation des groupement phényles l'un par rapport à l'autre. Le système n'est pas plan, ce qui diminue le recouvrement des orbitales π . Ce résultat a été confirmé par Hanemann *et al.* (1993). Pour des azométhines, les auteurs n'ont constaté

aucune modification notable de λ_{\max} par rapport à l'unité stilbène, et ceci malgré l'adjonction de la fonction imine. Des études par diffraction des rayons X et des calculs de mécanique quantique fondés sur l'approximation INDO ont permis d'évaluer à 60° l'angle de rotation entre les deux noyaux aromatiques.

Pour connaître l'influence des groupements X et W sur β , on peut se rapporter aux valeurs compilées dans la littérature par Wijekoon *et al.* (1992). Par ailleurs ces auteurs soulignent le fait que la valeur plus élevée de β lorsque la liaison C=C est remplacée par une liaison N=N est uniquement due à la dispersion, les valeurs statiques étant identiques. Ils ont également étudié

l'influence du groupement donneur. Le groupement $-\text{COO}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ permet d'accéder à des valeurs plus élevées du produit $\beta \cdot \mu$ que l'atome d'oxygène, mais les molécules obtenues restent moins efficaces que l'unité 4-diméthylamino-4'-nitrostilbene (DANS) qui comporte pourtant le même chromophore. On peut se référer également aux mesures réalisées par Cheng *et al.* (1989).

L'hyperpolarisabilité des mésogènes moins conjugués (q, r) est bien sûr plus faible que celle des unités de type i, j et k ($\beta(1,91\mu\text{m}) \approx 11 \cdot 10^{-30} \text{esu}$, DeMartino *et al.*, 1987; $\beta(1,06\mu\text{m}) \approx 17 \cdot 10^{-30} \text{esu}$, Gonin *et al.*, 1994 ; Tournilhac *et al.*, 1991).

Mentionnons encore l'idée de Griffin *et al.* (1988b), qui consiste à greffer sur le même polymère, en plus des motifs i, j ou k, des groupements mésogènes non actifs en ONL mais possédant un système d'électrons π délocalisés et un centre chiral. Ceux-ci stabilisent la phase S_A , et confèrent un caractère chiral au système d'électrons π des motifs i, j et k par le biais du complexe moléculaire se formant entre les deux unités.

Ces unités mésogènes ont été greffées sur des polymères différents par l'intermédiaire d'un espaceur. Ont été préparés par ordre de rigidité croissante : des polysiloxanes, des polyacrylates, des polyesters, des polyméthacrylates et des polystyrènes (Fig.I.2.4.c).

La polymérisation par voie radicalaire s'étant révélée peu efficace en présence des groupements nitroaromatiques, des polymalonates ont été synthétisés par polycondensation suivant le processus décrit par Reck *et al.* (1985). Griffin *et al.* (1989) ont ensuite réalisé une étude poussée sur les conditions de synthèse par voie radicalaire. Ils ont montré que celle-ci devait être effectuée en solution (toluène, dioxane), sous vide ou sous azote, en présence d'initiateur AIBN. Des polyacrylates et des polyméthacrylates ont pu être obtenus de cette manière à partir de monomères vinyliques porteurs d'unités nitroaromatiques.

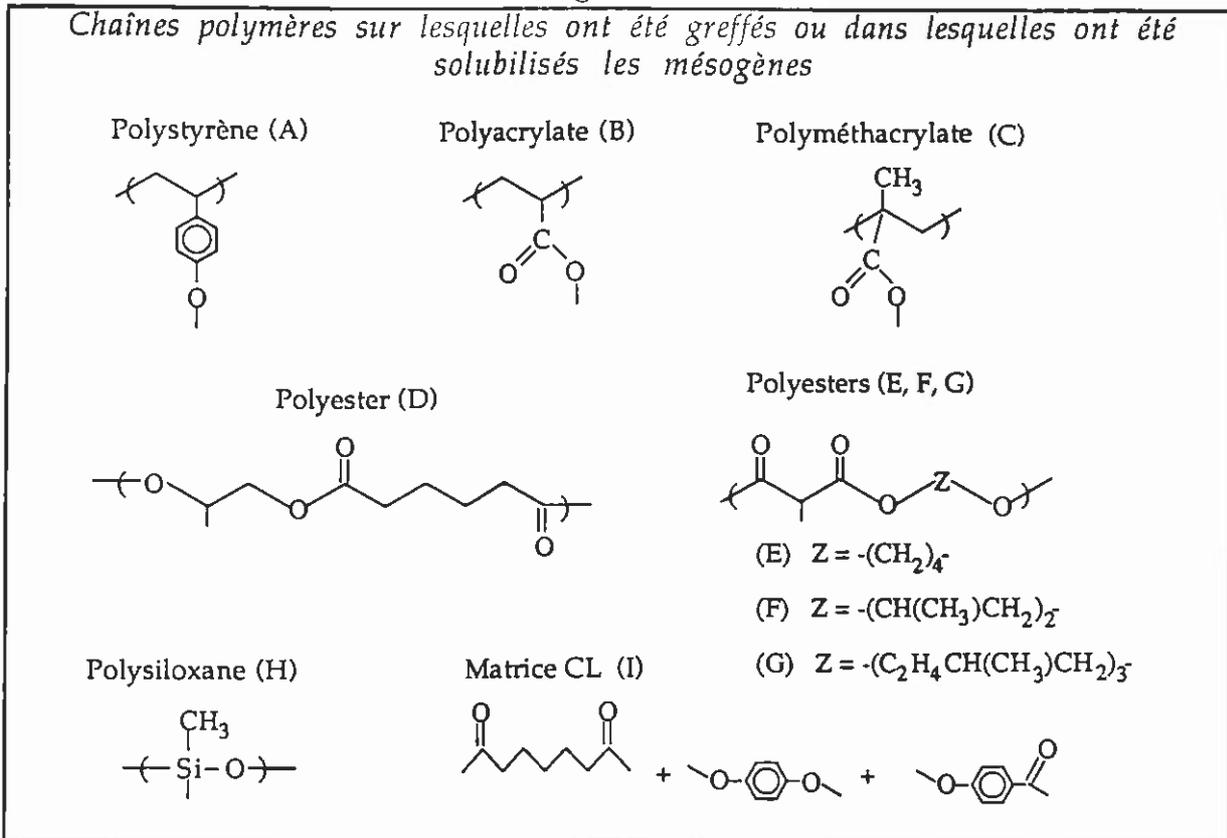
McCulloch *et al.* (1990; 1991) ont préparé des copolymères par modification chimique du poly(p-hydroxystyrène) : les unités mésogènes ne sont pas insérées dans un monomère, mais greffées en solution sur du poly-4-hydroxystyrène en présence de NaOH et de catalyseur.

De la même manière, des polysiloxanes porteurs des groupements mésogènes p et q ont été obtenus par hydrosilylation, en solution, du

poly(hydrogène-méthyl)siloxane par le monomère vinylique approprié, en présence de catalyseur (Bautista *et al.*, 1992).

Les espaceurs flexibles reliant les mésogènes à la chaîne principale sont toujours de type aliphatique, et le nombre d'atomes de carbone les constituant varie entre $n=2$ et $n=12$.

Fig.I.2.4.c



Les températures de transition (T_g , T_{NI}), les mésophases obtenues et leur stabilité thermique ($T_{NI}-T_g$) sont répertoriées pour les différents couples (mésogène, chaîne principale) dans le tableau I.2.4.a. A titre d'information nous avons donné également, chaque fois qu'elles étaient disponibles, les masses moléculaires moyennes des polymères. L'influence du nombre de groupements ($-CH_2-$) de l'espaceur sur la nature des mésophases et la température de transition vitreuse des mésophases apparaît clairement pour les polymères iA, jA, oB et rC. Les températures de transition vitreuses sont souvent trop faibles (inférieures à 70°C) pour les applications envisagées, mais certains polystyrènes (iA(6), jA(6)), polyacrylates (oB(n), mhB(5,2)) et polyméthacrylates (nC(3), rC(3)) ont des T_g suffisantes. Citons plus particulièrement les polymères oB(2) et oB(4) qui ont des transitions vitreuses de 129°C et 119°C , respectivement.

I.2.4.3 Récapitulatif des résultats obtenus avec ces matériaux en ONL quadratique

Après des premiers résultats fort prometteurs, en accord avec le modèle théorique le plus optimiste, obtenus par Meredith en 1982, peu de PCLs ont été étudiés en ONL quadratique. Devant les difficultés apparues rapidement lors des études qui ont succédé, l'intérêt qui leur a tout d'abord été porté s'est rapidement détourné. Il est même surprenant de constater à quel point l'abondance des synthèses chimiques réalisées dans ce domaine, particulièrement entre 1989 et 1992, ne se soldent finalement que par très peu de mesures en ONL. Il est vrai qu'il est nécessaire de posséder une connaissance approfondie de domaines aussi différents que l'optique, les cristaux liquides et la physique des polymères pour dégager les paramètres régissant les propriétés. Toutefois, des résultats intéressants ont été obtenus, montrant sans ambiguïté le bénéfice apporté par l'anisotropie du matériau par rapport aux systèmes non cristaux liquides.

Une des difficultés rencontrées pour comparer les résultats obtenus pour différents matériaux est que ceux-ci dépendent fortement de la mise en forme, du conditionnement et du processus de polarisation utilisés. Il est donc important d'évaluer leurs propriétés en ONL au vu des conditions de préparation et de polarisation des films. Un bref récapitulatif des techniques mises en oeuvre lors des études réalisées sur des PCLs (géométries de cellules, conditions de polarisation, dispositifs de mesures d'ONL) est donné en Annexe B.

Certains auteurs ont cherché à caractériser l'ordre $\langle P_2 \rangle$ obtenu ou la biréfringence $\Delta n = n_e - n_o$ avec n_e et n_o les indices optiques en TM et TE respectivement, du système en fin de polarisation, afin d'établir une relation entre l'anisotropie du milieu et la réponse en ONL quadratique.

Les valeurs des coefficients d'ONL quadratique $d_{33} = \chi^{(2)}_{33}/2$ ou électro-optique r_{33} obtenus avec des PCLs sont consignées dans le tableau I.2.4.b. Sont indiqués, chaque fois que les données sont disponibles :

- le polymère étudié,
- les caractéristiques de la molécule active (β , λ_{\max}),
- les conditions de polarisation (le champ E_p , la durée t_p , la température T_p),
- le degré d'ordre ou la biréfringence du matériau polarisé,
- l'amélioration éventuelle apportée par le caractère cristal liquide.

Cette dernière peut être évaluée de différentes manières. Il peut y avoir comparaison avec un système isotrope équivalent qui peut être soit le même polymère polarisé à une température supérieure à T_{NI} , soit un copolymère comportant une plus faible quantité de groupements mésogènes, perdant ainsi son caractère cristal liquide (Carr *et al.*, 1992 ; Amano *et al.*, 1990). L'évaluation peut être faite également par rapport à un système isotrope connu, comme le PMMA dopé (Wijekoon *et al.*, 1992 ; Ford *et al.*, 1991), ou par rapport à une estimation théorique (Meredith *et al.*, 1982). Dans ce dernier cas il s'agit de

comparer l'augmentation de $\chi^{(2)}_{33}/\chi^{(2)}_{31}$ à la valeur 3 obtenue avec les systèmes isotropes (McL. Smith *et al.*, 1993).

La disparité des résultats et des conclusions développées dans les travaux présentés sont le reflet de la variété des méthodes de polarisation et de mesure utilisées (voir annexe B). Il est par conséquent difficile d'en dégager une conclusion quant à l'intérêt que les mésophases peuvent apporter en ONL. Nous pourrions néanmoins citer quelques points importants.

Les matériaux polarisés par la méthode corona, et donc en présence d'un champ électrique intense, conduisent à des valeurs souvent beaucoup plus élevées ($\chi^{(2)}=31\text{pm/V}$, Wijekoon *et al.*, 1992 ; $\chi^{(2)}=17\text{pm/V}$, McCulloch *et al.*, 1990, 1991) que celles obtenues par polarisation en cellule ($\chi^{(2)}$ de quelques pm/V, Carr *et al.*, 1992 ; Bautista *et al.*, 1992).

Les systèmes peu concentrés en groupements actifs mais caractérisés par un ordre cristal liquide plus ou moins prononcé ($0,3 < \langle P_2 \rangle < 0,7$) permettent d'améliorer les propriétés, et ceci en accord avec les prévisions théoriques ($\chi^{(2)}$ multiplié par trois, Meredith *et al.*, 1982 ; Stupp *et al.*, 1992).

Les systèmes concentrés, comme les homopolymères par exemple, peuvent conduire à une amélioration, mais celle-ci sera généralement moins sensible ($\chi^{(2)}$ multiplié par 1,5 (Amano *et al.*, 1990) ou 1,2 (Koide *et al.*, 1991 ; McL. Smith *et al.*, 1993)). D'autres résultats aboutissent au contraire à la conclusion qu'il n'est pas possible de tirer parti de l'organisation cristal liquide (Wijekoon *et al.*, 1992) voire même que celle-ci diminue l'efficacité en ONL (Van der Vorst *et al.*, 1993 ; Carr *et al.*, 1992). Dans ces deux derniers cas, soulignons que la polarisation des échantillons a été effectuée pendant un laps de temps assez court, de quelques minutes seulement. Le nombre des études réalisées est insuffisant pour pouvoir déterminer quel est le processus de polarisation (T_p , t_p) optimal.

La diminution de l'efficacité des matériaux au cours du temps est également un facteur essentiel à considérer. L'attribution des phénomènes de relaxation, soit aux mouvements moléculaires mis en jeu dans le phénomène de transition vitreuse, soit à ceux impliqués dans les transitions secondaires, n'est pas claire. Il est évident qu'une température de transition vitreuse trop basse conduit à une perte de signal conséquente. Bien que des efforts importants aient été accomplis depuis les premiers travaux de Meredith dans le but d'obtenir des PCLs possédant une température de transition vitreuse plus élevée, les PCLs ont en général des T_g plus faibles que celles des polymères isotropes utilisés pour l'ONL. Des mesures de relaxation diélectrique réalisées par Carr *et al.* (1992) ont montré que l'apparition d'une phase cristal liquide pour des copolymères possédant une plus grande proportion de mésogènes greffés pouvait se traduire par la disparition du pic de relaxation β . Les pertes du signal NL par relaxation sont alors diminuées par rapport à celles observées pour les polymères isotropes correspondants, et ceci bien que la T_g des PCLs soit plus basse. Carr *et al.* ont

attribué la disparition de la transition β à la présence d'interactions fortes entre les molécules dans la phase mésogène, notamment de type dipôle/dipôle.

Par ailleurs, Meredith *et al.* (1982) ont effectué une étude de l'évolution de la réponse en GSH et de la forme des courbes de relaxation à la suite de polarisations répétées d'une matrice PCL dopée ($T_g=25^\circ\text{C}$). Ils en déduisent qu'une optimisation de la conformation des chaînes s'effectue en cours de polarisation. Le polymère s'organise en formant des "cages" autour des chromophores, "cages" dont la forme devient de plus en plus anisotrope au cours du processus de polarisation. Des mesures du même type ont été réalisées récemment par Wang *et al.* (à paraître) sur des copolymères (PMMA-NPP) ayant des températures de transition vitreuse plus élevées (90°C). La comparaison des dynamiques de polarisation et de dépolarisation a permis de mettre en évidence le réarrangement des chaînes autour des chromophores. Une conséquence directe de ces observations est l'importance qu'il y a d'effectuer la polarisation à une température supérieure à T_g dans le but d'optimiser l'ordre d'une part, et de limiter fortement la relaxation à $T < T_g$ d'autre part.

Des réserves ont été émises quant à l'utilisation des polymères cristaux liquides comme matériaux pour l'ONL. Elles ont deux origines distinctes : la validité du concept d'optimisation de la polarisation par l'accroissement de l'ordre (Van der Vorst *et al.*, 1993), et l'importance des pertes optiques engendrées par la diffusion existant dans les phases de type cristal liquide.

Van der Vorst *et al.* (1987, 1989) ont développé un modèle théorique (paragraphe I.3.1.4) qui montre que l'ordre cristal liquide doit améliorer les propriétés des polymères en ONL. Comme nous le verrons, ce modèle ne tient pas compte des interactions dipôle/dipôle. Or, dans une phase cristal liquide, les molécules sont proches les unes des autres et lorsqu'elles portent des groupements terminaux fortement polaires la formation de dimères par association anti-parallèle de deux motifs mésogènes est fortement stabilisée par rapport à la configuration parallèle. Van der Vorst *et al.* (1993), pour rendre compte de la diminution d'efficacité qu'ils observent pour un PCL au passage de la transition isotrope/cristal liquide décomposent le nombre d'unités actives en une fraction x_D de molécules sous forme de dimères et une fraction $(1-x_D)$ de molécules libres. Les dimères ayant un dipôle résultant négligeable, seule la fraction $(1-x_D)$ contribue à la réponse en ONL. Cependant, aucune approche quantitative consistant à faire intervenir les interactions dipôle/dipôle dans leur modèle n'a été réalisée.

Des mesures de pertes en optique guidée ont été réalisées par Mc Culloch *et al.* (1991), sur des films de polystyrène renfermant des motifs mésogènes du type oxynitrostilbene (i) reliés à la chaîne principale par un espaceur contenant 6 unités $(-\text{CH}_2-)$. Les pertes sont de 20dBcm^{-1} à $1,047\mu\text{m}$, et de 7dBcm^{-1} à $1,321\mu\text{m}$. Ces valeurs, les seules répertoriées, sont assez élevées, la réalisation de films pour l'optique guidée nécessitant des pertes inférieures à 2 ou 3dBcm^{-1} . Il est cependant impossible d'en tirer une conclusion, les conditions d'obtention de ces films n'ayant pas été l'objet d'une quelconque optimisation.

Nous avons effectué dans ce mémoire un calcul d'ordre de grandeur du champ de polarisation à appliquer pour réduire les pertes dans les films cristaux liquides dues aux fluctuations du paramètre d'ordre. La théorie et les estimations sont données en Annexe C.

Références citées dans les tableaux I.2.4.a et I.2.4.b:

- | | |
|--|---|
| (1) : McCulloch <i>et al.</i> (1990, 1991) | (9) : Koide <i>et al.</i> (1991) |
| (2) : McL. Smith <i>et al.</i> (1993) | (10) : DeMartino <i>et al.</i> (1987) ; Leslie <i>et al.</i> (1987) |
| (3) : Findlay <i>et al.</i> (1990a) | (11) : Meredith <i>et al.</i> (1982) |
| (4) : Van der Vorst <i>et al.</i> (1993) | (12) : Stupp <i>et al.</i> (1992) |
| (5) : Griffin <i>et al.</i> (1987, 1988a) | (13) : Carr <i>et al.</i> (1992) |
| (6) : Wijekoon <i>et al.</i> (1992) | (14) : Ford <i>et al.</i> (1991) |
| (7) : Zhao <i>et al.</i> (1991) | (15) : Amano <i>et al.</i> (1990) |
| (8) : Bautista <i>et al.</i> (1992) | |

Tableau I.2.4.a
Composition chimique, températures de transition, nature et stabilité thermique des mésophases de PCLs pour l'ONL

Polymère (n)	ref	M _n x10 ⁻³	M _w x10 ⁻³	T _g (°C)	Phase	T _{NI} (°C)	T _{NI} -T _g
bcC(6,6)	11		33	25	N(?)	101	76
iA(6)	1			85	SA	165	80
iA(8)	1			65	SA	159	94
iA(10)	1			50	SA	155	105
ibB(6,6) (0,12; 0,88)	2			40,5	N	104	63,5
iC(6)	3			61	S	156	95
iD(1)	4			60	N	85-90	25-30
iE(6)	5				N	106,5	
iF(6)	5			~35	SA*	88,5	
iG(6)	5				N*	71,5	
JA(6)	1			75	SA	118	43
JA(8)	1			65	SA	119	54
JA(10)	1			40	SA	101	61
JB(11)	2			50	M	160	110
JC(6)	6			52	SA	106	54
JE(6)	5				N	62	
JG(6)	5			~5	N*	52,9	
KA(6)	1			85	SA	151	66
KA(8)	1			70	SA	151	81
IE(6)	5				SA	131,2	
IF(6)	5				SA*	71,4	
IG(6)	5				SA*	68	
tfB(6,6) (0,08; 0,92)	2			59	SA	110	61

Polymère (n)	ref	M _n x10 ⁻³	M _w x10 ⁻³	T _g (°C)	Phase	T _{NI} (°C)	T _{NI} -T _g
mhB(5,2)	2			120	N	150	30
nC(3)	6			80	SA(?)	238	158
oB(2)	7	5,7	14,2	129		139	10
oB(4)	7	2,8	7	119		130	11
oB(6)	7	3,9	9,7	109		125	16
oB(8)	7	3,4	9,7	91		121	30
oB(10)	7	5,2	10,4	81		117	36
oH(12)	8			Tf=167	N	215	48
pH(12)	8			Tf=110	S _B , 192°C, N	258	
qB(2)	2			84	N	113,5	29,5
qB(6)	2			32	N _{re} , 80, SA, 124, N	132	100
qsC(6,2) (0,8; 0,2)	9	31,4		75	M	100	25
qH(3)	2			30	SA	145	115
rC(3)	10			85	N	100	15
rC(5)	10			45	N	72	27
rC(6)	10			40	N	64	24
rC(8)	10			35	N	75	40
rC(11)	10			20	SA	95	75
rC(12)	10			10	SA	80	70
rC'(6)	3		850	47	S	77	30
I	12			185	N	220	35

Tableau I.2.4.b
Coefficients d'ONL quadratique $\chi^{(2)}_{33}$ ou électro-optique r_{33} obtenus avec des PCLs, en précisant dans chaque cas les caractéristiques du chromophore et les conditions de polarisation

Poly mère	réf.	chromophore			polarisation				Mesures ONL	
		β (10 ⁻³⁰ esu, à 1,06 μ m)	λ_{max} (nm)	E_p (KV/ cm)	T_p (°C)	t_p	$\langle P_2 \rangle$	$\chi^{(2)}_{33}$ ou r_{33} (en pm/V, à 1,06 μ m)	évaluation du bénéfice apporté par l'ordre CL	
iC(6) %de i	13	74	370		T_g	2 mn		Mesure du coefficient pyroélectrique v , qui caractérise le degré de polarisation	Etude en fonction du % de mésogènes greffés. Chute de v au dessus du % pour lequel les polymères sont cristaux liquides.	
0					119					
5					114					
10					112					
30					94					
50					83					
70					81					
100					71					
iC(6) %de i	15	74	370	150	$>T_g$			$\chi^{(2)}_{33}$		
25								2	$r = \chi^{(2)}_{33} / \chi^{(2)}_{31} = 3$	
50								2,3	$r = \chi^{(2)}_{33} / \chi^{(2)}_{31} = 3$	
75								2,3	$r = \chi^{(2)}_{33} / \chi^{(2)}_{31} = 3$	
100								3,4	$r = \chi^{(2)}_{33} / \chi^{(2)}_{31} > 10$	
iA (6)	1	74	378 (THF)	coro na	$T_g - 35$ =50			$\chi^{(2)}_{33}(1319nm)$ 8,4	L'augmentation de $\chi^{(2)}_{33}$ par l'ordre cristal liquide est estimé à un facteur 1,5	

iD	4	74	370	100	T _c +5 =95; T _c -10 =80	qqes nm	0,6< $\Delta\epsilon$ <0,95; avec $\Delta\epsilon=n/\lambda^2-n_L^2$	r ₃₃ -r ₁₃ =3,6 à 95°C (iso) r ₃₃ -r ₁₃ =0,2 à 80°C (N)	La réponse en ONL diminue brutalement au passage de la transition de l'état isotrope vers l'état nématique.
jA (6)	1	18	383 (377 THF)	coro na	T _g -25 =50			$\chi^{(2)}_{33}$ (1319nm) 1,1	
j'A (11)	2	18 (1910nm)	383	100	T>T _g	24H		$\chi^{(2)}_{33}$ =2,6	r= $\chi^{(2)}_{33}/\chi^{(2)}_{31}$ =3,3
nC (3)	6			4500 (coro- -na)	T _g +25 =105	20 m n	S=0,26	$\chi^{(2)}_{33}$ =30,6	Pas de différence entre $\chi^{(2)}_{33}$ obtenu après polarisation dans l'état isotrope ou cristal liquide.
oB (10)	14			800	T _c -5 =123	24H			$\chi^{(2)}_{33}$ de oB(10) égal 0,18 fois $\chi^{(2)}_{33}$ de DANS dans PMMA, correction faite du nombre de chromophores.
qB (2)	2	17	292	100	T>T _g	24H		$\chi^{(2)}_{33}$ =0,6	r= $\chi^{(2)}_{33}/\chi^{(2)}_{31}$ =5,65
qB (6)	2	17	292	100	T>T _g	24H		$\chi^{(2)}_{33}$ =1,4	r= $\chi^{(2)}_{33}/\chi^{(2)}_{31}$ =5,4
qH (3)	2	17	292	100	T>T _g	24H		$\chi^{(2)}_{33}$ =1,4	r= $\chi^{(2)}_{33}/\chi^{(2)}_{31}$ =4,2
ibB (0,12; 0,88)	2	74	370	100	T>T _g	24H		$\chi^{(2)}_{33}$ =1,3	r= $\chi^{(2)}_{33}/\chi^{(2)}_{31}$ =3,5
qsC (6,2)	9	17 (q)	292 (q) 470 (s)				homéotrope	$\chi^{(2)}_{33}$ =1,8	r= $\chi^{(2)}_{33}/\chi^{(2)}_{31}$ =4,4 L'augmentation de $\chi^{(2)}_{33}$ par l'ordre cristal liquide est estimé à un facteur 1,2

tfB (6,6)	2	450	420	100	T>T _g	24H		$\chi^{(2)}_{33}=0,1$	$r=\chi^{(2)}_{33}/\chi^{(2)}_{31}=4,15$
mhB (5,2)	2			100	T>T _g	24H		$\chi^{(2)}_{33}=2,5$	$r=\chi^{(2)}_{33}/\chi^{(2)}_{31}=4,8$
bcC (6,6) +2% I	11	450	420	13	T _{g-7} =20	6 H	S=0,3	$\chi^{(2)}_{33}=1,3$	$\chi^{(2)}_{33}$ expérimental est égal au $\chi^{(2)}_{33}$ calculé avec le modèle d'Ising.
I+ 1-5% s	12		470	67	100	15mn	0,5-0,7	$\chi^{(2)}_{33}=1,9$	Lorsque la matrice n'est pas alignée sous champ magnétique avant polarisation, $\chi^{(2)}_{33}$ est 3 fois plus faible (0,6)

the 1990s, the number of people in the world who are poor has increased from 1.2 billion to 1.6 billion.

There are a number of reasons for this. One is that the world population has increased from 5 billion to 6 billion. Another is that the number of people who are poor has increased in many of the world's poorest countries. This is because of a number of factors, including the fact that many of these countries have experienced economic stagnation or decline, and that many of them have high birth rates.

There are a number of things that can be done to help reduce the number of people who are poor. One is to help these countries to grow their economies. This can be done by providing them with technical assistance and by helping them to attract foreign investment. Another is to help these countries to improve their social services, such as education and health care.

There are a number of things that can be done to help these countries to improve their social services. One is to help them to build schools and hospitals. Another is to help them to train teachers and health workers. A third is to help them to provide social services to the poor, such as food and clothing.

There are a number of things that can be done to help these countries to attract foreign investment. One is to help them to improve their infrastructure, such as roads and ports. Another is to help them to provide a stable political and economic environment. A third is to help them to provide a skilled workforce.

There are a number of things that can be done to help these countries to improve their infrastructure. One is to help them to build roads and bridges. Another is to help them to build ports and airports. A third is to help them to build water supply systems and sewage treatment plants.

There are a number of things that can be done to help these countries to provide a stable political and economic environment. One is to help them to establish a democratic government. Another is to help them to establish a legal system.

There are a number of things that can be done to help these countries to provide a skilled workforce. One is to help them to improve their education system. Another is to help them to provide training for the poor.

There are a number of things that can be done to help these countries to provide social services to the poor. One is to help them to provide food and clothing. Another is to help them to provide shelter and health care.

There are a number of things that can be done to help these countries to improve their infrastructure. One is to help them to build roads and bridges. Another is to help them to build ports and airports. A third is to help them to build water supply systems and sewage treatment plants.

There are a number of things that can be done to help these countries to provide a stable political and economic environment. One is to help them to establish a democratic government. Another is to help them to establish a legal system.

There are a number of things that can be done to help these countries to provide a skilled workforce. One is to help them to improve their education system. Another is to help them to provide training for the poor.

I.3 MODELES THEORIQUES

I.3.1 Polarisation sous champ électrique continu

Pour des molécules possédant une hyperpolarisabilité donnée, les coefficients d'ONL non nuls $\chi^{(2)}_{33}$ (proportionnel à $\langle \cos^3\theta \rangle$) et $\chi^{(2)}_{31}$ (proportionnel à $\langle \cos\theta \sin^2\theta \rangle / 2$) dépendent de l'état d'orientation des mésogènes au sein du matériau. Lorsqu'on applique un champ statique, soit dans un milieu non cristal liquide, soit suivant le vecteur directeur d'une phase N ou S_A , la fonction d'orientation $G(\theta)$ ne dépend que de l'angle θ entre le moment dipolaire de la molécule et le champ électrique. Les valeurs moyennes orientationnelles pourront par conséquent être calculées à partir des équations A-1 et A-2 données dans l'Annexe A. L'état d'orientation survenant au cours du processus de polarisation est évalué en fonction de la température de polarisation et du champ continu appliqué. Ce calcul peut être réalisé dans le cas le plus classique qui est l'état isotrope, pour lequel les molécules sont totalement libres de s'orienter dans toutes les directions. Il peut également être formulé de manière à tenir compte des contraintes imposées par la structure du matériau, qui vont favoriser certains états d'orientation par rapport à d'autres. Ces contraintes peuvent résulter de l'ordre cristal liquide plus ou moins important présent dans le milieu (modèles d'Ising, SKS ou MSVP), ou de la restriction des mouvements du chromophore par rapport à la chaîne principale, supposée ou non confinée dans le plan du film (modèles de Robin et de Herminghaus). Les différents modèles que nous allons décrire partent de l'hypothèse que les molécules actives sont énergétiquement indépendantes les unes des autres, les interactions dipolaires ne sont pas prises en compte. Ils ne permettent pas d'évaluer la cinétique d'orientation, mais donnent accès à la valeur atteinte à l'équilibre thermodynamique au bout d'un temps de polarisation suffisamment long. Les résultats expérimentaux ne pourront donc être comparés aux prévisions théoriques qu'après s'être assuré que le temps de polarisation permet effectivement d'accéder à l'équilibre thermodynamique, et avant les pertes d'orientation par relaxation.

I.3.1.1 Modèle isotrope ; modifications du modèle en tenant compte de la restriction du mouvement des chromophores imposée par la chaîne

o *Modèle isotrope*

Lors de l'application d'un champ électrique statique E dans un milieu isotrope, les molécules polaires sont soumises à l'énergie d'interaction dipôle/champ statique $U_E(\theta)$ égale à $-\mu_0 E \cos\theta$, avec μ_0 le moment dipolaire permanent. La fonction de distribution $G(\theta)$ normalisée (équation A-2) est peu modifiée par rapport à celle caractérisant l'état isotrope avant l'application du champ ($1/4\pi$), étant donné que $\mu_0 E$ est généralement petit devant kT dans les conditions expérimentales considérées.

En utilisant l'expression de $U_E(\theta)$, il est possible d'exprimer les valeurs moyennes des fonctions trigonométriques à partir des fonctions de Langevin

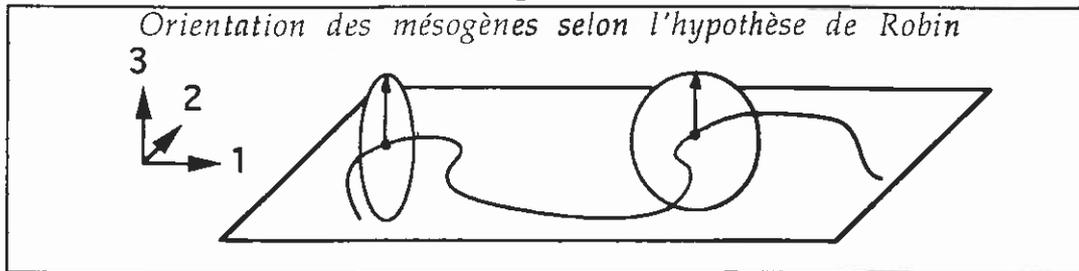
$L_n(u)$ données en Annexe D, avec $u = \mu_0 E/kT$. Dans le cas où $u < 1$, le développement limité en séries de Taylor permet d'accéder à une expression simple en fonction de u des valeurs moyennes cherchées :

$\langle \cos^3\theta \rangle$	$\langle \cos\theta \sin^2\theta \rangle / 2$	$\langle P_2 \rangle = \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle / 2$	$r = \chi^{(2)}_{33} / \chi^{(2)}_{31}$
$L_3(u) \approx u/5$	$(L_1(u) - L_3(u)) / 2 \approx u/15$	$(3L_2(u) - 1) / 2 = u^2/15$	≈ 3

o Hypothèse de Robin (Robin et al, 1991)

Il est possible que l'espaceur flexible soit trop court ou trop rigide pour permettre une décorrélation totale des mouvements de l'unité active et de la chaîne principale, limitant ainsi les degrés de liberté du chromophore. Le cas extrême correspond à la situation pour laquelle la rotation de la molécule ne peut s'effectuer que dans le plan perpendiculaire à l'axe local de la chaîne polymère. Par ailleurs, si les conditions de dépôt ont contraint la chaîne principale à être confinée dans le plan du film, ce qui a été souvent observé lors d'un dépôt à la tournette, les états d'orientation parallèlement à l'axe 3 vont présenter une plus forte densité de probabilité (Fig.I.3.1.a).

Fig.I.3.1.a



Pour tenir compte de ces contraintes, le calcul des valeurs moyennes statistiques ne va plus être réalisé en prenant l'élément d'angle solide $d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta$, mais $d\Omega = 2 d\theta$. Notons qu'une telle contrainte doit se traduire par un certain degré d'ordre dans le film avant l'application du champ. La polarisation induite par le champ électrique sera favorisée suivant l'axe 3. Il en résulte une valeur élevée du $\chi^{(2)}_{33}$ par rapport au cas classique, et un rapport r qui passe de 3 à 6.

Ces calculs ont été effectués pour une situation extrême, mais en réalité, les systèmes moléculaires peuvent correspondre à une situation intermédiaire, le rapport r étant compris entre ces deux valeurs.

$\langle \cos^3\theta \rangle$	$\langle \cos\theta \sin^2\theta \rangle / 2$	$\langle P_2 \rangle = \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle / 2$	$r = \chi^{(2)}_{33} / \chi^{(2)}_{31}$
$\approx 3u/8$	$\approx u/16$	$1/4 + u^2/10$	≈ 6

o Hypothèse de Herminghaus (Herminghaus et al, 1991)

Cette hypothèse dérive directement de la précédente, c'est à dire que l'on considère également que l'espaceur court impose un mouvement de rotation des

molécules actives dans un plan, autour d'un axe de rotation préférentiel perpendiculaire à l'axe du dipôle. Par contre, la chaîne principale n'est plus supposée être confinée dans un plan parallèle au substrat, et les axes de rotation sont répartis de manière isotrope dans le film. Le paramètre d'ordre dans le film est donc nul après dépôt. Les axes de rotation locaux des molécules peuvent être décrits par la fonction de distribution $G'(\beta)=1/2(\sin\beta d\beta)$, où β est l'angle entre le champ de polarisation et l'axe de rotation. Herminghaus considère qu'une molécule active s'oriente d'autant plus aisément que son axe de rotation est proche de la position parallèle au substrat, et introduit un paramètre heuristique v ($0 \leq v \leq 1$) tel que $G'(\beta) = 1/2(\sin^{1/(1-v)} \beta d\beta)$. Cette hypothèse impose une restriction sur les dipôles intervenant dans le processus d'orientation, et le paramètre v tient compte des effets d'une contrainte de torsion. Lorsque $v=0$, tous les dipôles s'orientent, alors que lorsque $v \rightarrow 1$, $1/(1-v) \rightarrow \infty$ et seuls les dipôles dont l'axe de rotation est parallèle au substrat ($\beta=\pi/2$) participent à la polarisation. Le terme de normalisation (au dénominateur dans la fonction de distribution) ne dépend pas de v car le nombre de molécules pris en compte diminue lorsque le paramètre v augmente. Le développement du terme de Boltzmann en séries de Taylor au second ordre permet de donner une expression analytique de r en fonction de v :

$$r = \frac{6(3v - 4)}{(7v - 8)} + \frac{12(3v - 4)(v - 1)^2}{(7v - 8)^2(6v - 7)} u^2 \tag{I.3-1}$$

I.3.1.2 Modèle d'Ising

(Meredith *et al*, 1983)

Il est possible de décrire une phase N ou S_A parfaitement ordonnée comme un milieu pour lequel seuls deux états sont autorisés : $\theta=0$ et $\theta=\pi$. La fonction d'orientation prendra donc la valeur 0 pour toute autre configuration. La valeur moyenne orientationnelle sera la somme de deux termes correspondant aux énergies moléculaires $-\mu_0E$ et μ_0E . En normalisant, on trouve:

$\langle \cos^3\theta \rangle$	$\langle \cos\theta \sin^2\theta \rangle / 2$	$\langle P_2 \rangle = \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle / 2$	$r = \chi_{33}^{(2)} / \chi_{31}^{(2)}$
u	0	1	∞

I.3.1.3 Modèle de Singer, Kuzyk et Sohn (modèle SKS)

(Singer *et al*; 1986, 1987)

Dans un monodomaine cristal liquide, l'ordre qui résulte de l'énergie d'interaction anisotrope entre molécules, $U_m(\theta)$, ne correspond pas à un alignement parfait. On se trouve donc dans une situation intermédiaire entre le modèle isotrope et le modèle d'Ising. Le degré d'ordre peut être décrit, comme on

l'a vu au paragraphe I.2.3.1, par les paramètres d'ordre microscopiques $\langle P_n \rangle$, n étant pair suite à la centrosymétrie du matériau. Les valeurs moyennes $\langle P_n \rangle$ sont obtenus à partir du modèle de Maier et Saupe (Annexe A) avec l'équation A-1, en prenant l'énergie U égale à $U_m(\theta)$ dans le terme exponentiel de $G(\theta)$ (équation A-2).

Lors de l'application d'un champ électrique, l'énergie moléculaire $U(\theta)$ peut être considérée comme la somme de l'énergie d'interaction anisotrope entre molécules, $U_m(\theta)$, et de l'énergie d'interaction entre le champ électrique et le moment dipolaire permanent, $U_E(\theta)$. Les interactions dipôle/dipôle et le moment dipolaire induit sont négligés. L'exponentielle de $-U(\theta)/kT$ intervenant dans $G(\theta)$ est donc le produit de deux exponentielles distinctes, et le terme dépendant de $U_E(\theta)$ peut être développé en séries de Taylor jusqu'au premier ordre. En tenant compte du fait que les fonctions trigonométriques de puissance impaire ne contribuent pas à l'intégrale, l'expression de $G(\theta)$ devient:

$$G(\theta) = \frac{(u \cos(\theta) + 1) \exp\left[-\frac{U_m}{kT}\right]}{\int_0^\pi \exp\left[-\frac{U_m}{kT}\right] 2\pi \sin\theta \, d\theta} \quad \text{I.3-2}$$

Les valeurs moyennes $\langle \cos^3\theta \rangle$ et $\langle \cos\theta \sin^2\theta \rangle/2$ vont donc s'exprimer comme les valeurs moyennes calculées sans champ électrique de $\cos^4\theta$ et $(\cos^2\theta - \cos^4\theta)/2$, respectivement, en supprimant les termes de puissance impaire. Ces expressions peuvent être développées en polynômes de Legendre, faisant apparaître $P_2(\cos\theta)$ et $P_4(\cos\theta)$. L'intégration des expressions finales fait alors intervenir les paramètres d'ordre microscopiques $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ caractéristiques de l'ordre du cristal liquide en l'absence de champ. On obtient :

$\langle \cos^3\theta \rangle$	$\langle \cos\theta \sin^2\theta \rangle/2$	r
$u (1/5 + 4/7\langle P_2 \rangle + 8/35\langle P_4 \rangle) = uA$	$u (1/15 + 1/21\langle P_2 \rangle - 8/70\langle P_4 \rangle) = uB$	A/B

Les paramètres d'ordre microscopiques peuvent être évalués à partir de modèles appropriés (théorie de champ moyen, voir Annexe A; Luckhurst *et al*, 1979), ou déterminés à partir de données expérimentales indépendantes (spectres UV/visible, diffraction des rayons X, diffusion Raman, ...). Soulignons que l'égalité $\langle P_2 \rangle = \langle P_4 \rangle = 0$ redonne bien les valeurs calculées dans le cas isotrope.

I.3.1.4 Modèle de Maier-Saupe étendu par Van der Vorst et Picken (modèle MSVP)

Van der Vorst *et al* (1987, 1989) ; Möhlmann *et al* (1989)

La démarche de Van der Vorst *et al* (1987, 1989) est similaire à celle de Singer, Kuzyk et Sohn, mais ces auteurs prennent en compte dans l'énergie moléculaire un facteur supplémentaire résultant du dipôle induit par le champ électrique. Le terme $U(\theta)$ est la somme des énergies : $U_m(\theta) + U_E(\theta) + U_i(\theta)$.

Par contre, l'évaluation de l'intégrale résultante (équation A-1) n'est pas faite de la même manière que dans le modèle SKS. Alors que dans ce dernier une approximation permet de faire apparaître les valeurs moyennes $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ en l'absence de champ, dans le modèle MSVP l'intégrale est calculée numériquement par ordinateur, sans avoir recours à un développement limité. Les composantes dépendantes de θ des énergies $U_m(\theta)$ et $U_i(\theta)$ doivent donc être explicitées.

L'énergie découlant du moment dipolaire induit est de la forme $(-\alpha_{zz} E^2)/2$. Dans le cas des molécules à une dimension (calamitiques) que l'on étudie, on peut poser : $\alpha_{//} = \alpha_{zz}$; $\alpha_{\perp} = \alpha_{xx} = \alpha_{yy}$; $\Delta\alpha = \alpha_{//} - \alpha_{\perp}$ et $\bar{\alpha} = (\alpha_{//} + 2\alpha_{\perp})/3$. Le terme dépendant de θ dans l'expression de l'énergie s'écrit :

$$U_i(\theta) = -\Delta\alpha E^2 P_2(\cos\theta) / 3 \quad \text{I.3-3}$$

L'énergie moléculaire $U_m(\theta)$ est donnée par le "pseudo-potentiel" tiré du modèle proposé à l'origine par Maier et Saupe (cf. Annexe A) pour décrire l'état cristal liquide nématique en l'absence de champ :

$$U_m(\theta) = -(kT_{NI}/0,22) \langle P_2 \rangle P_2(\cos\theta) \quad \text{I.3-4}$$

La connaissance des caractéristiques propres du matériau ($\mu_0, \Delta\alpha, T_{NI}$), de la température de polarisation et du champ de polarisation E détermine $G(\theta)$ quel que soit θ . Un calcul itératif permet d'accéder au paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ à l'équilibre thermodynamique. Cette valeur est utilisée dans l'expression de $U(\theta)$, pour calculer les autres moyennes orientationnelles. Les valeurs de $\langle \cos^3\theta \rangle$ et $\langle \cos\theta \sin^2\theta \rangle/2$ ainsi calculées par Van der Vorst et divisées respectivement par les valeurs $u/5$ et $u/15$ obtenues dans le cas isotrope, sont données dans la Fig.I.3.1.b en fonction de $\langle P_2 \rangle$. Pour différents ensembles de paramètres $\mu_0, \Delta\alpha, T_{NI}, T_p$ et E , le modèle MSVP permet de prévoir, pour un cristal liquide donné l'ordre présent dans le matériau, la valeur du $\chi_{33}^{(2)}$ et l'amélioration apportée par l'anisotropie du matériau. La température de clarification T_{NI} intervenant dans le modèle MSVP est définie en l'absence de champ. Van der Vorst et Picken ont montré que la température de transition effective sous champ est supérieure à T_{NI} et augmente avec l'intensité du champ E (Fig.I.3.1.c). Le modèle s'applique

également si la température de clarification T_{NI} est inférieure à la température de transition vitreuse.

Fig.I.3.1.b

Corrélation entre ordre axial et ordre polaire suivant le modèle MSVP

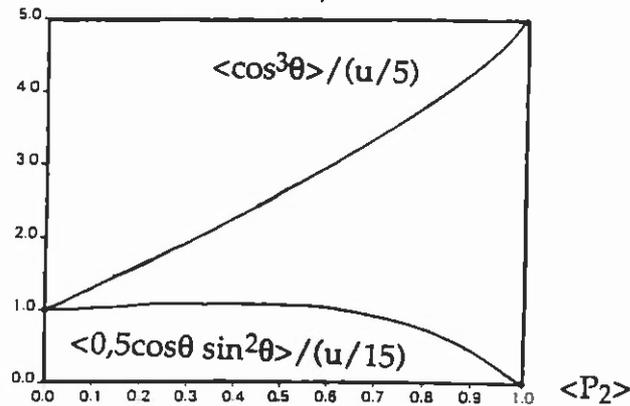
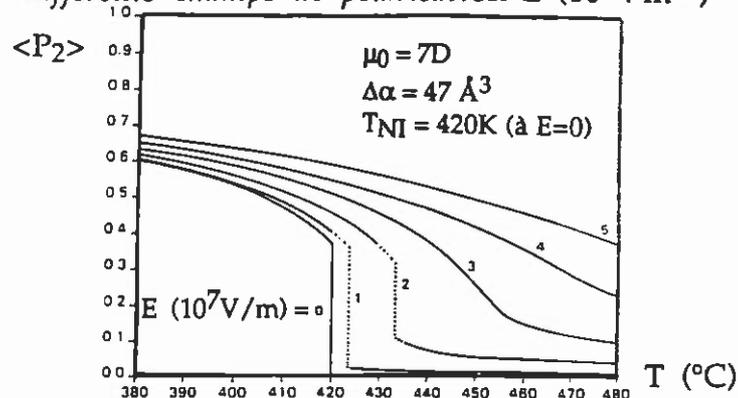


Fig.I.3.1.c

$\langle P_2 \rangle$ en fonction de la température calculé avec le modèle MSVP pour différents champs de polarisation E (10^7V m^{-1})



L'étude du modèle MSVP a été menée en comparaison avec celle du modèle SKS. Les deux modèles conduisent aux mêmes valeurs de $\langle \cos^3 \theta \rangle$ jusqu'à une valeur limite du paramètre $u = \mu_0 E / kT$. Lorsque u devient trop élevé, le développement limité effectué dans le modèle SKS n'est plus valable, et l'écart entre les deux modèles s'amplifie avec l'intensification du champ.

1.3.2 Effets électrooptiques induits par effet piézoélectrique dans un milieu anisotrope

L'effet piézoélectrique est une conséquence de la structure en électret du polymère polarisé. L'application du champ statique se traduisant par une déformation du film, on parle de piézoélectricité inverse. La déformation u est décrite par les tenseurs piézoélectriques d^P et complaisance élastique s du polymère en fonction du champ électrique E_0 et de la contrainte σ ((Meyrueix *et al*, 1993, 1994) :

$$u_i = (d^P)_{ij} (E_0)_j + s_{ij} \sigma_j \quad \text{I.3-5}$$

s_{ij} est réduit ici à un tenseur d'ordre deux car le champ de contrainte est un vecteur. Si le film est considéré comme élastiquement isotrope, les coefficients élastiques s'écrivent directement en fonction du module d'Young Y et du coefficient de Poisson ν : $s_{ii}=1/Y$ et $s_{ij}=-\nu/Y$. Si le matériau est élastiquement anisotrope, ceci n'est plus valable et il faut prendre en compte 4 coefficients indépendants. Pour un cristal liquide dont l'axe optique est parallèle à l'axe 3, ces coefficients sont s_{33} , s_{12} , $s_{11} = s_{22}$, et $s_{13} = s_{23}$. Le champ électrique étant appliqué suivant 3 et le film étant ancré à la surface du substrat ($u_1=u_2=0$) on obtient avec la relation I.3-5 : $\sigma_1=\sigma_2$ (composantes latérales de la contrainte) et $\sigma_3=0$. Pour une épaisseur du film égale à e on a :

$$\Delta e/e = u_3 = d^P E_0 \quad \text{I.3-6}$$

$$\text{avec} \quad d^P = d^P_{33} - 2 d^P_{31} \cdot s_{13} / (s_{11} + s_{12}) \quad \text{I.3-7}$$

Pour comprendre comment intervient l'effet piézoélectrique au niveau moléculaire, il suffit de considérer la polarisation P . Celle-ci est proportionnelle à la densité volumique en chromophores $N=n/V$, et donc inversement proportionnelle au volume :

$$P = (n/V) f(0) \mu_0 \langle \cos\theta \rangle \quad \text{I.3-8}$$

où $f(0)$ est le facteur de champ local statique. Une variation d'épaisseur, donc du volume, modifie la polarisation. Le facteur de champ local est également affecté par l'intermédiaire de la constante diélectrique, mais cet effet est négligeable, de même que la variation de $\langle \cos\theta \rangle$ avec $\Delta e/e$ (Meyrueix *et al*, 1993). Les coefficients piézoélectriques dépendent de la polarisation par les relations thermodynamiques classiques :

$$d^P_{i3} = (\partial P / \partial \sigma_i)_{V,T} \quad \text{I.3-9}$$

Le calcul de d^P montre qu'il est directement proportionnel à P , donc à $\langle \cos\theta \rangle$. Pour un milieu anisotrope de symétrie ∞ mm on obtient:

$$d^P = P \{ 4 s_{13}^2 / (s_{11} + s_{12}) - s_{33} \} \quad \text{I.3-10}$$

Finalement, lors de l'application d'un champ statique, les variations des composantes principales du tenseur diélectrique sont:

$$\Delta \epsilon_1 = \Delta \epsilon_2 = 2 n_0 \Delta n_0 = a_{13} \cdot d^P \cdot E_0 \quad \text{I.3-11}$$

$$\Delta \epsilon_3 = 2 n_e \Delta n_e = a_{33} \cdot d^P \cdot E_0 \quad \text{I.3-12}$$

a_{13} et a_{33} sont les deux seuls coefficients élasto-optiques non-nuls. Lorsque le matériau est peu anisotrope, $a_{13}=a_{33}= -(\epsilon-1)(\epsilon+2)/3$. Dans le cas d'un matériau cristal liquide, donc fortement anisotrope, a_{13} et a_{33} sont distincts.

PARTIE II

Caractérisation
et polarisation des matériaux étudiés

II.1 LES POLYMERES CRISTAUX LIQUIDES EN PEIGNE ETUDIES

II.1.1 Présentation des matériaux utilisés

II.1.1.1 Choix des polymères

o Le groupement actif

Nous avons étudié des PCLs en peigne pour lesquels les groupements latéraux possèdent à la fois un caractère mésogène et une hyperpolarisabilité non négligeable. Le motif qui a été greffé est le même pour tous les polymères. Il s'agit de l'oxy-4-4'-cyanobiphényl (OCB), dont la formule chimique est donnée ci-dessous (Fig.II.1.1.a) :

Fig.II.1.1.a



Ce groupement présente l'intérêt d'avoir été déjà étudié à plusieurs reprises pour ses caractéristiques purement mésogéniques, puisqu'il est couramment utilisé dans le domaine des cristaux liquides conventionnels (cf Handbook of liquid crystals, Kelker *et al.*, 1980).

Il possède un groupement terminal cyano qui lui confère une anisotropie diélectrique positive. L'hyperpolarisabilité statique β_0 qui le caractérise (environ $11 \cdot 10^{-30}$ esu) est 10 à 15 fois moins élevée que celle des molécules organiques les plus efficaces. Cependant, son maximum d'absorption situé dans l'UV en fait un bon candidat pour la GSH et la réalisation de lasers "bleus" (cf chap.I.1.1.5). Il peut être intéressant d'améliorer, par le caractère "cristal liquide", les performances d'un matériau composé de telles molécules de β peu élevé.

Soulignons par ailleurs que l'absence de fonction éthylénique $-C=C-$ dans ce motif mésogène supprime les problèmes de photoréticulation non contrôlée.

o Le caractère cristal liquide

Afin de pouvoir mettre en évidence une éventuelle amélioration des propriétés apportées par le caractère cristal liquide, nous avons étudié en parallèle des polymères cristaux liquides et des polymères isotropes de formules chimiques semblables. Pour pouvoir effectuer une comparaison rigoureuse, il nous a semblé intéressant de rechercher des polymères portant tous le même groupement chromophore, de manière à ce que les différences de réponse en GSH soient uniquement liées aux caractéristiques macroscopiques du matériau : paramètre d'ordre, densité volumique en chromophores, indice optique. Ces deux derniers paramètres étant mesurables, comme nous le verrons par la suite, le bénéfice apporté par le caractère cristal liquide pourrait être ainsi directement quantifiable.

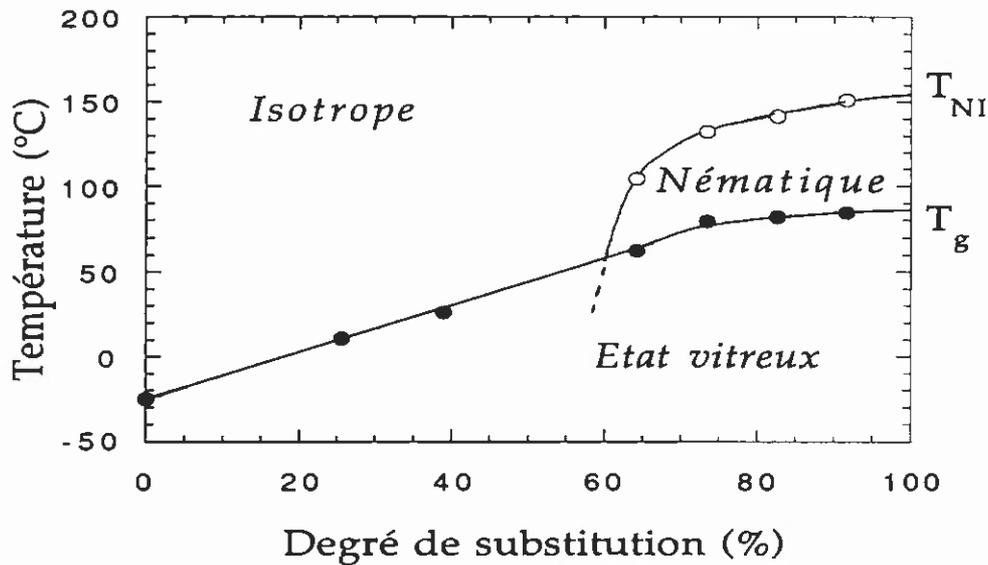
Nous avons choisi d'étudier deux familles distinctes de polymères, au sein desquelles la présence d'une phase cristal liquide nématique est liée, soit à la proportion de mésogènes greffés sur la chaîne principale, soit à la structure de la chaîne principale.

Caractère cristal liquide dépendant du pourcentage de mésogènes greffés

Une étude a été réalisée en 1991 (Piercourt *et al.*) sur la préparation de copolymères par modification chimique de la polyépichlorohydrine atactique par le sel de sodium du 4,4'-hydroxycyanobiphényl. Une série de copolymères, présentant différents degrés de substitution, a été obtenue. L'évolution des températures de transition vitreuse T_g et de transition nématique/isotrope T_{NI} en fonction du degré de substitution (Fig.II.1.1.b) a montré qu'il existait une valeur critique d'environ 60% au dessus de laquelle les polymères présentaient une phase nématique.

Fig.II.1.1.b

Diagramme de phase de copolyéthers greffés par du 4,4'-oxycyanobiphényl, en fonction du degré de substitution



Pour les copolymères dont le degré de substitution est suffisamment proche de 60%, on peut émettre l'hypothèse qu'il existe une température thermodynamique de transition nématique/isotrope virtuelle, c'est à dire inférieure à la température de transition vitreuse. Par refroidissement à partir de l'état isotrope la transformation isotrope/nématique est empêchée par la transition vitreuse, les mouvements des segments de chaînes pouvant permettre cette réorganisation se trouvant figés. On peut donc imaginer que si un tel polymère était laissé un temps infiniment long à la température de transition "virtuelle", il se développerait une phase cristal liquide. Quoiqu'il en soit, ces polymères apparaissent comme isotropes au repos, mais nous verrons par la suite que ces températures de transition virtuelle ne jouent pas un rôle anodin dans le processus de polarisation.

La réalisation de films polarisés efficaces en GSH nécessite de travailler avec des copolymères ayant une température de transition vitreuse suffisamment élevée par rapport à la température ambiante, afin de pouvoir figer le mieux possible l'orientation obtenue après polarisation. La figure Fig.II.1.1.b montre clairement qu'il n'est pas envisageable de préparer des copolymères ayant une proportion en mésogènes très inférieure à 60%.

Caractère cristal liquide dépendant de la structure chimique de la chaîne principale

Comme nous l'avons vu au paragraphe I.2.1, une chaîne macromoléculaire rigide peut empêcher l'organisation des groupements mésogènes en une structure cristal liquide. Ceci est d'autant plus vrai que les espaceurs reliant les groupements mésogènes à la chaîne principale sont courts. On pourra donc avoir un polyacrylate présentant une ou plusieurs mésophases, alors que le polyméthacrylate correspondant, différant uniquement par la présence du substituant méthyl dans la chaîne, sera isotrope. Nous avons sélectionné deux polymères qui répondent à cette situation, chacun portant le groupement mésogène décrit plus haut, relié au groupement acrylate ou méthacrylate par un espaceur aliphatique constitué de trois unités méthyléniques.

o Chaîne principale, longueur d'espaceur: le compromis T_g/T_{NI}

Les chaînes principales des polymères étudiés sont, par ordre de rigidité croissante : la chaîne polyéther, la chaîne polyacrylate et enfin la chaîne polyméthacrylate. On a vu dans l'étude bibliographique que l'allongement de l'espaceur conduit à une stabilité accrue de la mésophase, mais à une baisse rapide de T_g . Nous avons cherché un compromis entre ces deux effets.

La flexibilité de la chaîne polyépichlorohydrine, qui se manifeste par les possibilités de rotation autour des liaisons -C-O-, est suffisante pour que les groupements cyanobiphényle puissent adopter un ordre de type cristal liquide, même s'ils sont reliés à la chaîne principale par un espaceur très court. Nous avons donc choisi de fixer le groupement mésogène par réaction directe du sel de sodium du 4,4'-cyanoxybiphényle sur les groupements -CH₂Cl. Dans ces conditions, on peut considérer que les groupements mésogènes sont attachés de façon covalente à la chaîne principale par l'intermédiaire d'une unité -CH₂-. La proximité des groupements mésogènes encombrants se traduit par une gêne des mouvements de la chaîne principale. Plus le taux de substitution est important, plus la transition vitreuse est élevée. Nous avons utilisé deux polyéthers, l'un cristal liquide, l'autre isotrope, caractérisés par des taux de substitution de 80 et 55% et des températures de transition vitreuse de 79,5 et 56°C, respectivement.

Le choix des polyacrylates et polyméthacrylates disponibles dans le commerce étant restreint, nous avons sélectionné deux polymères dans lesquels le groupement espaceur est constitué de trois unités -CH₂-. La flexibilité introduite par cet espaceur est insuffisante pour que les groupements mésogènes puissent s'organiser et conduire à une phase cristal liquide dans le cas du

polyméthacrylate. Celui-ci est isotrope et présente une température de transition vitreuse relativement élevée : 97°C. En revanche, le polyacrylate est nématique sur environ 38°C, mais sa température de transition vitreuse est un peu faible : 51,5°C.

Il faut garder en mémoire que la notion d'espaceur permettant de décorrélérer mouvements de chaîne et mouvements des greffons est quelque peu simpliste, et la chaîne contribue certainement localement ou dans son ensemble à la dynamique d'orientation et de relaxation des mésogènes.

II.1.1.2 Formules chimiques

Polymères cristaux liquides	Polymères isotropes
Polyethers	
<p style="text-align: center;">A</p> $\left[\text{O}-\underset{\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}}{\text{CH}}-\text{CH}_2 \right]_x - \left[\text{O}-\overset{\text{CH}_2\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CH}_2 \right]_{1-x}$ <p style="text-align: center;">x = 0,80</p> <p style="text-align: center;">Tg = 79,5°C</p>	<p style="text-align: center;">B</p> $\left[\text{O}-\underset{\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}}{\text{CH}}-\text{CH}_2 \right]_x - \left[\text{O}-\overset{\text{CH}_2\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CH}_2 \right]_{1-x}$ <p style="text-align: center;">x = 0,55</p> <p style="text-align: center;">Tg = 56°C</p>
<p style="text-align: center;">Polyacrylate</p> <p style="text-align: center;">C</p> $\left[\text{CH}_2-\underset{\text{O}=\text{C}-\text{O}(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}}{\text{CH}} \right]$ <p style="text-align: center;">Tg = 51,5°C</p>	<p style="text-align: center;">Polyméthacrylate</p> <p style="text-align: center;">D</p> $\left[\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\underset{\text{O}=\text{C}-\text{O}(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}}{\text{C}} \right]$ <p style="text-align: center;">Tg = 97°C</p>

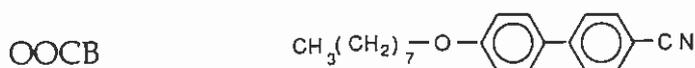
II.1.2 Caractérisation des chromophores (Gonin *et al.*, 1994)

L'évaluation de l'amélioration de $\chi^{(2)}$ apportée par l'ordre cristal liquide peut être réalisée sur le plan expérimental ou par comparaison avec les valeurs théoriques. Dans ce derniers cas, il faut être capable de sortir de la valeur expérimentale de $\chi^{(2)}$ le bénéfice apporté par le facteur d'ordre $\langle a_{ij}a_{jj}a_{kk} \rangle = \langle \cos^3\theta \rangle$ (voir équation I.1-28). Il est par suite nécessaire de connaître la densité de chromophores dans le film, le facteur de champ local et l'hyperpolarisabilité de la molécule β_z . Le calcul de ce facteur d'ordre, qui peut être effectué en parallèle fait intervenir le moment dipolaire statique μ_{00} (voir les modèles théoriques d'orientation).

Au niveau moléculaire, il faut donc mesurer μ_{00} et β_z . L'hyperpolarisabilité est obtenue à partir de mesures de caractère non-linéaire, faisant intervenir dans l'exploitation des données des grandeurs linéaires comme le moment dipolaire permanent statique, le moment dipolaire au premier état excité μ_{11} et le moment de transition entre l'état fondamental et l'état excité μ_{01} .

Ces quantités, β_z , μ_{00} , μ_{11} et μ_{01} sont accessibles par l'expérience, plus ou moins directement. Etant donné que ce sont des grandeurs caractéristiques du motif actif, les mesures ont été réalisées en solution sur un composé modèle de l'entité mésogène active présente dans les polymères étudiés, le 4-4' octyloxycyanobiphényl OOCB (Fig.II.1.2.a) disponible commercialement (TCI). Le solvant choisi doit être le même pour les différentes déterminations. Nous avons opté pour le dioxane, qui présente l'intérêt d'être composé de molécules de moment dipolaire global nul, mais dont le moment dipolaire local permet de solubiliser plus facilement les molécules du soluté. Le dioxane 1,4 utilisé est anhydre (moins de 0,02% d'eau), et le composé OOCB a été séché à 45°C sous vide avant la préparation des solutions.

Fig.II.1.2.a



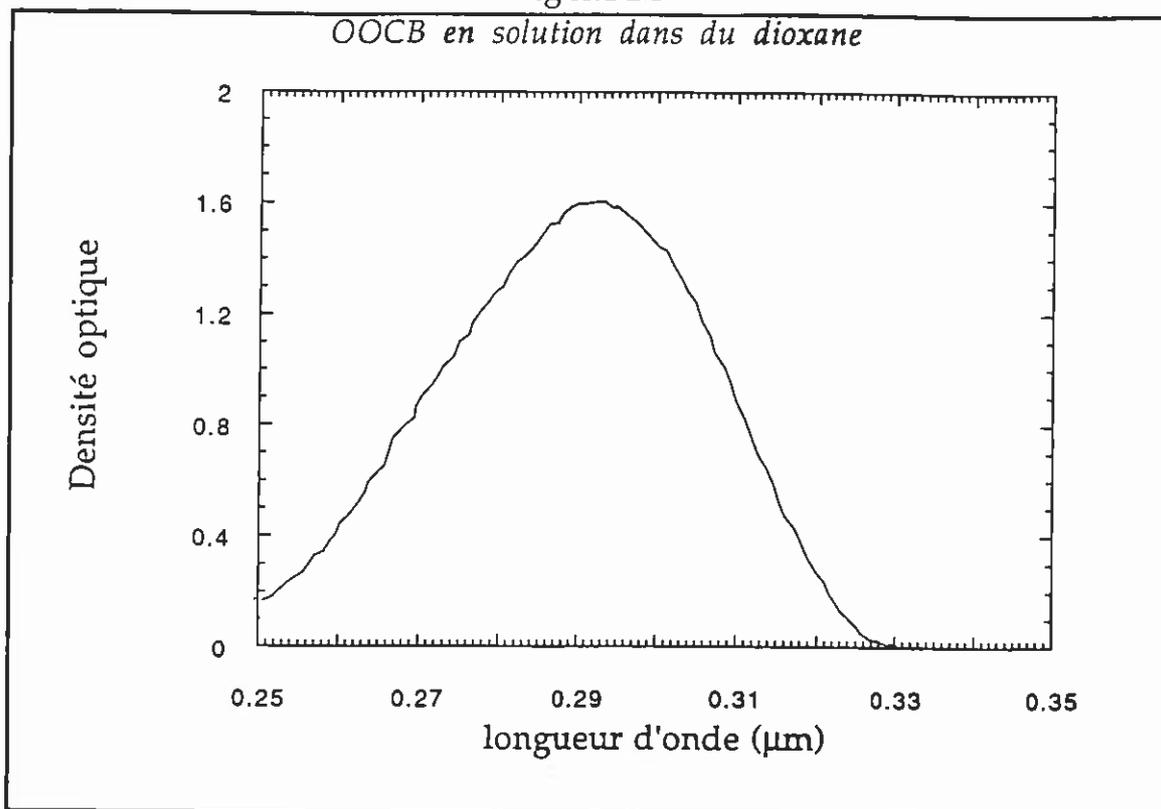
<h3>II.1.2.1 Détermination des grandeurs linéaires</h3>

o Détermination du moment de transition μ_{01} à partir des données spectroscopiques

Des trois grandeurs caractéristiques linéaires, le moment de transition est le plus simple à obtenir. Dans le cas du groupement $-O\phi\phi CN$, l'axe de transfert de charge et le moment de transition sont confondus. Lorsque les molécules sont en solution, les moments de transition sont répartis de façon isotrope. L'intensité de la transition électronique entre l'état fondamental et le premier état excité est

caractérisée par la bande d'absorption UV-visible à 0,292 μm du spectre d'absorption donné dans la Fig.II.1.2.b.

Fig.II.1.2.b



Le coefficient d'extinction molaire ϵ^s ($\text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^2$) est obtenu en divisant la densité optique par la concentration molaire et l'épaisseur de la cellule de mesure. Le moment de transition μ_{01} , qui rend compte de toutes les transitions intervenant dans la bande d'absorption, est relié à l'intégrale (Liptay, 1969 ; Paley et al., 1989):

$$\int_{\text{Bande UV-vis.}} \frac{\epsilon^s(\nu)}{\nu} d\nu = \frac{8\pi^3 N_A}{3 h c \ln(10)} \mu_{01}^2 \quad \text{II.1-1}$$

où ν est le nombre d'onde. La variation $\Delta\nu/\nu$ étant très faible le long de la bande d'absorption, le nombre d'onde peut être approximé par le nombre d'onde du maximum d'absorption ν_{max} , et sorti de l'intégrale en tant que constante. On obtient donc directement le moment de transition à partir du calcul de l'aire $\epsilon^s=f(\nu)$.

On trouve pour le composé OOCB dans le dioxane 1,4: $\mu_{01} = 4,56 \text{ D}$

o Mesure de la variation de moment dipolaire $\Delta\mu = \mu_{11} - \mu_{00}$ entre l'état fondamental et l'état excité

La méthode expérimentale la plus simple à mettre en oeuvre pour déterminer la variation de moment dipolaire est le solvatochromisme, qui met en jeu le déplacement du maximum d'absorption de la molécule en fonction des caractéristiques du solvant. On verra cependant par la suite que l'exploitation des résultats est très délicate, notamment en ce qui concerne le choix des solvants à considérer. Nous comparerons au paragraphe II.1.2.2 les résultats obtenus aux valeurs théoriques données par le modèle à deux niveaux du troisième ordre.

Le solvatochromisme est fondé sur le même principe que le facteur de champ local défini précédemment. Le moment dipolaire d'une molécule dans un solvant va polariser les molécules de solvant qui l'entourent, générant ainsi un champ électrique qui va modifier les niveaux d'énergie de la molécule (Bakhshiev *et al.*, 1969 ; Paley *et al.*, 1989). Le solvant est traité comme un milieu continu homogène de constante diélectrique ϵ et d'indice n , la cavité dans laquelle se trouve la molécule est supposée sphérique et de rayon a , et le dipôle est supposé ponctuel (Onsager, 1936). Différents modèles permettent de calculer, par la théorie des perturbations du second ordre, l'énergie d'interaction (molécule de soluté)/(solvant) dans l'état fondamental et l'état excité. Une formule simplifiée proposée par McRae (McRae, 1957) donne accès à la variation de la fréquence au maximum d'absorption ν_{\max} d'une molécule en solution dans un solvant polaire par rapport au ν_{\max} à l'état gazeux, en considérant en première approximation que la polarisabilité est identique à l'état fondamental et à l'état excité :

$$\left(\nu_{\max}\right)^s - \left(\nu_{\max}\right)^{gaz} = K \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} + L \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) + \text{interactions spécifiques} \quad \text{II.1-2}$$

où K est une constante, et $L = \frac{2}{3} \frac{\mu_{00}}{cha} \Delta\mu$ II.1-3

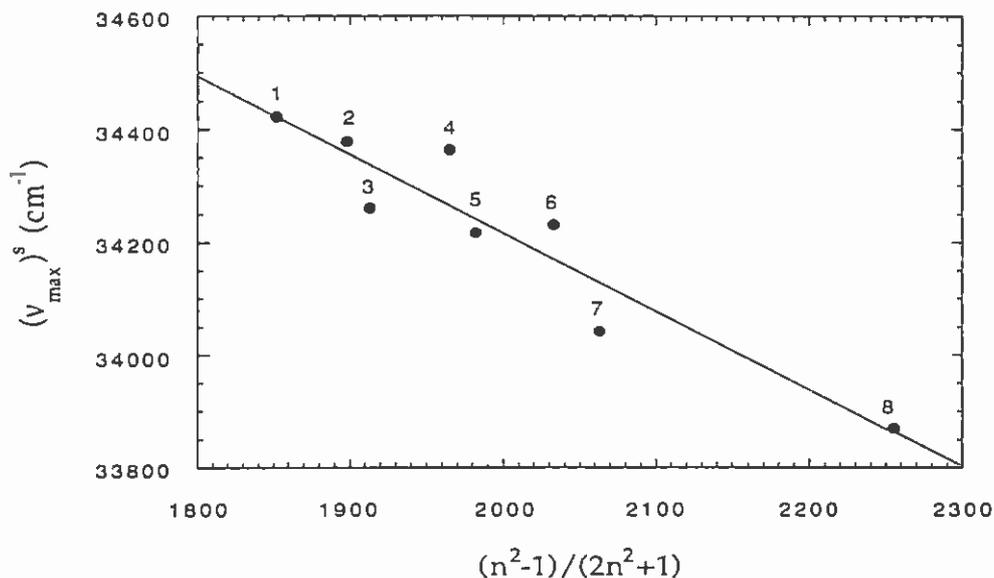
Paley *et al.* (1989) proposent de prendre le rayon de la cavité sphérique égal à 0,7 fois la longueur de la molécule, estimation qui lui a permis d'obtenir un bon accord avec les valeurs du moment dipolaire à l'état excité données dans la littérature. Pour le groupement mésogène étudié, la longueur du groupement actif est d'environ 11,5 Å, ce qui conduit pour le rayon de la cavité sphérique à 8,0 Å.

Deux séries de mesures doivent être réalisées dans des solvants de constante diélectrique et d'indice connus : une première série pour déterminer K , dans des solvants non polaires pour lesquels le deuxième terme de l'équation II.1-2 s'annule ($n^2 = \epsilon$), puis une deuxième dans des solvants polaires donnant accès à L , et par suite à $\Delta\mu$. Plusieurs solvants doivent être considérés dans chaque série, afin d'éliminer les solvants donnant lieu à des interactions spécifiques avec le soluté.

La constante K a été déterminée sans ambiguïté, à partir de la variation de $(n^2-1)/(2n^2+1)$ pour les solvants non polaires dont la liste est donnée dans la Fig.II.1.2.c.

Fig.II.1.2.c

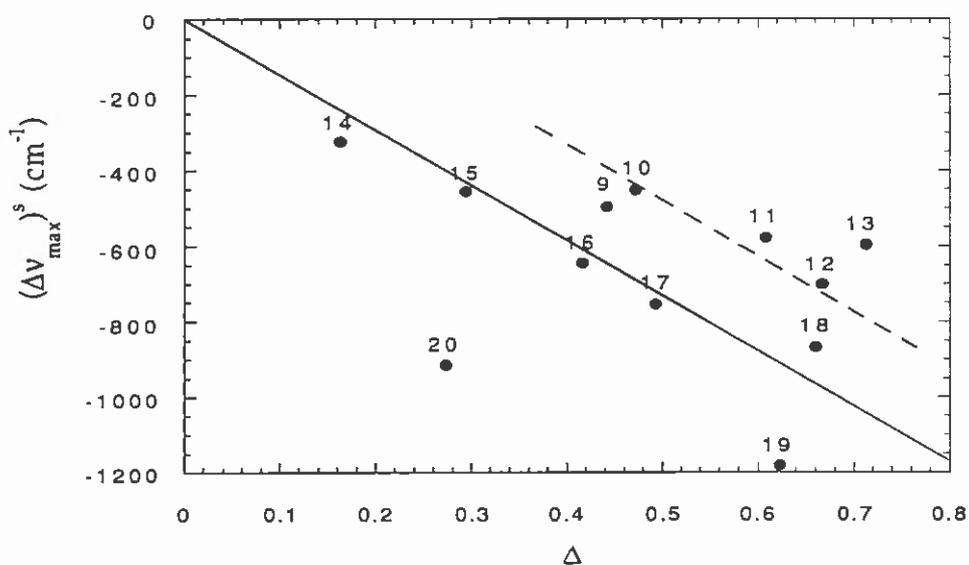
Variation du maximum d'absorption pour OOCB en solution dans des solvants apolaires



Solvants : 1 : n-pentane ; 2 : hexane ; 3 : heptane ; 4 : triméthylpentane ; 5 : decane ; 6 : cyclohexane ; 7 : toluène ; 8 : éthyl-cyclohexane.

Fig.II.1.2.d

Variation du maximum d'absorption pour OOCB en solution dans des solvants polaires



Solvants: 9 : THF ; 10 : dichlorométhane ; 11 : butanol-1 ; 12 : éthanol ; 13 : acétonitrile ; 14 : trichloroéthylène ; 15 : chloroforme ; 16 : tétrachloroéthane ; 17 : dichloroéthane ; 18 : diméthylacétamide ; 19 : bromobenzène ; 20 : propanol-2.

Les mesures effectuées avec les solvants polaires n'ont pas permis une exploitation aussi directe, des interactions spécifiques soluté/solvant intervenant (Fig. II.1.2.d).

Ainsi, nous avons mis en évidence l'existence d'interactions pour les solvants fortement chlorés suivants : trichloroéthylène, chloroforme, tétrachloroéthane et dichloroéthane pour lesquels les résultats sont répartis sur une droite parallèle à celle obtenue avec les solvants présumés sans interaction qui passe par l'origine. Il est d'ailleurs reconnu (Lety, 1974) que les chloroalcane peuvent avoir des interactions notables avec les noyaux benzéniques. Le diméthylacétamide semble agir avec le soluté de manière comparable à ces solvants chlorés, puisqu'il se situe sur la même droite. Nous pouvons éliminer également deux autres solvants, le bromobenzène et le propanol-2. Nous avons donc calculé la pente L à partir des mesures spectroscopiques effectuées dans le THF, le dichlorométhane, le butanol-1, l'éthanol et l'acétonitrile.

On trouve pour le composé OOCB : $\Delta\mu = \mu_{11} - \mu_{00} = 10,4 \text{ D} \pm 0,7$

o Mesure du moment dipolaire, comparaison des différentes méthodes de calcul

Le moment dipolaire peut être déduit de la variation de l'indice optique et de la constante diélectrique en fonction de la concentration en soluté dans un solvant (ici un solvant apolaire, le dioxane). L'approche théorique repose sur les mêmes fondements que précédemment. Nous allons tout d'abord en donner une description mathématique afin de pouvoir mettre en évidence les similitudes et les différences entre les deux méthodes de calcul possibles : celle très largement utilisée de Guggenheim (G) (Guggenheim, 1949), et celle beaucoup plus précise de l'Extrapolation à Dilution Infinie (EDI) proposée par Singer et Garito (Singer *et al.*, 1981). Nous comparerons ensuite les résultats obtenus suivant ces deux méthodes en utilisant deux formalismes de champ local, celui de Debye et celui d'Onsager qui doivent correspondre dans le cas d'un solvant non polaire. Nous verrons également que l'on peut dériver de ces deux méthodes une description toute à la fois plus simple que l'EDI et plus précise que G.

Les deux approches, G et EDI, dérivent de la formulation de la polarisation dans un champ statique, et de la polarisabilité linéaire d'un solvant pur :

$$P = V \frac{(\epsilon - 1)}{4\pi} = V \left(N \alpha^0 f^0 + \frac{N \mu^2 f^{**}}{3 K T} \right) \quad \text{II.1-4}$$

$$\frac{(n^2 - 1)}{4\pi} = N \alpha^c f^\omega \quad \text{II.1-5}$$

où V est le volume, N le nombre de molécules, f^0 et f^{**} les facteurs de champ locaux statiques pour un champ électrique continu et f^ω le facteur de champ local

à la fréquence optique. f^0 , f^* et f^ω peuvent être obtenus par différents modèles (Onsager, Lorenz-Lorentz, cf paragraphe I.1.1.3). α^0 est la polarisabilité statique qui rend compte à la fois des effets électroniques α^e et d'une contribution de la polarisabilité atomique (ou de distortion) α^a négligeable devant α^e : $\alpha^0 = \alpha^e + \alpha^a \approx \alpha^e$.

Si maintenant on considère une solution, qui est un mélange de deux types de molécules constituant le soluté et le solvant, les équations II.1-4 et II.1-5 devront s'écrire comme la somme des deux contributions. A ce niveau on peut effectuer une première distinction entre les méthodes G et EDI. Guggenheim fait l'hypothèse que chaque contribution est proportionnelle à la fraction molaire de l'espèce, mais que le volume molaire moyen reste constant quelle que soit la concentration en soluté. La méthode EDI décrit la solution de façon plus exacte en sommant les termes correspondant à chacune des contributions qui sont proportionnels au nombre de molécules de soluté et de solvant, respectivement.

Méthode de l'Extrapolation à Dilution Infinie

Pour un soluté polaire en solution dans un solvant non polaire, les équations II.1-4 et II.1-5 deviennent :

$$\frac{v(\epsilon - 1)}{4\pi} = \frac{(1 - w) N_A}{M_s} \alpha_s^0 f_s^0 + \frac{w N_A}{M_p} \left(\alpha_p^0 f_p^0 + \frac{\mu^2}{3 k T} f_p^* \right) \quad \text{II.1-6}$$

$$\frac{n^2 - 1}{4\pi} = \frac{(1 - w) N_A}{M_s} \alpha_s^e f_s^\omega + \frac{w N_A}{M_p} (\alpha_p^e f_p^\omega) \quad \text{II.1-7}$$

où s et p désignent le solvant et le soluté, respectivement. w est la fraction en poids de soluté : $m_p / (m_s + m_p)$, M_s et M_p sont les masses molaires et v est le volume spécifique : $V / (\text{masse totale})$.

Les équations II.1-6 et II.1-7 sont dérivées par rapport à la fraction en poids w, en remplaçant les facteurs de champ locaux par leurs expressions dans le formalisme choisi (la formulation d'Onsager étant la plus exacte). Il est alors possible d'extrapoler à concentration infinie pour calculer le moment dipolaire du soluté. Les expressions obtenues étant assez lourdes, elles sont données dans l'Annexe D, suivant le formalisme choisi pour exprimer le champ local (équations D-2 et D-3 pour la formulation d'Onsager, et D-4 et D-5 pour la formulation de Debye).

Méthode de Guggenheim

On introduit ici la concentration molaire x, les volumes partiels du solvant (v_s) et du soluté (v_p) et le volume molaire moyen $v_m = (1-x)v_s + xv_p$. Dans le formalisme de Debye pour le facteur de champ local, on obtient :

$$\frac{(\varepsilon - 1)}{(\varepsilon + 2)} v_m = \frac{(\varepsilon_0 - 1)}{(\varepsilon_0 + 2)} v_s (1 - x) + \frac{N_A 4\pi}{3} \left(\alpha_p^0 + \frac{\mu^2}{3 k T} \right) x \quad \text{II.1-8}$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} v_m = \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} v_s (1 - x) + \frac{N_A 4\pi}{3} (\alpha_p^c x) \quad \text{II.1-9}$$

où n_0 et ε_0 sont l'indice et la constante diélectrique à concentration nulle en soluté. Pour le calcul de μ on ne dérive pas ces équations, mais on fait appel à une simple mise en forme linéaire en fonction de la concentration molaire (x/v_m) ou en poids ($w = xM_p v/v_m$), dont la pente donne accès au moment dipolaire. Pour ce faire, on définit une quantité fictive, α' , à partir de données mesurables expérimentalement. La relation

$$\alpha' = \frac{3}{4\pi N_A} \left[\frac{(\varepsilon_0 - 1)}{(\varepsilon_0 + 2)} - \frac{(n_0^2 - 1)}{(n_0^2 + 2)} \right] v_p \quad \text{II.1-10}$$

est introduite, et l'on obtient :

$$\Delta = \left[\frac{(\varepsilon - 1)}{(\varepsilon + 2)} - \frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} \right] = \left[\frac{(\varepsilon_0 - 1)}{(\varepsilon_0 + 2)} - \frac{(n_0^2 - 1)}{(n_0^2 + 2)} \right] + \frac{4\pi N_A}{3} \left(-\alpha' + \frac{\mu^2}{3 k T} \right) \frac{x}{v_m} \quad \text{II.1-11}$$

La quantité α' est généralement négligée, et la forme bien connue apparaît, valable uniquement pour les solvants non polaires :

$$\Delta = \left[\frac{(\varepsilon - 1)}{(\varepsilon + 2)} - \frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} \right] = \left(\frac{4\pi N_A}{9 M_p v k T} \mu^2 \right) w + \text{constante} \quad \text{II.1-12}$$

Comparaison des deux approches

Le calcul direct de Δ à partir des résultats expérimentaux obtenus à une concentration donnée peut être entaché d'erreurs non négligeables puisqu'il revient à soustraire deux termes $(\varepsilon-1)/(\varepsilon+1)$ et $(n^2-1)/(n^2+1)$ qui sont du même ordre de grandeur. Il est donc plus précis d'introduire la différence des dérivés, comme dans la méthode EDI, que de considérer la dérivé de la différence (pente de la droite Δ) comme dans la méthode G. Cependant, les équations auxquelles on aboutit avec l'approche EDI sont longues et difficiles à manier. On peut toutefois proposer une nouvelle expression beaucoup plus simple en dérivant l'équation II.1-12 :

$$\frac{4\pi N_A}{9 M_p v k T} \mu^2 = \left[\frac{3}{(\varepsilon + 2)^2} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial w} \right)_0 - \frac{3}{(n^2 + 2)^2} \left(\frac{\partial n^2}{\partial w} \right)_0 \right] \quad \text{II.1-13}$$

où les dérivé à concentration en poids nulle sont obtenues par extrapolation à dilution infinie.

Remarquons que l'on peut retrouver l'expression donnée par la méthode EDI dans le formalisme de Debye en rajoutant le terme dérivé α' que l'on avait négligé, si l'on ne tient pas compte de la variation du volume spécifique avec la concentration.

Il est possible également de limiter les erreurs en calculant Δ à partir des valeurs corrigées de ϵ et n^2 . Celles-ci sont déduites des droites $\epsilon=f(w)$ et $n^2=f(w)$ obtenues par la méthode des moindres carrés.

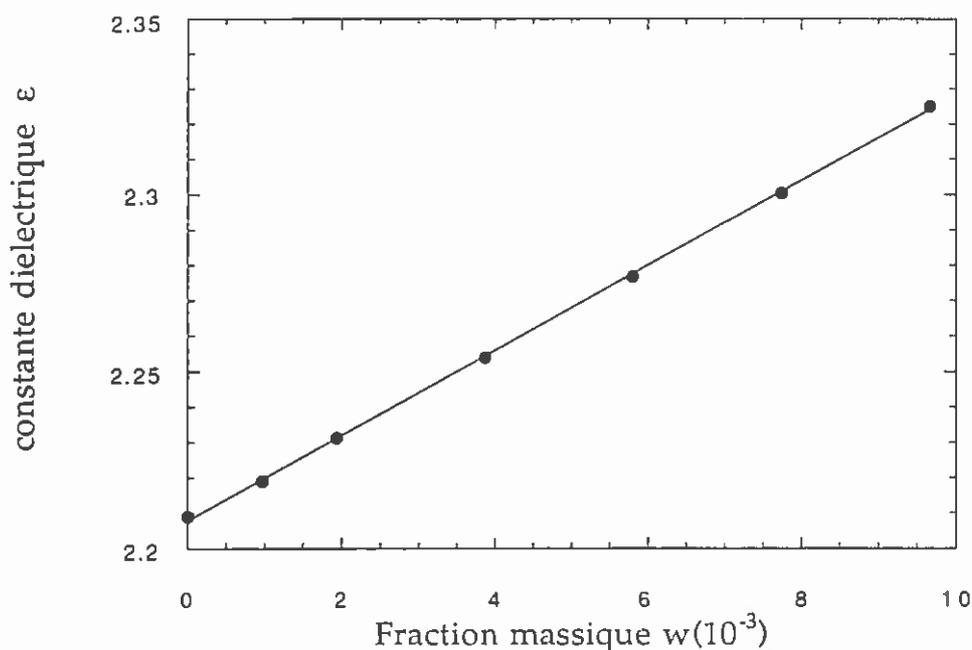
Résultats

Les mesures de constante diélectrique ont été effectuées avec un pont de capacité General Radio 1689, à la fréquence de 10Hz dans une cellule thermorégulée. Celle-ci a été calibrée à l'aide de différents solvants de constantes diélectriques connues. Les mesures, à différentes concentrations, ont été réalisées le même jour, avec du dioxane anhydre. Les indices optiques des solutions ont été déterminés avec un réfractomètre Abbe, à différentes longueurs d'onde (1,064 μm ; 0,532 μm ; 0,355 μm).

Les mesures ont montré qu'il n'y avait pas de variation du volume spécifique avec la concentration en soluté. L'évolution de ϵ avec la concentration en poids est représentée dans la Fig.II.1.2.e.

Fig.II.1.2.e

Evolution de la constante diélectrique en fonction de w de solutions de OOCB dans du dioxane



Les données et les valeurs dérivées à l'origine des quantités intervenant dans les calculs sont répertoriées dans le tableau II.1.2.a. Les moments dipolaires calculés aux différentes longueurs d'ondes en utilisant le formalisme EDI, la

formule classique de G (équation II.1-12) avec les valeurs corrigées de ϵ et n^2 et l'équation II.1-13 proposée dans ce travail sont comparées à la valeur donnée dans la littérature dans le tableau II.1.2.b.

Tableau II.1.2.a

Données et valeurs dérivées à concentration nulle des quantités intervenant dans les calculs

$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial w}\right)_0$	ϵ_0	λ (μm)	$\left(\frac{\partial n^2}{\partial w}\right)_0$	n_0^2	$\left(\frac{\partial}{\partial w} \left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} - \frac{n^2-1}{n^2+2} \right)\right)_0$
10,9 $\pm 0,3$	2,21 $\pm 0,01$	1,064	0,47 $\pm 0,02$	1,9936 $\pm 0,0004$	1,68 $\pm 0,14$
		0,532	0,47 $\pm 0,03$	2,0225 $\pm 0,0003$	1,67 $\pm 0,24$
		0,355	0,78 $\pm 0,03$	2,0777 $\pm 0,0005$	1,62 $\pm 0,14$

Tableau II.1.2.b

Moments dipolaires aux différentes longueurs d'ondes calculés avec EDI, G avec les valeurs corrigées de ϵ et n^2 et l'équation II.1-13

λ (μm)	μ^{EDI} Onsager (D)	μ^{EDI} Debye (D)	$\mu^{\text{G}*}$ (D)	$\mu^{\text{G}**}$ (D)	$\mu^{\text{***}}$ (D)
1.064	5.19 \pm 0.23	5.11 \pm 0.11	5.06 \pm 0.11	4.96 \pm 0.21	4.4
0.532	5.17 \pm 0.31	5.10 \pm 0.15	5.05 \pm 0.15	4.94 \pm 0.35	
0.355	5.08 \pm 0.20	5.01 \pm 0.09	4.97 \pm 0.09	4.86 \pm 0.21	

* calculé avec l'équation II.1-13

** calculé avec l'équation II.1-12 et avec les valeurs de ϵ et n^2 corrigées à partir de l'ajustement des droites $\epsilon=f(w)$ and $n^2=f(w)$ par les moindres carrés,

*** Hanemann *et al.*, 1992.

On constate comme attendu que les résultats ne dépendent pas de la longueur d'onde.

D'autre part, les moments dipolaires calculés par les différentes méthodes sont dans les limites de l'erreur expérimentale. On remarque toutefois une diminution systématique du moment dipolaire suivant qu'il est obtenu par la méthode EDI ou la méthode G, ce qui peut être dû à l'élimination du terme α' .

Le même effet est observé quant on passe du formalisme d'Onsager au formalisme de Debye dans l'approche EDI. L'équation II.1-13 conduit à des résultats intermédiaires. La correction des valeurs de ϵ et n^2 permet de réduire l'erreur expérimentale au même niveau que dans le cas de l'extrapolation à dilution infinie.

La valeur retenue par la suite est une moyenne des 12 valeurs présentées dans le tableau:

OOCB : $\mu_{00} = 5,1 \text{ D} \pm 0,4$

II.1.2.2 Détermination de l'hyperpolarisabilité β par des mesures combinées de second et troisième harmonique en solution

o Principe

L'une des méthodes les plus simples et les plus précises de détermination de β est la technique de Génération de Second harmonique Induit par Champ Electrique, que nous noterons GSHICE. L'application d'un champ électrique intense aux bornes d'une cellule de mesure contenant une solution du composé à étudier va polariser le milieu, et permettre la génération d'un signal de pulsation 2ω non nul. Le signal sortant est caractérisé par le coefficient γ_{GSHICE} qui résulte de deux contributions:

$$\gamma_{\text{GSHICE}} = \gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0) + \frac{\mu \beta_z(-2\omega; \omega, \omega)}{5 k T} \quad \text{II.1-14}$$

où $\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ et $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ sont explicités par le modèle à deux niveaux. Le deuxième terme de l'équation peut être prépondérant, et le premier terme est souvent négligé afin d'obtenir directement β à partir des mesures GSHICE. Cependant cette simplification peut se révéler abusive, comme l'ont montré Burland *et al.* (1991) et Messier *et al.* (1992). Nous avons donc effectué des mesures indépendantes de $\gamma(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ en génération de troisième harmonique (GTH), et évalué le terme $\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ à partir de la dispersion explicitée par le modèle à deux niveaux pour les effets du troisième ordre. Le coefficient β est extrait à partir de γ_{GSHICE} et γ_{GTH} , et la valeur statique est extrapolée au moyen du modèle à deux niveaux pour les effets du second ordre.

o Modèles à deux niveaux

Lorsqu'on a parlé de l'origine des effets non-linéaires dans les molécules organiques, on a introduit la notion de mouvement des électrons au sein d'une unité de transfert de charge. Les électrons pouvant intervenir proviennent du système d'électrons π délocalisés, le nuage électronique correspondant dans l'unité active étant déformé par le champ interne créé par les groupements donneur et accepteur à chaque extrémité. Le calcul des coefficients de non-

linéarité optique doit donc passer par une formulation d'origine quantique, à travers laquelle sont décrites habituellement les orbitales moléculaires. Deux approches distinctes, basées sur des concepts différents, ont été envisagées: la méthode des dérivés, qui consiste à écrire l'énergie interne (et/ou le moment dipolaire) de la molécule comme une fonction des puissances de E^ω , et à les dériver (la $n+1$ ème dérivation de l'énergie donnant le coefficient non-linéaire d'ordre n), et la méthode de sommation sur les différents niveaux. Dans cette dernière, l'effet du champ électromagnétique appliqué aux électrons de la molécule est traité suivant la théorie des perturbations. Les effets non-linéaires sont calculés en considérant l'énergie de Stark résultant du mélange des différents états excités. Une contribution résultant du champ de la forme $E_0 \cos \omega t$ est introduite dans l'Hamiltonien, et les termes correspondant aux différentes puissances de E^ω dans l'expression résultante du moment dipolaire sont relevés. Les coefficients non-linéaires s'expriment alors comme une somme infinie sur tous les états excités, dont le numérateur comporte des termes correspondant aux différences des moments dipolaires des états électroniques, et aux moments de transition dipolaires entre deux états. L'utilisation de la mécanique quantique devient rapidement complexe lorsqu'on fait interagir plus de deux atomes, et des approximations importantes doivent donc être envisagées avant de pouvoir effectuer les calculs. Le modèle le plus simple est celui à deux niveaux, qui consiste à ne considérer que l'état fondamental et le premier état excité. Cette restriction se révèle en général satisfaisante, lorsque les mesures sont effectuées hors résonance.

Phénomènes du deuxième ordre

L'hyperpolarisabilité $\beta(-2\omega, \omega, \omega)$ est donnée par l'expression suivante, en considérant que les moments de transition moléculaires sont dirigés suivant l'axe de transfert de charge (Orr *et al.*, 1971 ; Oudar, 1977 ; Singer, 1991):

$$\beta(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{|\mu_{01}|^2 \Delta\mu}{2 \epsilon_0 \hbar^2} \left[\frac{1}{A} + \frac{1}{B} + \frac{1}{C} \right] \tag{II.1-15}$$

avec:

$$A = (\omega_0 - \omega + i\Delta) (\omega_0 - 2\omega + i\Delta)$$

$$B = (\omega_0 - \omega + i\Delta) (\omega_0 + \omega - i\Delta)$$

$$C = (\omega_0 + \omega - i\Delta) (\omega_0 + 2\omega - i\Delta)$$

où $\mu_{01} = \langle 0 | \mu | 1 \rangle$ est le moment de transition entre l'état fondamental (0) et le premier état excité (1), $\Delta\mu = \mu_{11} - \mu_{00} = \langle 1 | \mu | 1 \rangle - \langle 0 | \mu | 0 \rangle$ est la différence entre le moment dipolaire au premier état excité et à l'état fondamental, ω_0 est la fréquence angulaire correspondant à la transition électronique, Δ est un terme d'atténuation et \hbar est la constante de Planck normalisée. Ce modèle permet d'évaluer l'effet de l'amplification de l'hyperpolarisabilité par des phénomènes de résonance en ω_0 et $\omega_0/2$. Le terme d'atténuation intervient aux abords de la résonance, afin de tenir compte de l'absorption.

On remarque également, en exprimant ω_0 en termes d'énergie de transition $W = \hbar \omega_0 = hc/\lambda_{\max}$ et μ_{01} en fonction de la force de l'oscillateur relié au système de transfert de charge, que β est proportionnel à $1/W^3$ comme le montre l'expression suivante, dans laquelle on a négligé l'atténuation:

$$\beta = \frac{3 (hc)^2 e^2 f \Delta\mu}{2 m \epsilon_0} \frac{1}{\left(1 - \frac{\lambda_{\max}^2}{\lambda^2}\right) \left(1 - 4 \frac{\lambda_{\max}^2}{\lambda^2}\right)} \frac{1}{W^3} \quad \text{II.1-16}$$

où e est la charge de l'électron, m sa masse et $f = |\mu_{01}|^2 \lambda_{\max} m / (hc e^2)$.

Phénomènes du troisième ordre

Le principe de détermination de β , que nous exposons au paragraphe suivant, fait intervenir des mesures du coefficient non-linéaire du troisième ordre γ . Pour les molécules étudiées, et dans la configuration des mesures qui seront effectuées, γ est défini comme la trace du tenseur du coefficient de non-linéarité du troisième ordre :

$$\gamma = [\gamma_{1111} + \gamma_{2222} + \gamma_{3333} + 2(\gamma_{1122} + \gamma_{1133} + \gamma_{2233})] / 5 \quad \text{II.1-17}$$

La mesure du signal de troisième harmonique généré par la solution étudiée donne directement accès au terme $\gamma(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$, à partir duquel nous déduirons la valeur de $\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$. Ces deux quantités ne répondant pas aux mêmes lois de dispersion, notamment aux abords de la résonance, nous avons utilisé les expressions de la dispersion de $\gamma(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ et $\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ de la littérature (Orr *et al.*, 1971), sans négliger les termes d'atténuation dus à l'absorption :

$$\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0) = \frac{1}{2 \hbar^3} \left[|\mu_{01}|^2 |\Delta\mu|^2 F_1(\omega; \omega_0, \Delta) - |\mu_{01}|^4 F_2(\omega; \omega_0, \Delta) \right] \quad \text{II.1-18}$$

$$\gamma(-3\omega; \omega, \omega, \omega) = \frac{1}{4 \hbar^3} \left[|\mu_{01}|^2 |\Delta\mu|^2 G_1(\omega; \omega_0, \Delta) - |\mu_{01}|^4 G_2(\omega; \omega_0, \Delta) \right] \quad \text{II.1-19}$$

avec les expressions de F_1 , F_2 , G_1 et G_2 données en Annexe D. L'extrapolation des valeurs de $\gamma(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ et $\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ à la fréquence angulaire nulle, est la suivante :

$$\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)_{\omega=0} = \frac{6}{(\hbar\omega_0)^3} \left[|\mu_{01}|^2 |\Delta\mu|^2 - |\mu_{01}|^4 \right] \quad \text{II.1-20}$$

$$\gamma(-3\omega; \omega, \omega, \omega)_{\omega=0} = \frac{1}{(\hbar\omega_0)^3} \left[|\mu_{01}|^2 |\Delta\mu|^2 - |\mu_{01}|^4 \right] \quad \text{II.1-21}$$

On constate qu'il existe un facteur 6 entre les deux grandeurs. En réalité les deux polarisations statiques doivent être identiques, et ce facteur multiplicatif est introduit par la différence des conventions choisies pour la polarisation et le coefficient non-linéaire :

$$p^{\text{exp}}(-2\omega; \omega, \omega, 0) = (3/2) \gamma^{\text{th}}(-2\omega; \omega, \omega, 0) \quad \text{II.1-22}$$

$$p^{\text{exp}}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) = (1/4) \gamma^{\text{th}}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) \quad \text{II.1-23}$$

où les exposants exp et th signifient expérimental et théorique. Il faudra donc introduire un facteur multiplicatif entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques données en II.1-18 et II.1-19(Heflin *et al.*, 1991):

$$\gamma^{\text{exp}}(-2\omega; \omega, \omega, 0) = \frac{\gamma^{\text{exp}}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)}{6} \frac{\gamma^{\text{th}}(-2\omega; \omega, \omega, 0)}{\gamma^{\text{th}}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)} \quad \text{II.1-24}$$

Notons qu'il est possible d'effectuer ces calculs sur la base du modèle à trois niveaux introduit pour les molécules centrosymétriques (Messier *et al.*, 1992), mais que pour les molécules non-centrosymétriques le modèle à deux niveaux est satisfaisant.

o Présentation des techniques de mesure

Génération de Troisième Harmonique (GTH)

Les mesures de GTH peuvent être effectuées sur des solvants purs ou sur des solutions, auquel cas il faut sommer les contributions du solvant et du soluté, pondérées par le nombre de molécules présentes par unité de volume N_s et N_p , respectivement. Le coefficient macroscopique accessible par l'expérience est relié à γ par l'intermédiaire du facteur de champ local qui est supposé égal pour les molécules de soluté et de solvant. Si les interactions soluté/solvant sont négligeables on a :

$$\Gamma(-3\omega; \omega, \omega, \omega) = f(3\omega) f(\omega)^3 (N_p \gamma_p + N_s \gamma_s) \quad \text{II.1-25}$$

L'intensité de troisième harmonique $I^{3\omega}$ est proportionnelle à la concentration en soluté dans la solution. La connaissance de γ_s , qui peut être déterminé par rapport à un solvant de référence ou par rapport au quartz, permet d'obtenir la valeur absolue et la phase de γ_p à partir de la variation de $I^{3\omega}$ en fonction de la concentration. La cellule de mesure mise au point par Kajzar *et al.*(1987) permet d'éliminer les difficultés associées à la contribution de l'air, et l'expression de l'intensité normalisée par rapport au solvant pur s'écrit :

$$I_N^{3\omega} = \frac{I^{3\omega(\omega)}}{I^{3\omega(0)}} = \left(\frac{1}{\delta_{3\omega}^2} \right) \frac{\left\{ \left[A+B(w) \right] \left[\left(\frac{w}{1-w} \right) \frac{\gamma'_p}{M_p} + \frac{\gamma_s}{M_s} \right]^2 + \left(\frac{w}{1-w} \right) \left[\frac{\gamma''_p}{M_p} B(w) \right]^2 \right\}}{\left[A + B(0) \frac{\gamma_s}{M_s} \right]^2} \quad \text{II.1-26}$$

où $\gamma_i = \gamma'_i + i\gamma''_i$ et w , M_s et M_p sont définis comme au paragraphe II.1.2.1, et $\delta_{3\omega}$, A et $B(w)$ sont donnés en Annexe D. Ces dernières quantités ne dépendent que de l'indice optique, du coefficient d'absorption et de la constante diélectrique qui sont accessibles par l'expérience. Le déplacement transversal de la cellule de mesure permet d'observer des franges de Maker décrites dans l'équation II.1-26 par l'intermédiaire des coefficients A et $B(w)$. La méthode des moindres carrés appliquée entre les valeurs expérimentales de solutions de différentes concentrations et la courbe théorique donne finalement γ'_p et γ''_p . Dans cette méthode, les susceptibilités du solvant et de la paroi transparente de la cellule de mesure sont supposées réelles et connues.

Génération de Second Harmonique Induit par Champ Electrique (GSHICE)

De même qu'en GSH, le coefficient macroscopique Γ tient compte des deux composés, avec cette fois-ci un facteur de champ local qui fait intervenir une composante statique. Dans le formalisme d'Onsager :

$$\gamma_{\text{GSHICE}}^{(3)} = f(2\omega) f^2(w) f(0) \left\{ N_p \left[\gamma_p(-2\omega; \omega, \omega, 0) + \frac{\beta \mu}{5kT} \right] + N_s \gamma_s(-2\omega; \omega, \omega, 0) \right\} \quad \text{II.1-27}$$

A condition que les molécules de solvant soient centrosymétriques et ne possèdent pas de coefficient non-linéaire du second ordre β .

La méthode expérimentale GSHICE consiste à tirer les valeurs de γ_{GSHICE} de l'évolution de la réponse en fonction de la concentration, soit par comparaison directe avec la théorie, soit par extrapolation à dilution infinie. L'expression de l'intensité $I^{2\omega}$ alors mentionnée est donnée par rapport à la silice. Nous avons proposé de la simplifier comme en GTH, en utilisant la réponse d'un solvant étalon pour normaliser l'intensité. Cette opération, outre le fait d'alléger les équations (cf. équations II.1-28 et II.1-29), présente l'avantage de prendre en compte des mesures correspondant à des configurations expérimentales identiques, et d'éviter les erreurs systématiques résultant de la différence des effets d'auto-focalisation dans le liquide et dans le quartz. Des mesures de γ^{EFISH} ont été également effectuées pour une dizaine de solvants purs, dont le dioxane.

$$I_{2\omega}(w) = \frac{288\pi^3}{c^2 \delta_{2\omega}^2} \left[\frac{\chi^{(3)}}{\Delta \epsilon} \right]_s^2 \left[(t_{\omega}^{so})^2 (t_{2\omega}^{so})^2 T_1 \right]^2 \left| 1 - V e^{i\Delta\phi} - r(w) \frac{T_2}{T_1} (1 - W e^{i\Delta\phi}) \right|^2 E_0^2 I_{\omega}^2 \quad \text{II.1-28}$$

où E_0 est le champ électrique appliqué et I^ω l'intensité du faisceau fondamental. $\Delta\phi$ est la différence de phase entre l'onde fondamentale et l'onde harmonique dans la cellule de mesure. Les coefficients $t_{\omega(2\omega)}^{ij}$ sont les facteurs de transmission du milieu i au milieu j (avec les exposants o pour l'air, s pour la silice et l pour le liquide) à ω ou 2ω . $r(w)$ est le rapport entre le coefficient non-linéaire de la solution et le $\chi^{(3)}$ de la silice. Les expressions de $\delta_{2\omega}$, $t_{\omega(2\omega)}^{ij}$, T_1 , $r(w)$, V et W sont données en Annexe D. L'amplitude de l'intensité harmonique normalisée, obtenue par rapport au solvant pur, en posant $\Delta\phi=\pi$, est la suivante :

$$I_N^{2\omega} = \frac{I^{2\omega(\omega)}}{I^{2\omega(0)}} = \left(\frac{E_0^2}{\delta_{2\omega}^2} \right) \frac{\left\{ \left[[1+V - B(w)] \left[w \frac{\gamma'_p}{M_p} + (1-w) \frac{\gamma_s}{M_s} \right] \right]^2 + \left(w B(w) \left[\frac{\gamma''_p}{M_p} \right] \right)^2 \right\}}{\left[1 + V + B(0) \frac{\gamma_s}{M_s} \right]^2} \quad \text{II.1-29}$$

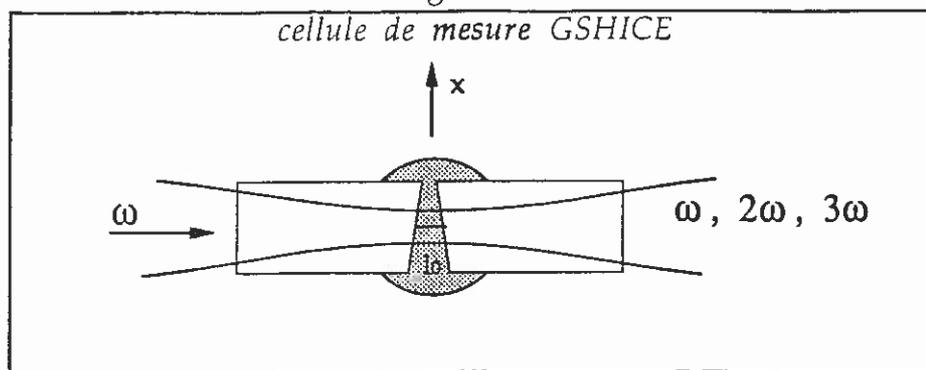
L'expression de $B(w)$, similaire à celle donnée en GTH, se trouve également en Annexe D. L'équation se simplifie si le champ électrique E_s appliqué sur la solution est le même que celui appliqué au solvant E_0 , et qu'il n'y a pas de conduction ionique. La partie réelle et le signe de γ_p sont obtenus en suivant le même procédé que celui décrit précédemment en GTH.

o *Montage expérimental, résultats, discussions*

montage expérimental

La cellule de mesure utilisée est représentée dans la Fig.II.1.2.f. Elle a été conçue par Kajzar et Messier (Kajzar *et al.*, 1987) de façon à pouvoir négliger la contribution de l'air. Le faisceau laser traverse deux parois épaisses (2,5cm) en silice taillées en biseau entre lesquelles se situe le compartiment destiné à recevoir la solution. Celui-ci est suffisamment étroit pour autoriser l'étude de molécules absorbant à la fréquence fondamentale ou harmonique (environ $250\mu\text{m}$). Son épaisseur varie linéairement suivant x (où x est perpendiculaire à la direction z de propagation de la lumière).

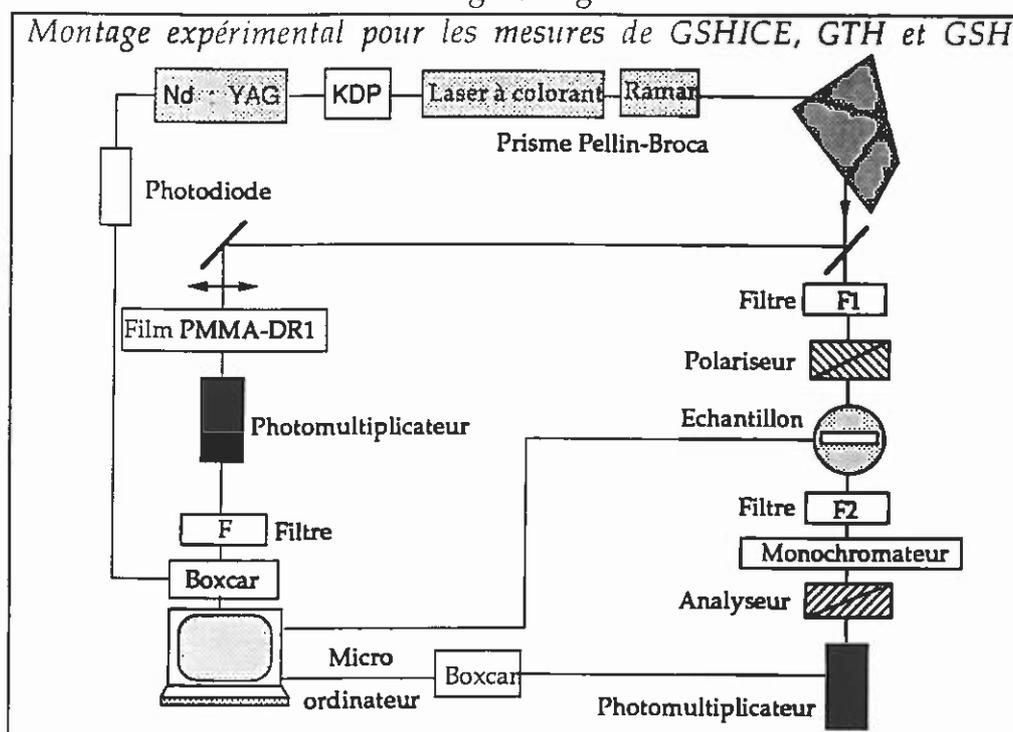
Fig.II.1.2.f



La translation de la cellule dans cette direction module donc le signal généré, et permet d'enregistrer l'amplitude et la fréquence spatiale des franges de

Maker. Le mouvement de translation, motorisé, de pas de $1\mu\text{m}$, est commandé par microordinateur. Pour les mesures de GSHICE, une tension électrique pulsée de 4 à 5 kV, d'une durée de pulsation de $2\mu\text{s}$ synchronisée avec les impulsions du laser, est appliquée à la solution, perpendiculairement à x et z. Le champ électrique entre les bornes, séparées de 2mm, est donc d'une vingtaine de kV/cm. Les mesures ont été réalisées à la longueur d'onde fondamentale de $1,0642\mu\text{m}$, au moyen d'un laser Néodyme-YAG (modèle Quantel Y481C), monomode transverse, multimode longitudinal, émettant des impulsions de 13 ns d'énergie d'une dizaine de millijoules après atténuation, avec un taux de répétition de 10Hz. Le faisceau est polarisé parallèlement au champ électrique puis focalisé sur la cellule de mesure. Le positionnement de la cellule est réalisé de manière à faire coïncider la direction du champ électrique et la polarisation du faisceau laser. En sortie de cellule, le faisceau traverse l'analyseur (parallèle au polariseur) et le signal est filtré puis détecté par un photomultiplicateur (voir le montage expérimental représenté dans la Fig.II.1.2.g). Le signal est alors intégré au moyen d'un box-car, et corrigé des variations éventuelles de la puissance laser détectées en divisant le signal par un signal de référence traversant un film polarisé de "Disperse Red".

Fig.II.1.2.g



résultats, discussion

Les valeurs des γ_{GSHICE} pour les différents solvants étudiés, calibrées à partir des mesures GSHICE dans le dioxane rapportées par Burland *et al.* (1991), sont répertoriées dans le tableau II.1.2.a. Ces solvants pourront être utilisés à l'avenir comme solvants étalons pour des mesures en GSHICE.

Tableau II.1.2.a

γ_{GSHICE} calibré à partir des mesures GSHICE dans le dioxane rapportées par Burland *et al.* (1991)

Solvant	formule chimique	densité (g/cm ³)	n_{ω}	l_c (μm)	Γ_{GSHICE} 10 ⁻¹⁴ esu	γ_{GSHICE} 10 ⁻³⁶ esu
Dioxane	C ₄ H ₈ O ₂	1,03	1,41253	26,72	5,19	2,25
Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	0,78	1,44318	26,50	4,91	2,58
Chloroforme	CHCl ₃	1,47	1,4335	22,32	8,13	2,63
Dichloromethane	CH ₂ Cl ₂	1,32	1,43757	24,38	10,33	2,41
Tétra-chlorure de Carbone	CCl ₄	1,59	1,44166	21,22	7,04	3,23
Toluène	C ₇ H ₈	0,86	1,47346	13,46	9,76	4,49
DMF	C ₃ H ₇ ON	0,95	1,4154	19,55	15,40	4,20
DMSO	C ₂ H ₆ OS	1,10	1,466	17,98	13,84	3,00
Méthanol	CH ₄ O	0,79	1,32516	33,75	4,60	0,85
Ethanol	C ₂ H ₈ O	0,95	1,33989	28,80	7,07	1,57
Propanol	C ₃ H ₈ O	0,8	1,36743	28,64	8,33	2,60

Les Fig.II.1.2.h et Fig.II.1.2.i représentent les variations en fonction de la fraction en poids w de la longueur de cohérence l_c et de l'intensité de troisième harmonique expérimentale et théorique. L'évolution pratiquement linéaire de $I_{\text{GTH}}^{\text{N}}$ indique que $\gamma(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ est réel et positif. Les Fig.II.1.2.j et Fig.II.1.2.k donnent de la même manière les variations de l_c ($\lambda/(4n_{2\omega} - 4n_{\omega})$) et $I_{\text{GSHICE}}^{\text{N}}$ expérimentale et théorique.

Fig.II.1.2.h

Longueur de cohérence en GTH en fonction de la fraction en poids w

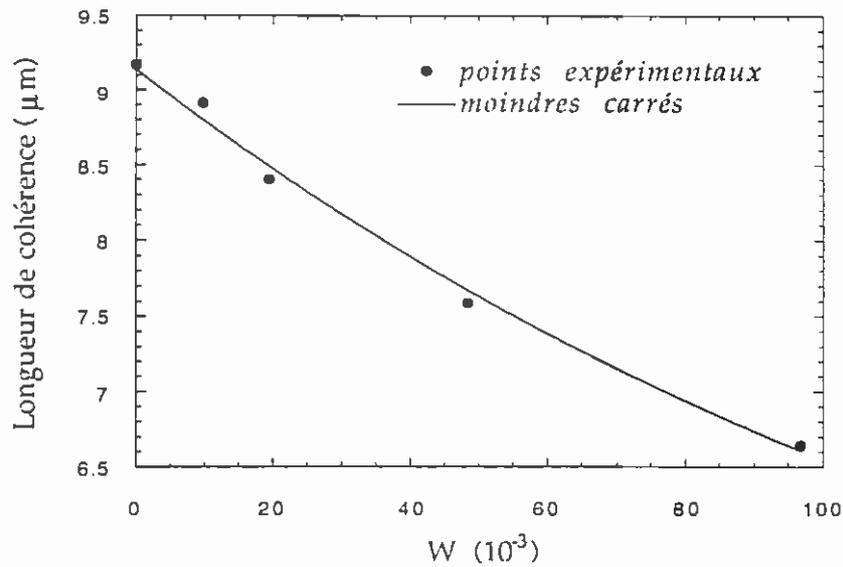
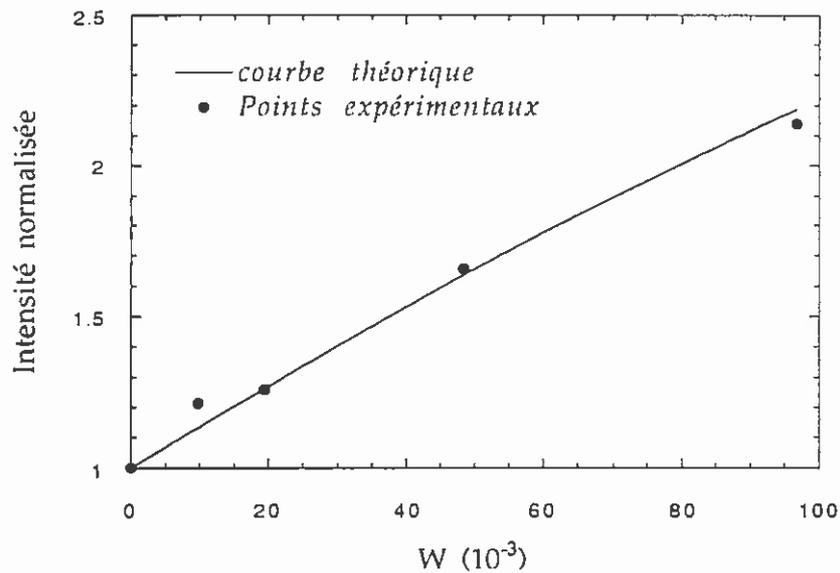


Fig.II.1.2.i

Intensité GTH normalisée en fonction de la fraction en poids w



Les mesures en GTH permettent d'évaluer la contribution $\gamma(-2\omega ; \omega, \omega, 0)$ intervenant dans γ_{GSHICE} , en utilisant le modèle à deux niveaux. Pour ce faire, les valeurs expérimentales de μ_{01} et $\Delta\mu$ doivent être introduites afin de calculer la dispersion en tenant compte du facteur 6 de l'équation II.1-24. Les valeurs de β calculées à partir de la relation II.1-14 en négligeant ou non cette contribution sont données dans le tableau II.1.2.b.

Fig.II.1.2.j

Longueur de cohérence en GSHICE en fonction de la fraction en poids w

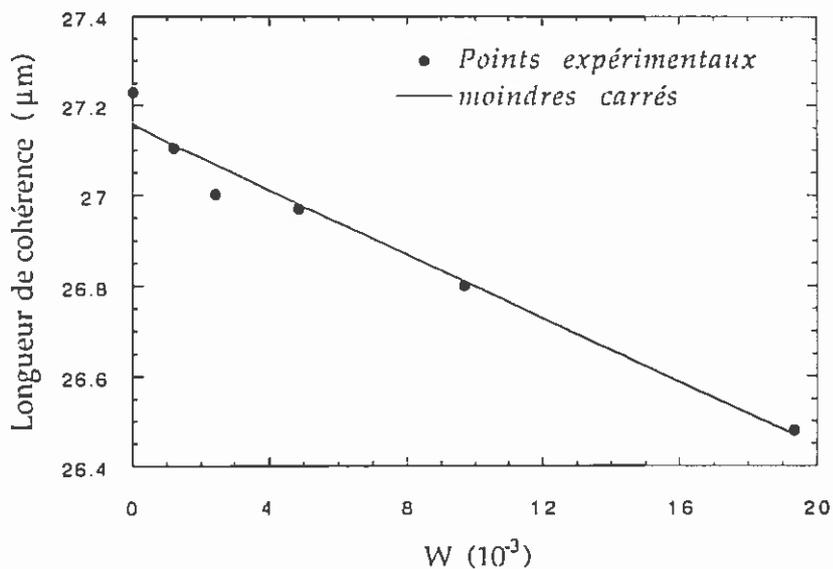
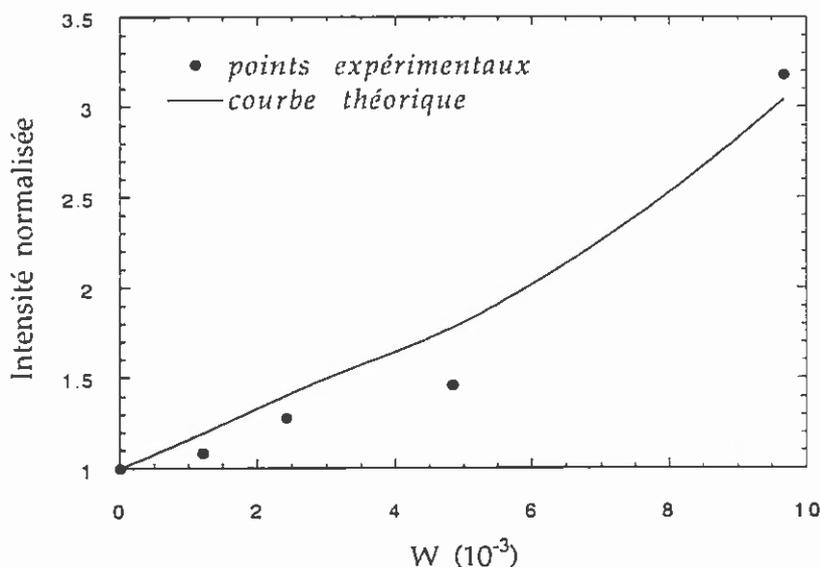


Fig.II.1.2.k

Intensité GSHICE normalisée en fonction de la fraction en poids w



L'erreur engendrée lorsqu'on ne tient pas compte de $\gamma(-2\omega ; \omega, \omega, 0)$ est peu importante, puisqu'elle s'élève seulement à 6%. Ceci tient du fait que la molécule a un système de transfert de charge de petite taille. En effet, γ étant proportionnel à la longueur de conjugaison à la puissance 5 et β à cette longueur au cube, la contribution de γ est plus conséquente dans les molécules fortement conjuguées. Les valeurs statiques β_0 ont été extrapolées par le modèle à deux niveaux.

Tableau II.1.2.b

Hyperpolarisabilité β calculée à partir de la relation II.1-14, soit en négligeant la contribution de χ -2 ω ; $\omega, \omega, 0$ soit sans la négliger (β^{cor})

λ_m (μm)	μ (D)	γ_{GSHICE} (10^{-34} esu)	γ_{GTH} (10^{-34} esu)	$\gamma_{(-2\omega, \omega, \omega, 0)}$ (10^{-34} esu)	β (10^{-30} esu)	β_0 (10^{-30} esu)	β^{cor} (10^{-30} esu)	β_0^{cor} (10^{-30} esu)
0,292	5,1	4,28	0,60	0,26	17,3	11,2	16,3	10,5

Nous prendrons dans la partie III de ce travail les valeurs suivantes:

pour OOCB : $\beta(1,06\mu\text{m}) = 16,3 \cdot 10^{-30}$ esu $\beta_0 = 10,5 \cdot 10^{-30}$ esu

La comparaison des valeurs absolues calculées et expérimentales des γ_{GTH} à une longueur d'onde donnée permet d'évaluer l'un des paramètres de l'expression de γ_{GTH} donnée par le modèle à deux niveaux: $\Delta\mu$ ou μ_{01} . μ_{01} est, comme on l'a vu, déterminé avec une grande précision, alors que $\Delta\mu$ est plus litigieux.

Tableau II.1.2.c

μ_{01} and $\Delta\mu$ déterminés à partir des spectres d'absorption optique, par solvatochromisme et avec les données expérimentales en GTH, en prenant deux valeurs pour la référence de silice : $\chi^{(3)}=3.1 \cdot 10^{-14}$ esu et $\chi^{(3)}=1.55 \cdot 10^{-14}$ esu.. Les exposants 1 et 6 font permettent de distinguer les valeurs obtenues en introduisant les données de GTH divisées par un facteur 1 et 6, respectivement, comme indiqué dans le texte. Les exposants exp and th indiquent les valeurs expérimentales et théoriques, respectivement.

μ_{01} (D)	$\Delta\mu^{\text{exp}}$ (D)	$\gamma_{\text{THG}}^{\text{exp}}$ (10^{-34} esu)	$\gamma_{\text{THG}}^{\text{th a}}$ (10^{-34} esu)	$\Delta\mu_1^{\text{th}}$ (D)	$\Delta\mu_6^{\text{th}}$ (D)	$\Delta\mu_1^{\text{th b}}$ (D)
4,56	$10,4 \pm 0,7$	0,60	0,24	15,7	9,55	11,4

a- calculé avec les valeurs expérimentales μ_{01} and $\Delta\mu^{\text{exp}}$. b- calculé avec la valeur $\chi^{(3)}=1,55 \cdot 10^{-14}$ esu pour la silice.

Il est difficile de choisir entre les différents résultats, qui dépendent à la fois de la valeur prise pour la susceptibilité $\chi^{(3)}$ de la silice utilisée comme étalon, et de l'introduction du facteur 6. Nous avons par suite considéré les différents cas.

Les résultats les plus cohérents sont donnés dans le tableau II.1.2.c. Ils correspondent aux deux valeurs "étalon" : $\chi^{(3)} = 3,1 \cdot 10^{-14}$ esu, proposé par Meredith *et al.* (1983), et $\chi^{(3)} = 1,55 \cdot 10^{-14}$ estimé par Heflin *et al.* (1991). Les valeurs plus faibles obtenues pour $\Delta\mu$ lorsque γ_{GTH} expérimental est divisé par 6 avant d'être introduit dans le calcul théorique ($\Delta\mu_6^{th}$) conduisent à la remarque suivante : soit la susceptibilité $\chi^{(3)}$ de la silice est de $3,1 \cdot 10^{-14}$ esu, et il faut introduire le facteur 6 dans les calculs, soit la valeur "étalon" est deux fois plus faible et il n'y a pas à tenir compte de ce facteur multiplicatif pour que les valeurs théorique $\Delta\mu^{th}$ et expérimentale $\Delta\mu^{exp}$ soient comparables au $\Delta\mu$ expérimental. Dans ce dernier cas, le changement d'étalonnage aurait également une répercussion sur γ_{GTH} (voir le tableau II.1.2.c).

Une autre manière, plus directe, de valider la valeur expérimentale de $\Delta\mu$ peut être envisagée, en comparant la valeur statique β_0 de l'hyperpolarisabilité calculée au moyen du modèle à deux niveaux, et la valeur corrigée trouvée par les mesures combinées GSHICE et GTH. On effectue le calcul suivant :

$$\Delta\mu = \frac{2 \beta_0^{cor} \epsilon_0 (hc)^2}{3 \mu_{01} \lambda_0^2} \quad \text{II.1-30}$$

en unités SI, c'est à dire avec l'énergie égale à $\hbar \omega = hc/\lambda$ ($h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s, $c = 3 \cdot 10^8$ m/s et λ exprimé en m). En prenant $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$, $\mu_{01} = 4,56D = 1,52 \cdot 10^{-29}$ C.m et $\beta_0^{cor} = 10,5 \cdot 10^{-30}$ esu = $44 \cdot 10^{-40}$ m⁴/V, la valeur obtenue pour $\Delta\mu$ est $5,2 \cdot 10^{-29}$ C.m, soit:

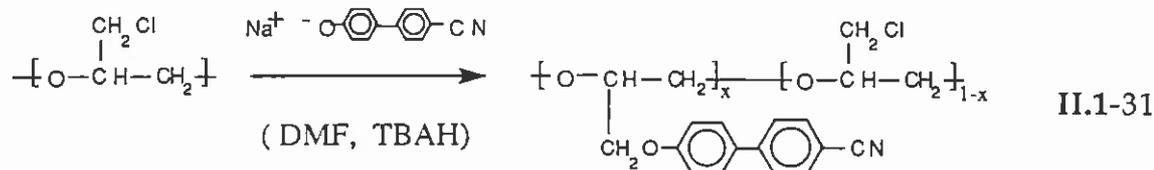
$\Delta\mu = 15,8 D$

Cette valeur calculée de $\Delta\mu$, déduite principalement des mesures de GSHICE, peut finalement justifier le choix de la valeur de référence pour la silice de $3,1 \cdot 10^{-14}$ esu, et du calcul quantitatif du γ_{GTH} à partir de l'expression théorique sans introduction du facteur 6 ($\Delta\mu_1^{th}$). La correction apportée à β est donc validée. En revanche, la valeur expérimentale de $\Delta\mu$ semble fortement sous-estimée, puisqu'elle ne fait que 66% des valeurs calculées par GSHICE ou GTH.

La valeur de l'hyperpolarisabilité β du groupement -O- $\phi\phi$ -CN a été déterminée avec soin à partir des mesures en solution. Cependant, les mesures de GSH qui seront effectuées par la suite auront trait à des systèmes organisés de type cristal liquide. Il a été montré que l'angle du dièdre formé par les deux plans contenant les cycles aromatiques décroît de 40° à 20-25° lorsqu'on passe de l'état isotrope à un milieu nématique. L'hyperpolarisabilité peut s'en trouver fortement augmentée, puisque le recouvrement des orbitales π est favorisé.

II.1.3 Synthèse des copolyéthers

Les copolymères dérivés de la polyépichlorohydrine (PECH) ont été préparés en utilisant la méthode mise au point au laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Université Pierre et Marie Curie à la suite des premiers travaux parus sur la synthèse de copolyéthers thermotropes (Cser *et al.*, 1985 ; Pugh *et al.*, 1986). Le schéma réactionnel est le suivant :



DMF: N, N-Diméthylformamide; TBAH: Tetrabutylammonium hydrogénosulfate

La PECH atactique a été préparée par A. le Borgne à partir de l'épichlorohydrine. Les masses moléculaires moyennes en nombre \bar{M}_n et en poids \bar{M}_w du polymère purifié étaient de 6676 et 10644, respectivement. Le TBAH et le 4-cyano-4'-hydroxybiphényle, disponibles commercialement (Fluka et TCI, respectivement), ont été utilisés sans purification supplémentaire. Tous les solvants ont été séchés au moyen d'hydroxyde de potassium puis distillés. La DMF anhydre a été obtenue par distillation azeotropique en présence de benzène. Le sel de sodium $\text{Na}^+ \text{---} \text{O---} \text{---} \text{O---} \text{---} \text{C N}$ a été préparé par une réaction de substitution en introduisant de l'hydroxyde de sodium NaOH dans une solution de 4,4'-cyanohydroxybiphényle dans de l'éthanol sec.

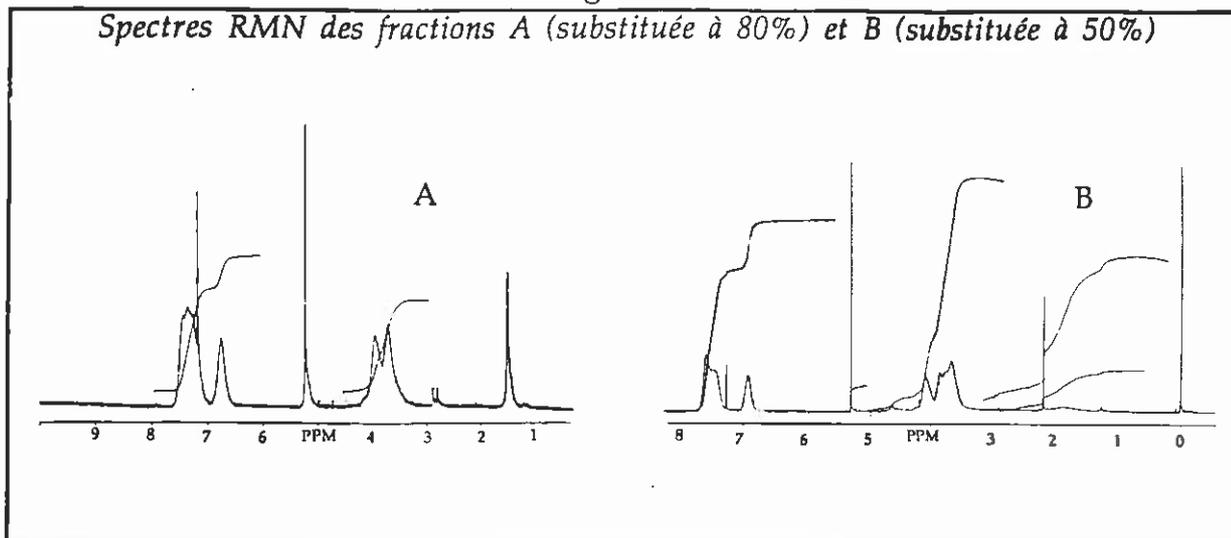
MODE OPERATOIRE

10 g (0,11 mole) de PECH sont dissous dans 2,2 l de DMF anhydre. 26g (0,12 mole) de $\text{Na}^+ \text{---} \text{O---} \text{---} \text{O---} \text{---} \text{C N}$ et 4g (12 millimoles) de TBAH sont ajoutés à la solution. Le mélange réactionnel est maintenu à 70°C sous atmosphère d'azote et la réaction est suivie par RMN sur des prélèvements effectués en cours de réaction. Quant le taux de substitution désiré est atteint, le milieu réactionnel est centrifugé pour éliminer le chlorure de sodium, et le polymère est recueilli par précipitation dans du méthanol. Plusieurs purifications sont alors effectuées en précipitant dans du méthanol le copolymère solubilisé dans du chloroforme. Le copolymère est enfin séché 48 heures à 60°C sous vide.

Les degrés de substitution des copolyéthers ont été déterminés dans du chloroforme deutéré CDCl_3 par RMN ^1H (spectromètres Bruker 200MHz et 62,89 MHz).

Trois fractions ont été préparées à partir de la même solution mère. Elles sont caractérisées par des taux de substitution de 55, 79 et 80% (Fig.II.1.4.a). Dans la suite de ce travail, nous avons étudié uniquement la première et la troisième fraction. Les copolymères correspondant seront notés B et A.

Fig.II.1.4.a

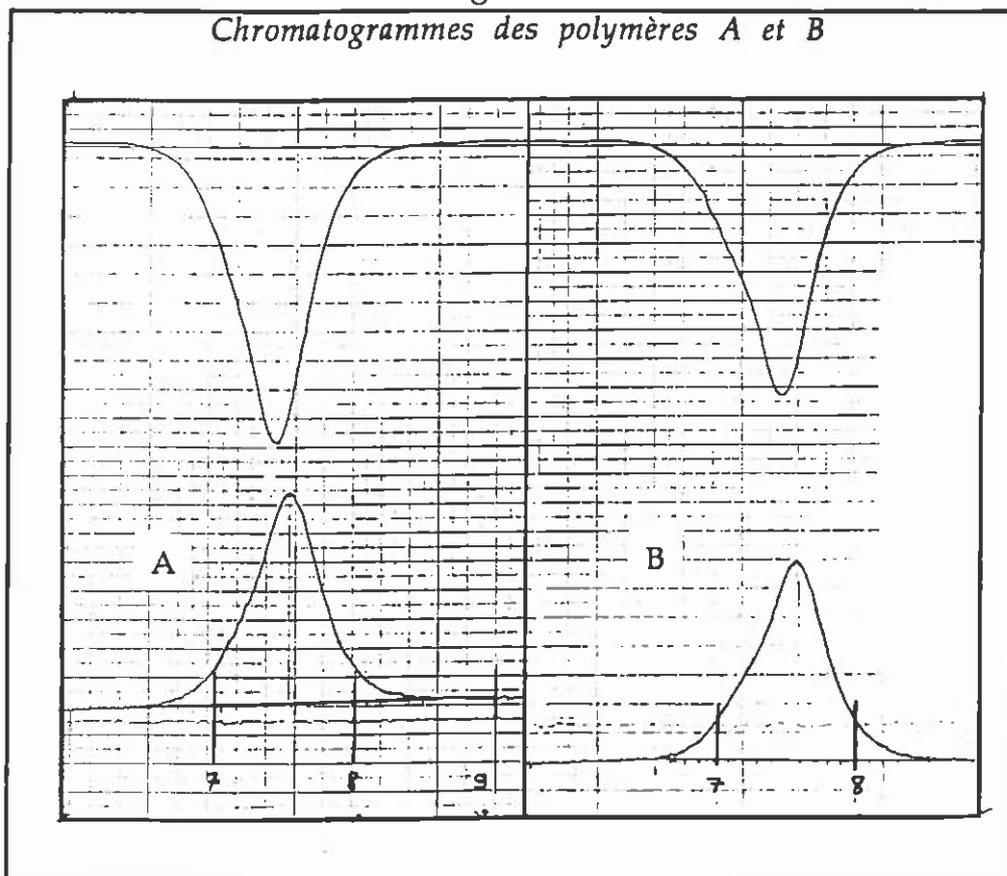


II.1.4 Caractérisation des polymères étudiés

II.1.4.1 Degrés de substitution, masses moléculaires

Les masses moléculaires moyennes en nombre et en poids des polymères fournis par MERCK sont $\bar{M}_n=3790$ et $\bar{M}_w=6000$ pour le polyacrylate C, et $\bar{M}_n=22800$ et $\bar{M}_w=66850$ pour le polyméthacrylate D.

Fig.II.1.4.b



Les masses moléculaires des polymères A et B ont été déterminées par chromatographie par perméation de gel CPG en solution dans du THF sur un appareil Waters, équipé de colonnes μ -styrigel : 10^5 , 10^4 , 10^3 , 500 et 100 Å. La détection se fait par UV (254nm) ou par mesure d'indice de réfraction. Le débit est de 1ml/min et la calibration est effectuée par rapport au polystyrène standard.

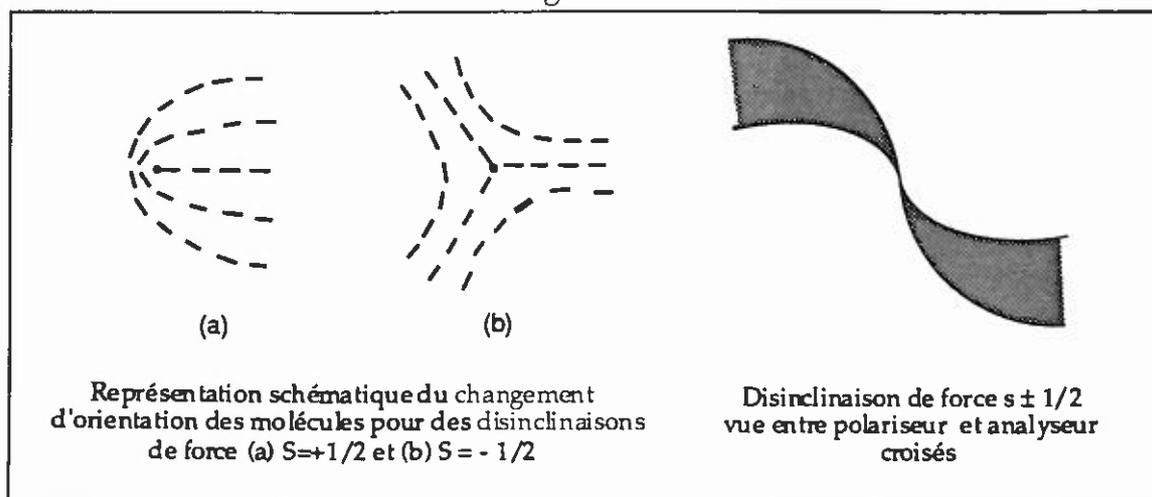
A partir des chromatogrammes (Fig.II.1.4.b), les masses moléculaires suivantes ont été obtenues : $\overline{M}_n=13044$ et $\overline{M}_w=18639$ pour le copolymère A, et $\overline{M}_n=11911$ et $\overline{M}_w=17022$ pour le copolymère B.

II.1.4.2 Caractérisation des phases CL par microscopie optique et diffraction des rayons X

La caractérisation optique des mésophases est déduite de l'observation des textures entre polariseur et analyseur croisés d'une préparation (<0,3mm) de polymère. Ces textures découlent de la présence de défauts d'orientation, et certaines d'entre elles sont la plupart du temps caractéristiques d'une phase CL particulière (de Gennes, 1978).

Par abaissement de la température à partir de l'état isotrope, on observe pour le polymère A la formation de "droplets" caractéristiques des phases nématiques. Lorsque la température diminue, ceux-ci grossissent et coalescent pour donner une texture dite "schlieren" également typique des phases nématiques (Fig.II.1.4.c) (Demus, 1978).

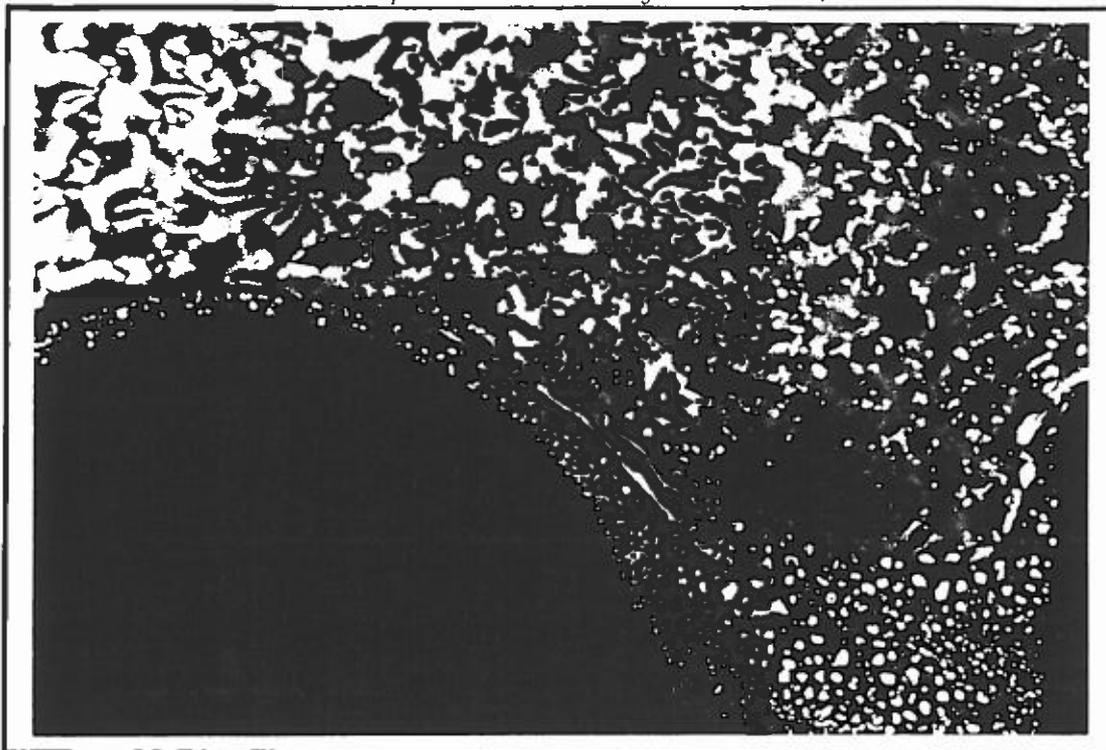
Fig.II.1.4.c



Des lignes de disinclinaisons de force $S=\pm 1$ et $S=\pm 1/2$ se manifestent sous la forme de points singuliers d'où partent 4 ou 2 branches noires. La présence de disinclinaisons de force $\pm 1/2$ permet d'identifier la mésophase du polymère A comme nématique (Fig.II.1.4.d) puisque ce type de défauts ne se rencontre dans aucune autre mésophase.

Fig.II.1.4.d

Droplets et texture schlieren dans le polymère A à 135°C après un recuit d'une durée de 16h (polariseur et analyseur croisés, X 160).



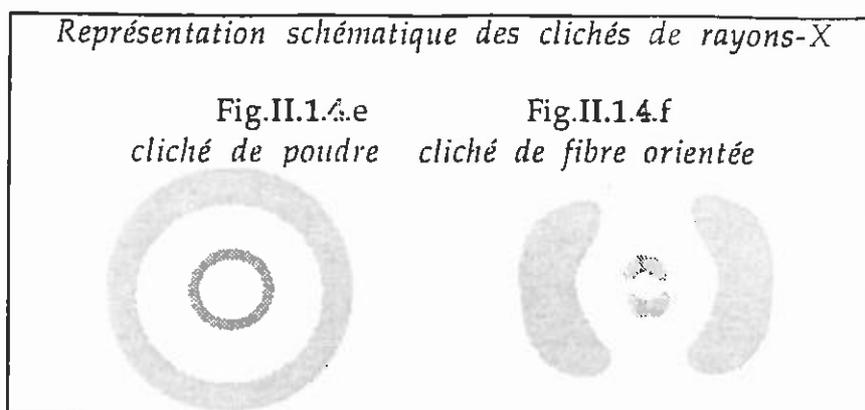
La nature de la phase CL du polymère C n'a pu être déterminée aussi clairement, les préparations présentant une densité de défauts beaucoup plus importante. Seul un recuit prolongé du polymère à la température la plus élevée possible pour diminuer la viscosité du milieu a permis de mettre en évidence une texture à fils serrés se rapprochant de celle observée avec certains polymères nématiques. Aucune biréfringence n'est observée pour les polymères B et D qui sont donc bien isotropes au repos.

L'identification des mésophases des polymères A et C a été confirmée par diffraction des rayons X. Les polymères ont été étudiés sous forme de poudre ou de fibres orientées par étirage dans l'état cristallin liquide. Les échantillons ont été introduits dans des tubes de verre de Lindemann de 1mm de diamètre et placés dans une enceinte thermorégulée à 0,2°C près.

Les clichés de poudre des polymères A et C sont caractérisés par un large halo diffus aux grands angles, attestant de l'absence d'ordre périodique latéral (Fig.II.1.4.e). De sa position on peut déduire la distance moyenne entre les coeurs mésogènes. Celle-ci est de 4,51Å pour le copolyéther A et de 4,25Å pour le polyacrylate C.

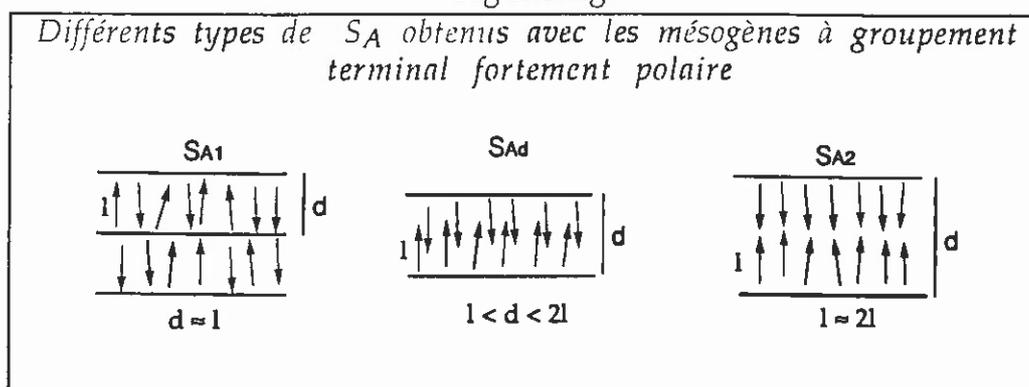
Les clichés de poudre présentent également aux petits angles un anneau diffus correspondant à une distance d supérieure à la longueur l des chaînes latérales dans leur conformation la plus étendue ($l=13,5\text{Å}$ pour le copolyéther A et $16,5\text{Å}$ pour le polyacrylate C), mais inférieure au double de celle-ci (tableau II.1.4.a). De tels clichés sont caractéristiques de phases nématiques dans

lesquelles se sont développés des groupes cybotactiques associés à un ordre local de type smectique.



Il est bien connu que les mésogènes terminés par un groupement polaire fort, comme un groupement NO_2 ou CN , ont tendance à former des dimères par association antiparallèle de deux dipôles. Les clichés de poudre ne permettent pas de préciser si l'arrangement moléculaire local est S_C , avec un angle d'inclinaison des dimères $\theta=40^\circ$ ($d=2l\cos\theta$) par rapport à la normale aux couches, ou S_{Ad} , les dimères étant cette fois perpendiculaires aux plans des couches et constitués de deux motifs mésogènes disposés toujours de façon antiparallèle mais avec un recouvrement partiel (Fig.II.1.4.g).

Fig.II.1.4.g



L'étude des clichés de fibre (Fig.II.1.4.f) montre sans ambiguïté que l'ordre local est de type S_{Ad} . Ils sont caractérisés, aux grands angles, par deux croissants diffus dont l'extension donne une idée du paramètre d'ordre, et aux petits angles par deux tâches diffuses correspondant aux distances d précédentes. L'aspect diffus de ces tâches montre bien qu'il ne s'agit pas de phases smectiques mais de phases nématiques présentant des groupes cybotactiques. La position relative à 90° des tâches diffuses par rapport aux croissants indique que les dimères sont perpendiculaires aux plans des couches.

La présence de groupes cybotactiques dans les polymères A et C est confirmée par les études diélectriques sur des polyacrylates semblables au polymère C, ayant des espaceurs flexibles de longueurs variables (Njeumo, 1986). Celles-ci ont montré que le moment dipolaire apparent de la molécule est fortement inférieur au moment effectif de la molécule isolée.

Tableau II.1.4.a

Distances caractéristiques obtenues par diffraction des rayons X.

polymère	l (Å)	d (Å) *	d̄ (Å)
A	13,5	4,51	20
C	16,5	4,25	25,2

* halo diffus

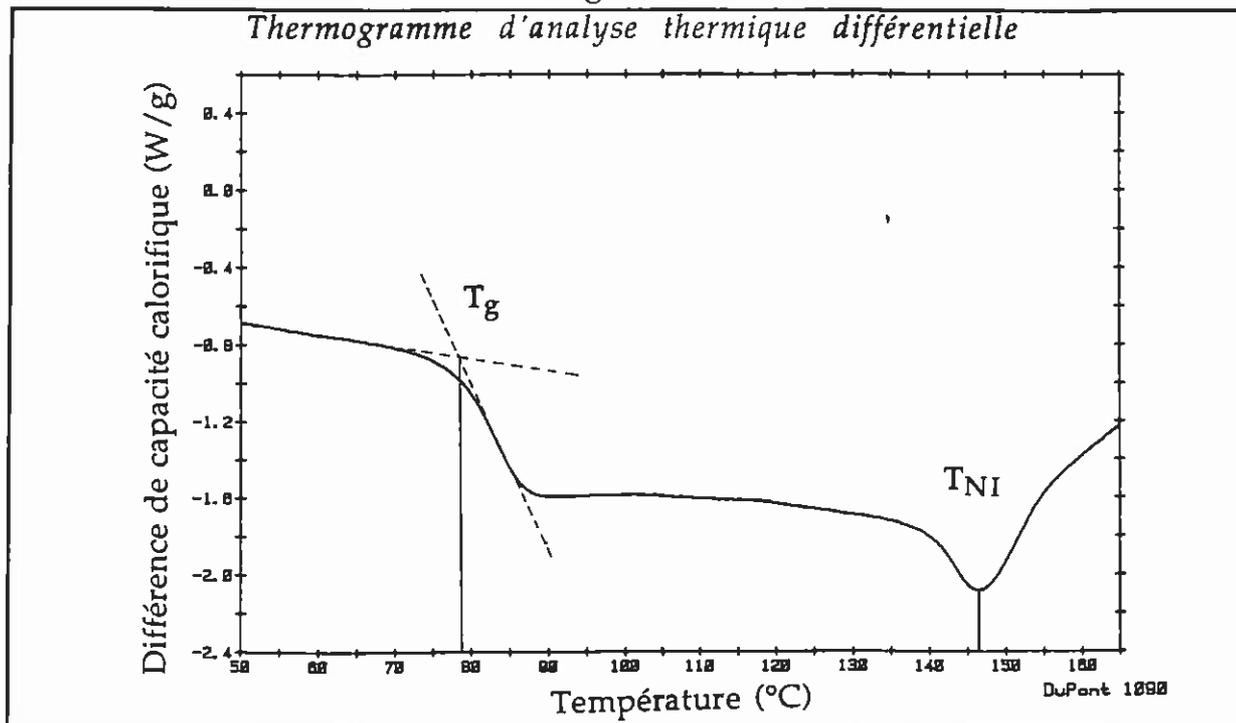
L'étude par diffraction des rayons X a confirmé le caractère isotrope des polymères B et D. L'absence aux petits angles d'anneaux diffus sur les clichés de poudre ou de tâches diffuses sur les clichés d'échantillons orientés montre que dans ces deux polymères la formation de dimères n'est pas favorisée dans l'état isotrope.

II.1.4.3 Détermination des températures de transition

o Transition vitreuse T_g , transition nématique/isotrope T_{NI}

Les températures de transition ont été déterminées par analyse thermique différentielle (ATD) sur un appareil Du Pont 1090, en montée en température, et à la vitesse de chauffe de 20°C/min. Les échantillons ont été séchés sous vide plusieurs jours préalablement à l'enregistrement des thermogrammes. La température de transition vitreuse a été estimée à partir du point d'intersection entre la ligne de base initiale et la droite obtenue lors de la rupture de pente durant la transition. Les polymères n'ont présenté au maximum qu'une transition du premier ordre en plus de la T_g . Ils ne sont par conséquent jamais polymorphes.

Fig.II.1.4.h



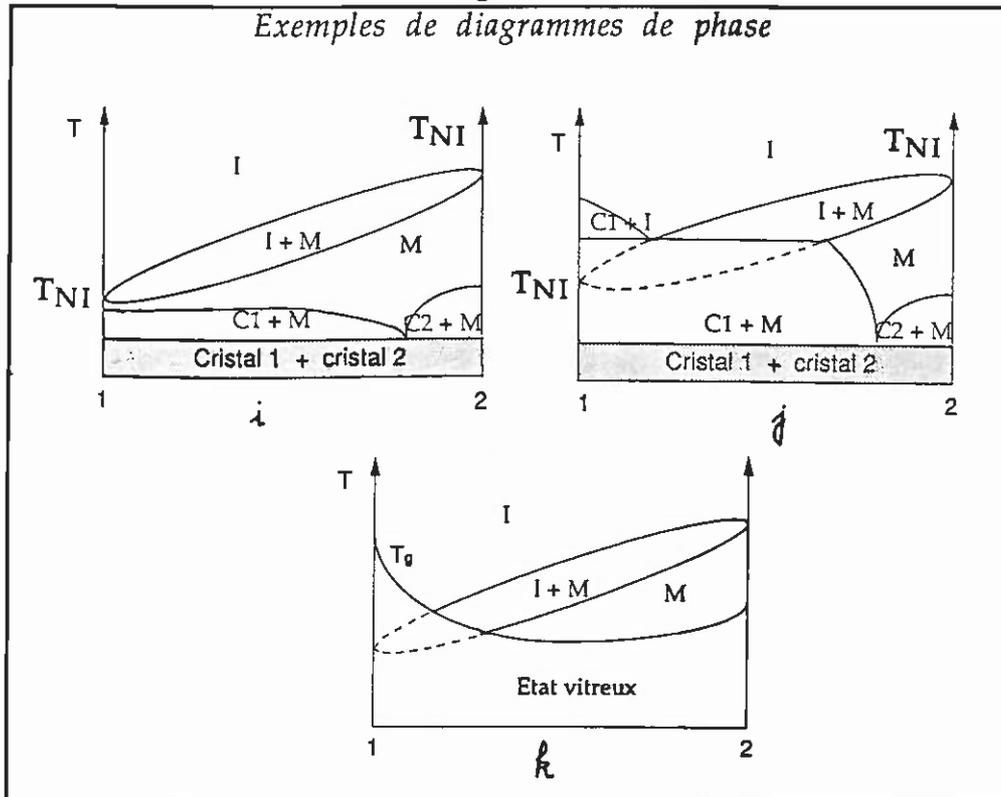
A titre d'exemple, le thermogramme du polymère A est donné dans la Fig.II.1.4.h. Les températures de transition des polymères A, B, C et D sont récapitulées dans le tableau II.1.4.b.

o Recherche des T_{NI} virtuelles par la méthode des diagrammes de phase

Principe

Les températures limites d'existence des phases "cristal liquide" d'un composé pur sont en général modifiées par addition d'un autre composé. Dans le cas où l'on mélange deux corps purs possédant une même phase mésomorphe, le diagramme de phase peut être calculé à partir des seules caractéristiques thermodynamiques des transitions des corps purs. Lorsque les deux composés ont des structures chimiques semblables, l'accord entre la théorie et l'expérience est excellent. L'allure générale du diagramme de phase est donnée dans la Fig.II.1.4.i(i). La notion de transition virtuelle s'impose d'elle même lorsqu'on considère le diagramme de phase d'un mélange binaire constitué d'un composé CL et d'un composé isotrope (Fig.II.1.4.i(j)). Dans l'exemple donné dans la figure, la température de transition virtuelle nématique/liquide isotrope (T_{NI})^v du constituant non mésomorphe s'obtient par extrapolation du fuseau d'équilibre nématique/isotrope déterminé pour les mélanges présentant une phase nématique. C'est une donnée fictive caractéristique du matériau, qui n'apparaît que lorsqu'elle est "révélée" par mélange avec un CL ou par l'application d'une contrainte extérieure (déformation mécanique, champ électrique). Au repos, la formation de la mésophase est empêchée par la cristallisation du composé.

Fig.II.1.4.i

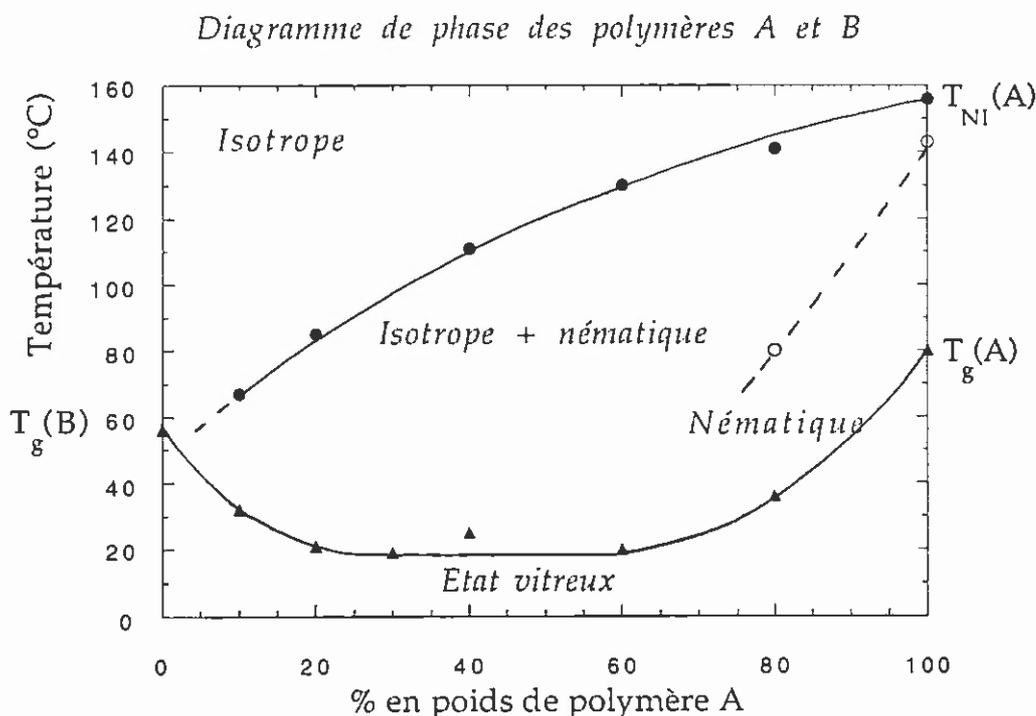


Dans le cas des polymères cristaux liquides, la transition vitreuse peut de la même façon figer le système avant que la phase nématique n'apparaisse. Il est donc possible de concevoir un diagramme de phase comme celui présenté dans la Fig.II.1.4.i(k).

La réponse en ONL des polymères B et D que nous avons étudiés dans ce travail nous a conduit à penser qu'ils possédaient une transition N/I virtuelle, hypothèse tout à fait justifiée si l'on considère leur structure chimique très proche de celle des polymères A et C nématiques. Nous avons utilisé la méthode du diagramme de phase pour déterminer les températures de transition virtuelles $(T_{NI})^v$ de ces composés.

Plusieurs mélanges A/B et C/D ont donc été réalisés, en solubilisant les polymères dans du tétrachloroéthane puis en séchant sous vide les échantillons obtenus sous forme de films. Les températures de transition vitreuse des différents mélanges ont été déterminées par ATD. Les températures de transition nématique/isotrope, difficiles à détecter sur les thermogrammes dès que la proportion en polymère mésomorphe devient trop faible, ont été obtenues par observation des textures au microscope polarisant.

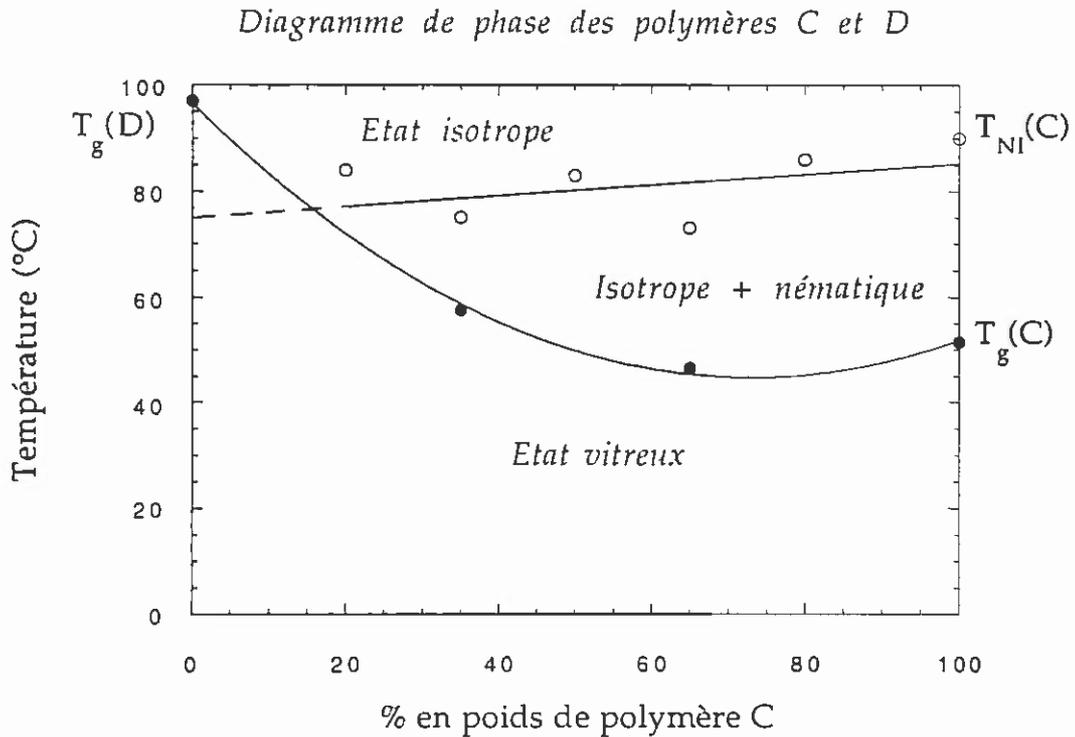
Fig.II.1.4.j



Cette méthode n'a pas toujours permis de déterminer les températures de transition nématique/isotrope avec précision, du fait de la proximité de la transition vitreuse. Entre T_g et $T_g+20^\circ\text{C}$, la viscosité du milieu est trop grande et l'organisation moléculaire est trop lente pour qu'une structure caractéristique puisse se développer dans un temps raisonnable. En outre, dans le cas des mélanges des polymères C et D un alignement spontané des molécules se produit, rendant alors la distinction entre l'état nématique homéotrope et l'état isotrope difficile, la préparation apparaissant, dans les deux cas, noire entre

polariseur et analyseur croisés. Les diagrammes de phase des mélanges de polymères A et B d'une part et C et D d'autre part sont donnés dans les Fig.II.1.4.j et Fig.II.1.4.k.

Fig.II.1.4.k



Même si certaines mesures manquent de précision, les résultats permettent de situer la transition nématique/isotrope virtuelle du polymère B entre 45°C et 56°C, et celle du polymère D entre 75°C et 92°C.

II.1.4.4 Détermination de la densité des polymères en masse

Nous avons déterminé la densité des polymères par immersion d'échantillons dans des solutions aqueuses d'hydroxyde de potassium dont les densités étaient contrôlées par la concentration en sel. La méthode consistait à ajuster celle-ci de façon à obtenir deux solutions salines, l'une plus dense, l'autre moins dense que le polymère en regardant le niveau de flottaison de l'échantillon. A titre d'exemple, nous avons obtenu pour le copolyéther A :

$$1,2592 ([\text{KOH}]=340\text{g/l}) < \rho_A < 1,2695 ([\text{KOH}]=355,5\text{g/l})$$

$$\rho_A = 1,264 \pm 0,005 :$$

et pour le polyacrylate C :

$$1,2387 ([\text{KOH}]=310\text{g/l}) < \rho_C < 1,2489 ([\text{KOH}]=325\text{g/l})$$

$$\rho_C = 1,244 \pm 0,006 :$$

Les propriétés caractéristiques des polymères A, B, C et D sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau II.1.4.b
Caractéristiques des polymères étudiés

Polymère	M _n	M _w	ρ (g/cm ³)	x	T _g (°C)	T _{NI} (°C)	(T _{NI}) ^v (°C)
A	13044	18639	1,264	80	79,5	146,5	-
B	11911	17022	1,264	55	56	-	45 - 56
C	3790	6000	1,244	100	51,5	90	-
D	22800	66850	1,244	100	97	-	75 - 92

II.1.5 Conclusion

Deux couples de polymères ont été choisis pour réaliser l'étude de la réponse en ONL des polymères cristaux liquides.

Le premier couple est constitué de deux copolyéthers A et B substitués à 80% et à 55% respectivement, dont nous avons réalisé la synthèse et la caractérisation. Leurs poids moléculaires moyens sont comparables ($\overline{M}_n \approx 12000$ et $\overline{M}_w \approx 18000$) ainsi que leur densité en masse ($\rho = 1,264\text{g/cm}^3$). Le polymère A, plus substitué, a une T_g plus élevée ($79,5^\circ\text{C}$) que le polymère B (56°C).

Le deuxième couple est constitué de deux homopolymères, un polyacrylate C et un polyméthacrylate D, disponibles commercialement. Le polymère C présente des poids moléculaires moyens plus faible que les trois autres polymères ($\overline{M}_n \approx 3790$ et $\overline{M}_w \approx 6000$), et le polymère D des poids moléculaires moyens plus élevés ($\overline{M}_n \approx 22800$ et $\overline{M}_w \approx 66850$). La température de transition vitreuse du polymère C est proche de celle du polymère B ($51,5^\circ\text{C}$), et celle du polymère D est la plus élevée des quatre polymères : $T_g = 97^\circ\text{C}$. Leur densité en masse n'a pas pu être déterminée avec beaucoup de précision, du fait de la difficulté à réaliser des échantillons sans bulles d'air.

Chaque couple est constitué d'un polymère cristal liquide (A et C), et d'un polymère semblable isotrope au repos.

La mésophase de type nématique des polymères A et C a été caractérisée par une étude au microscope polarisant, et confirmée par des mesures de diffraction des rayons X. Celles-ci ont également montré la présence de groupements cybotactiques dans la phase cristal liquide, c'est à dire de groupes de molécules disposées de façon antiparallèle et ordonnées en couches. Les distances caractéristiques obtenues indiquent que les mésogènes sous forme de dimères ne se recouvrent que partiellement (groupes cybotactiques de type S_{Ad}).

Les températures de transition nématique/isotrope ont été déterminées par analyse thermique différentielle, dévoilant une plage de stabilité thermique des mésophases étendue : $T_{NI} - T_g = 67^\circ\text{C}$ pour le polymère A et $38,5^\circ\text{C}$ pour le polymère C.

Les températures de transition nématique/isotrope virtuelles, c'est à dire inférieures à T_g , ont été déterminées pour les polymères B et D. Les diagrammes de phase réalisés pour cela ont conduit aux résultats suivants : $45^\circ\text{C} < (T_{NI})_v < 56^\circ\text{C}$ pour le polymère B et $75^\circ\text{C} < (T_{NI})_v < 92^\circ\text{C}$ pour le polymère D.

Les quatre polymères portent le même groupement mésogène : 4,4'-oxycyanobiphényl. Ses caractéristiques linéaires (μ_{01} , $\Delta\mu$, μ_{00}) et non-linéaires (β , γ) ont été déterminées à partir d'une molécule modèle, le 4,4'-octyloxycyanobiphényl, en solution dans le dioxane.

Les mesures du moment dipolaire μ_{00} ont été exploitées en comparant deux approches : la méthode de l'extrapolation à dilution infinie et la méthode de Guggenheim, et pour deux formulations des facteurs de champs locaux : Onsager et Debye. Une approche intermédiaire a également été proposée. Le moment dipolaire obtenu est légèrement plus élevé ($\mu_{00} = 5,1D$) que celui donné dans la littérature : $\mu_{00} = 4,4D$.

L'hyperpolarisabilité β a été déterminée par des mesures de GSHICE. Une méthode expérimentale plus précise a été proposée, consistant à normaliser l'intensité par rapport à des solvants de référence plutôt que par rapport à la silice. La valeur de β a ensuite été corrigée en tenant compte du terme du troisième ordre γ , obtenu par des mesures de troisième harmonique et avec le modèle à deux niveaux. Cette correction est très faible, et l'on trouve les valeurs statiques : $\beta_0 = 11,2 \cdot 10^{-30} \text{esu}$ avant correction et $\beta_0^{\text{cor}} = 10,5 \cdot 10^{-30} \text{esu}$ après correction.

Les mesures de GSHICE ont également permis d'évaluer la valeur de $\Delta\mu$ permettant d'avoir un bon accord avec le modèle à deux niveaux. La valeur obtenue, qui est celle que nous considérerons par la suite ($\Delta\mu = 15,8D$), est plus grande que celle obtenue par solvatochromisme ($\Delta\mu = 10,4D$).

II.2 POLARISATION DES FILMS MINCES

II.2.1 Préparation et caractérisation des films minces

II.2.1.1 Mode opératoire

Les propriétés non-linéaires des polymères A,B,C et D sont évaluées sur des films minces de 0,2 à 1 μ m d'épaisseur déposés sur un substrat. La qualité optique de ces films est primordiale pour l'obtention de résultats homogènes. Une méthode particulièrement adaptée pour la réalisation de telles couches minces est le dépôt à la tournette. Une solution concentrée (de 100 à 200g/l) de polymère est filtrée (filtres de porosité de 5 μ m) puis déposée sur le substrat. La rotation de l'échantillon à vitesse ω et accélération a contrôlées permet un étalement homogène par centrifugation. Dans un tel procédé, plusieurs paramètres sont à prendre en compte, influant sur l'épaisseur et l'homogénéité de la surface du film :

- le régime de rotation de la tournette. Le dépôt à la tournette s'effectue en deux temps : une première étape permet l'étalement de la solution, et une deuxième étape, à une vitesse de rotation plus rapide, conduit au séchage partiel du film. Les meilleurs résultats ont été obtenus dans les conditions suivantes :

1^{ère} phase: $a = 3000$ tours/min/s, $\omega = 2000$ tours/min pendant $t = 20$ s

2^{ème} phase: $a = 3000$ tours/min/s, $\omega = 5000$ tours/min pendant $t = 30$ s

Le dépôt à la tournette des films destinés aux mesures électro-optiques a été effectué sous azote à $\omega = 800$ tours/min.

- le choix du solvant. Le dépôt à la tournette impose des contraintes qui sont liées à la tension de vapeur saturante du solvant. Celle-ci ne doit pas être inférieure à une certaine limite, pour que le solvant ne s'évapore pas trop vite pendant la première phase de rotation, et que la solution s'étale du centre vers l'extérieur du support avec une viscosité constante. Elle ne doit pas non plus être trop élevée, de manière à ce que le solvant résiduel puisse être évaporé en partie durant la deuxième phase de rotation, et totalement au cours du séchage ultérieur effectué sous vide à une température inférieure à T_g .

En pratique, les solvants caractérisés par des températures d'ébullition T_{eb} d'environ 100°C conviennent. Il n'existe cependant pas de solvant universel, puisque le deuxième facteur intervenant dans les caractéristiques du dépôt est la viscosité de la solution. Celle-ci dépend à la fois de la viscosité du solvant, de la concentration en polymère, et des caractéristiques du polymère. Des solvants très polaires se révèlent souvent indispensables, si tant est qu'ils sont compatibles avec les conditions de tension de vapeur imposées. D'autres facteurs, moins facilement maîtrisables, interviennent également, comme la mouillabilité du substrat par la solution. Il est par conséquent indispensable pour obtenir de bons films de réaliser une recherche du solvant.

Plusieurs essais ont été réalisés sur une série de solvants. Pour les polymères étudiés nous avons pu classer les différents solvants par efficacité décroissante :

1,1,2,2 tetrachloroéthane ($T^{cb}=146^{\circ}\text{C}$) > 1,1,2 trichloroéthane ($T^{cb}=113^{\circ}\text{C}$) > diméthylformamide ($T^{cb}=155^{\circ}\text{C}$) > diméthylacétamide ($T^{cb}=165^{\circ}\text{C}$) > diméthylsulfoxyde ($T^{cb}=189^{\circ}\text{C}$) > cyclopentanone ($T^{cb}=130^{\circ}\text{C}$) > cyclohexanone ($T^{cb}=156^{\circ}\text{C}$) > tétrahydrofurane ($T^{cb}=66^{\circ}\text{C}$) > toluène ($T^{cb}=110^{\circ}\text{C}$).

Les dépôts ont par conséquent été réalisés à partir de solutions dans le 1,1,2 trichloroéthane et le 1,1,2,2 tétrachloroéthane, pour les mesures de GSH, et d'une solution à 20% dans le diméthylacétamide (DMAC) pour les mesures électro-optiques. Les polymères les plus difficiles à solubiliser sont les copolyéthers.

- Après dépôt, les films sont séchés sous vide afin d'éliminer toutes traces de solvant. Celles-ci pourraient en effet modifier les mesures d'indice, de densité optique, et surtout "plastifier" le film, c'est à dire abaisser la température de transition vitreuse. La température de séchage doit rester inférieure à T_g pour ne pas dégrader l'état de surface du film, et pour figer l'orientation isotrope des groupements mésogènes obtenue dans la solution d'origine. Cet état isotrope servira de référence lors de l'évaluation des paramètres d'ordre.

- L'épaisseur des films séchés est mesurée à l'aide d'un profilomètre "alpha-step", d'une précision d'une dizaine de nanomètres. Les films préparés pour les mesures de $\chi^{(2)}$ se devaient d'être suffisamment minces (0,2 à 0,5 μm) pour qu'aucun phénomène de saturation n'entache d'erreur les mesures de densité optique, alors que ceux destinés à la détermination des indices optiques devaient être plus épais tout en gardant un bon état de surface pour permettre d'observer plusieurs modes guidés. L'épaisseur des films réalisés pour les mesures d'électro-optique a été évaluée par microscopie interférométrique. La qualité des films allant en diminuant avec l'augmentation de leur épaisseur, nous nous sommes limités à des épaisseurs comprises entre 0,7 et 1 μm . Une légère inhomogénéité d'épaisseur a été mise en évidence sur certains échantillons, du centre vers l'extérieur, par la présence de franges d'interférence. On peut toutefois considérer que la régularité des films est satisfaisante (1 frange/5 cm).

- La nature des substrats utilisés comme support dépend du type des mesures effectuées par la suite sur les films. Lorsque l'étude fait intervenir une polarisation de l'échantillon par effet corona (voir paragraphe II.2.2.4), le substrat doit être conducteur et des plaques de verre standard de 1mm d'épaisseur et d'indice de réfraction constant dans le visible ($\sim 1,52$) ont été utilisées. En revanche, la possibilité d'avoir des modes guidés dans un film n'existe que si l'indice du substrat est suffisamment faible. En effet, le nombre de modes guidés dans un film organique de faible épaisseur croît lorsque la différence d'indice film/substrat augmente. Pour la détermination de l'indice optique des polymères ou les mesures de pertes, des plaques de silice de 1mm ou 0,5mm d'épaisseur ont été utilisées. Pour les mesures électro-optiques le substrat doit comporter une

électrode tout en restant transparent au faisceau optique. Les plaques de verre sont alors recouvertes d'un dépôt d'or de 200Å.

Le nettoyage des substrats est une étape importante, puisque la force de l'ancrage des mésogènes va dépendre de son efficacité. Il a été effectué à chaud par ultra-sons en présence de détergent puissant. Après plusieurs rinçages à l'eau distillée, les dernières impuretés organiques sont éliminées par pyrolyse en chauffant les plaques à 400°C pendant quelques heures.

II.2.1.2 Mesure des densités en chromophores, des indices de réfraction et des facteurs de champ locaux

o Densité en chromophores

Le nombre de chromophores par unité de volume N peut être déterminé de deux manières différentes : à partir soit de la densité ρ (masse/volume) du polymère en masse, soit de la densité optique A₀ d'un film de polymère pur. Dans ce dernier cas, on utilise une courbe d'étalonnage obtenue à partir de solutions de concentration connue d'un composé modèle renfermant le même groupement chromophore OOCB. Nous avons estimé N par ces deux méthodes, et comparé les résultats obtenus (tableau II.2.1.a).

La densité en chromophores peut être estimée à partir de la formule chimique du polymère, du degré de substitution x et de ρ. Ainsi, on calcule pour les copolyéthers A et B, le polyacrylate C et le polyméthacrylate D :

$$N_{(A,B)} = n/V = 10^6 \rho N_A x / (92,5 + 158,5x) \text{ (molécules/m}^3\text{)}$$

$$N_C = \rho N_A 10^6 / 307 \text{ (molécules/m}^3\text{)}$$

$$N_D = \rho N_A 10^6 / 321 \text{ (molécules/m}^3\text{)}$$

Tableau II.2.1.a
Densité en chromophores des polymères A, B, C et D

Polymère	A	B	C	D
% de -OφφCN	80	55	100	100
ρ	1,264	1,264	1,244	1,244
N 10 ²⁶ molé/m ³	27,6 ¹⁾ 21,9 ²⁾ 24,7 ± 2,8 ³⁾	23,4 ¹⁾ 20,0 ²⁾ 21,7 ± 1,7 ³⁾	24,4 ¹⁾ 26,6 ²⁾ 25,5 ± 1,1 ³⁾	23,3 ¹⁾ 24,4 ²⁾ 23,85 ± 0,55 ³⁾

- 1) Déterminé à partir de la densité ρ.
- 2) Déterminé à partir de la densité optique en fonction du nombre d'onde v.
- 3) Valeur moyenne

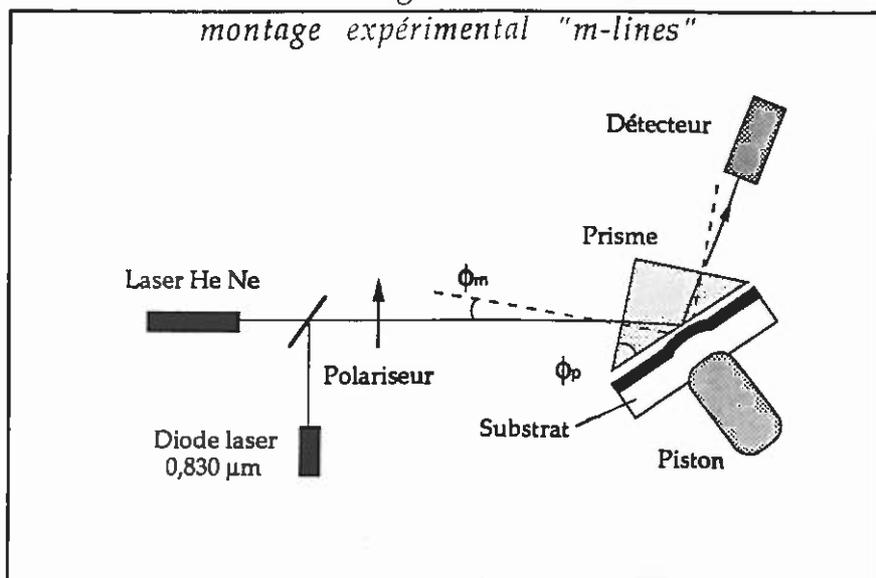
La densité en chromophores peut être également obtenue à partir des spectres d'absorption optique. Il faut considérer le coefficient d'extinction molaire ϵ égal à A_0/Ne , avec A_0 la densité optique maximum du pic d'absorption de l'échantillon d'épaisseur e contenant une densité volumique N de chromophores orientés de façon isotrope dans l'échantillon. Le coefficient d'extinction molaire du groupement $-O-\phi\phi-CN$ est déterminé à partir d'une solution de OOCB de concentration $C = 3,75 \cdot 10^{-2}$ g/l dans le dioxane. Les densités en chromophores sont données dans le tableau II.2.1.

o Indices de réfraction

Description de la méthode de mesure par réflexion totale ("m-lines")

La technique "m-lines" permet de mesurer les indices optiques et les épaisseurs de films minces de polymères. Le montage utilisé est représenté Fig.II.2.1.a. Une source laser supplémentaire a été montée en parallèle sur l'appareillage (METRICON PC2000) afin d'obtenir les indices aux longueurs d'ondes de $0,6328 \mu\text{m}$ (laser Hélium-Néon) et $0,830 \mu\text{m}$ (laser à semi-conducteur). La dispersion de l'indice du matériau peut ensuite être déterminée au moyen de l'équation de Sellmeier.

Fig.II.2.1.a

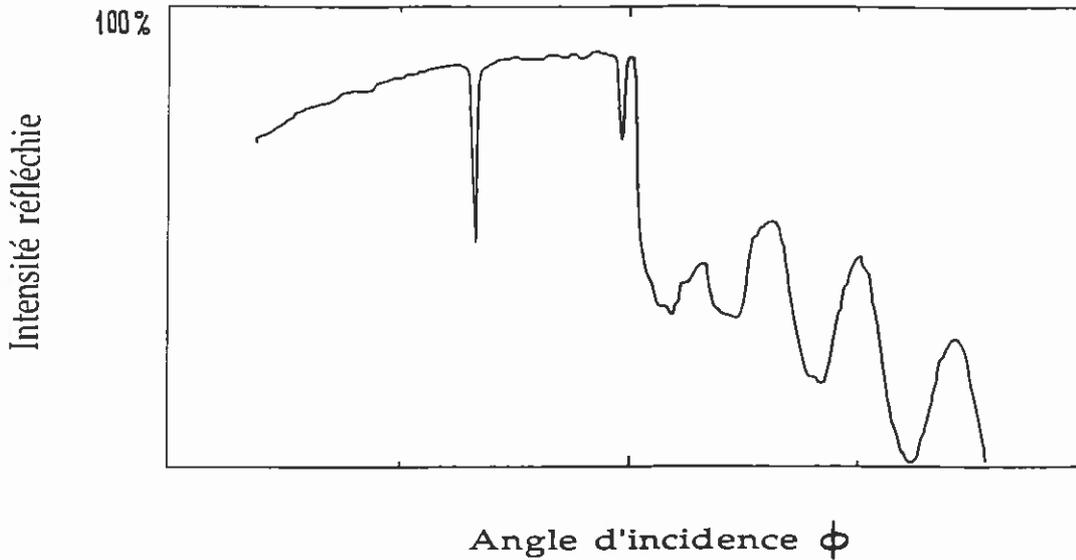


Le principe de cette technique repose sur la recherche des angles d'incidence ϕ_m du faisceau laser pour lesquels il y a excitation des modes guidés dans le film. L'ensemble {piston, substrat/film, prisme} est animé d'un mouvement de rotation, et l'intensité du faisceau sortant du prisme est enregistré en fonction de l'angle d'incidence par une photodiode silicium-germanium. Le prisme utilisé est à très fort indice, de manière à avoir réflexion totale à l'interface prisme/film organique. Il existe cependant des angles

d'incidence particuliers pour lesquels l'onde évanescente dans la couche d'air comprise entre le prisme et le film va permettre l'apparition d'un mode guidé dans le film organique (Ulrich *et al*, 1973). L'intensité lumineuse détectée en sortie subira alors une diminution brutale, perçue comme un pic négatif sur la courbe de mesure $I=f(\phi)$ (Fig.II.2.1.b).

Fig.II.2.1.b

Intensité réfléchie en fonction de l'angle d'incidence ϕ



Les angles d'incidence ϕ_m correspondent aux valeurs de ϕ pour lesquelles la projection sur le plan du film du vecteur d'onde dans le prisme devient égale au vecteur d'onde d'un mode guidé d'ordre m (l'ordre du mode étant le nombre de noeuds de l'onde stationnaire perpendiculairement au plan du film). L'indice effectif de ce mode est donné par l'équation:

$$n_m = n_p \sin\left(\phi_p + \arcsin\left[\frac{\sin \phi_m}{n_p}\right]\right) \quad \text{II.2-1}$$

où n_p et ϕ_p sont l'indice et l'angle du prisme comme indiqué sur la Fig.II.2.1.a. Les indices ordinaire et extraordinaire du matériau, n_o et n_e , respectivement perpendiculaire et parallèle à la normale au plan du film, peuvent être déterminés à partir de la condition de résonance qui est la suivante,

$$2 k_z e + 2 \phi_{sb} + 2 \phi_{sp} = 2 m \pi \quad \text{II.2-2}$$

en considérant les déphasages dus à la réflexion totale aux interfaces du film (sur le substrat $2 \phi_{sb}$ et sur la face supérieure du film $2 \phi_{sp}$). Le polariseur intervenant au niveau du faisceau incident permet de travailler soit en mode Transverse Electrique TE (onde ordinaire), soit en mode Transverse Magnétique TM (onde extraordinaire). Deux formulations distinctes de l'équation II.2-2 en découlent,

que l'on peut regrouper en une seule, en prenant $n_f=n_o$ et $\alpha=0$ en polarisation TE, et $n_f=n_e$ et $\alpha=1$ en polarisation TM :

$$\pi m = \frac{2 \pi e n_o}{\lambda} \sqrt{1 - \frac{n_m^2}{n_f^2}} \cdot \arctan \left[\left(\frac{n_o}{n_{sp}} \right)^{2\alpha} \frac{n_{sp}}{n_o} \frac{\sqrt{\left(\frac{n_m}{n_{sp}} \right)^2 - 1}}{\sqrt{1 - \left(\frac{n_m}{n_f} \right)^2}} \right] - \arctan \left[\left(\frac{n_o}{n_{sb}} \right)^{2\alpha} \frac{n_{sb}}{n_o} \frac{\sqrt{\left(\frac{n_m}{n_{sb}} \right)^2 - 1}}{\sqrt{1 - \left(\frac{n_m}{n_f} \right)^2}} \right] \quad \text{II.2-3}$$

où λ est la longueur d'onde du faisceau incident, et n_{sb} et n_{sp} les indices optiques (isotropes) du substrat et du prisme.

Si le film est isotrope, $n_f=n_e=n_o$ et ces équations font apparaître deux inconnues (e et n_f). Il faut alors avoir au moins deux modes guidés dans une polarisation donnée, ou bien faire des mesures dans les deux configurations TE et TM. Si le film est anisotrope, il faudra au moins trois mesures pour déterminer les trois paramètres (e , n_o et n_e), dont une au moins dans la configuration TM qui permet d'accéder à n_e . La précision sera d'autant plus grande que le nombre de modes dont on disposera sera important, d'où l'intérêt d'avoir des films les plus épais possibles. On peut aussi mesurer les épaisseurs des films indépendamment pour confirmer les résultats. Les solutions des équations données par l'expression II.2-3 peuvent être obtenues par une méthode graphique, en cherchant le point d'intersection des droites correspondant aux différentes valeurs de m caractéristique des modes observés, défini par ses coordonnées (e , n_o) en TE, puis (e , n_e) en TM. La validité des résultats peut alors être testée en vérifiant que toutes les droites se coupent bien en un même et unique point.

Résultats

Les résultats sont consignés dans le tableau II.2.1.b.

Tableau II.2.1.b
Indices de réfraction et coefficients de l'équation de Sellmeier simplifiée (équ. II.2-4)

Polymère	$n(0,633\mu\text{m})$	$n(0,830\mu\text{m})$	a	b
A	1,6433	1,6268	2,5875	0,0356
B	1,6157	1,6015	2,5149	0,0301
C *	1,6211	1,6074	2,5353	0,0292

* on prendra les mêmes valeurs pour le polymère D.

En fait, on doit faire intervenir les indices de réfraction à la longueur d'onde de mesure λ et à $\lambda/2$ dans l'exploitation des mesures de second harmonique. La dispersion est décrite par l'équation de Sellmeier simplifiée :

$$n^2(\lambda) = a - b/(\lambda_{\max}^2 - \lambda^2) \quad \text{II.2-4}$$

dans laquelle les coefficients a et b sont calculés pour chaque polymère à partir des indices mesurés précédemment. Les coefficients a et b calculés avec λ exprimé en μm et $\lambda_{\max}=0,292\mu\text{m}$ sont donnés dans le tableau II.2.1.b

o Facteurs de champ locaux

Le groupement mésogène étudié s'inscrit dans un cylindre de longueur $l=12\text{\AA}$ et de largeur $a=5\text{\AA}$. L'espaceur qui le relie à la chaîne macromoléculaire étant court peut s'orienter partiellement avec le mésogène, et contribuer à la longueur de l'ellipsoïde. Celle-ci sera au maximum égale à $13,5\text{\AA}$ pour les copolyéthers, et $16,5\text{\AA}$ pour les polyacrylate et polyméthacrylate. Les valeurs correspondantes du rapport $x=l/a$ sont 2,7 et 3,3. L'équation I.2-10 donne par suite $L_{\perp\max}=0,438$ et $0,452$ respectivement. On a donc, d'après l'équation I.2-11 :

$$L_{\perp}(\text{polymères A,B}) \approx 1/3+0,10\langle P_2 \rangle$$

$$L_{\perp}(\text{polymères C,D}) \approx 1/3+0,12\langle P_2 \rangle$$

Le facteur de champ local parallèle est :

$f(\omega)_{//} \approx 1+\{1/3-0,20\langle P_2 \rangle\}(n_e^2(\omega)-1)$ pour les polymères A et B
$f(\omega)_{//} \approx 1+\{1/3-0,24\langle P_2 \rangle\}(n_e^2(\omega)-1)$ pour les polymères C et D

Pour pouvoir effectuer les calculs, on doit déterminer n_e en fonction de $\langle P_2 \rangle$. Nous avons utilisé pour cela :

- la relation entre Δn et $\langle P_2 \rangle$: $\Delta n = n_e - n_o \approx (n_{//} - n_{\perp}) \cdot \langle P_2 \rangle$ (cf. paragraphe II.2.2.1), avec n_e et n_o les indices optiques en TM et TE respectivement, et $n_{//}$ et n_{\perp} leurs valeurs pour un matériau parfaitement ordonné. La valeur de $(n_{//} - n_{\perp})$ est obtenue en s'appuyant sur les mesures à $0,589\mu\text{m}$ de n_o , n_e et $\langle P_2 \rangle$ en fonction de la température effectuées par Sen *et al* (1983) pour OOCB. La valeur obtenue est $(n_{//} - n_{\perp}) \approx 0,267$, et on utilisera cette valeur en négligeant sa dispersion entre $1,0642\mu\text{m}$ et $0,532\mu\text{m}$.

- la relation entre l'indice moyen déduit des mesures décrites précédemment et les indices ordinaires et extraordinaires :

$$\bar{n}^2(\omega) = (2n_o^2(\omega) + n_e^2(\omega)) / 3,$$

dont on prend la formule approchée :

$$\bar{n}(\omega) = (2n_o(\omega) + n_e(\omega)) / 3.$$

La dispersion de $\bar{n}(\omega)$ est prise en compte à l'aide de l'équation de Sellmeier, pour obtenir les valeurs à $1,0642\mu\text{m}$ et $0,532\mu\text{m}$.

Ceci permet de calculer simplement $n_c(\omega)$, et on trouve:

$$n_c(\omega) = \bar{n}(\omega) + 0,178 \langle P_2 \rangle$$

Les valeurs de $f(\omega)_{//}$ et $f(2\omega)_{//}$ obtenues finalement sont répertoriées dans le tableau suivant :

Polymère	A		B		C		D	
	$f(\omega)_{//}$	$f(2\omega)_{//}$	$f(\omega)_{//}$	$f(2\omega)_{//}$	$f(\omega)_{//}$	$f(2\omega)_{//}$	$f(\omega)_{//}$	$f(2\omega)_{//}$
0	1,54	1,59	1,51	1,56	1,52	1,54	1,52	1,54
0,4	1,47	1,51	1,45	1,48	1,46	1,47	1,46	1,47
0,45	1,46	1,50	1,44	1,47	1,45	1,46	1,45	1,46
0,6	1,42	1,46	1,44	1,43	1,41	1,42	1,41	1,42
0,8	1,36	1,39	1,35	1,37	1,36	1,37	1,36	1,37

La correction introduite en considérant l'anisotropie des facteurs de champs locaux n'est pas négligeable, puisque le produit $f(\omega)^2 f(2\omega)$ diminue de 3,8 à 2,6 lorsque le paramètre d'ordre varie de 0 à 0,8 pour le polymère A. Pour le calcul des coefficients non-linéaires à la fin de ce chapitre nous prendrons les valeurs obtenues pour un paramètre d'ordre de 0,6 pour les polymères A et C cristaux liquides, et pour un paramètre d'ordre de 0,45 pour les polymères B et D qui subissent une transition isotrope/nématique sous champ comme nous le verrons. Ceci donne pour chacun des polymères étudiés le produit $f(\omega)^2 f(2\omega)$ suivant :

polymère	A	B	C	D
$f(\omega)_{//}^2 f(2\omega)_{//}$	2,94	3,05	2,82	3,07

Le facteur de champ local statique $f(0)$ est calculé en prenant la formule d'Onsager I.1-13 ou la formule de Buckingham I.2-12.

En prenant l'indice de réfraction statique moyen égal à 1,5 à partir des données du tableau II.2.1.b et la constante diélectrique moyenne $\epsilon = 11$ mesurée par R. Njeumo (1986) sur un polyacrylate identique au polymère C, on trouve avec la formule d'Onsager $f(0) = 1,9 \approx 2,0$.

La formule de Buckingham fait intervenir un facteur de forme A donné par le rapport des axes de l'ellipsoïde moléculaire, soit $c/a = b/a = 0,37$ (polymères A et B) et $c/a = b/a = 0,30$ (polymères C et D). La figure donnée par Osborn donne $A = 0,125$ et $0,095$, respectivement. L'équation I.2-12 conduit finalement à $f(0)_{//} = 1,32$ et $f(0)_{//} = 1,24$ en prenant l'indice optique statique moyen et la constante diélectrique moyenne. La correction résultant du facteur de forme est très importante, et au vu des résultats obtenus, nous verrons par la suite de quel formalisme, Onsager ou Buckingham, nous devons tenir compte.

formalisme	Polymères A et B	Polymères C et D
Onsager	$f(0)_{//}=2$	$f(0)_{//}=2$
Buckingham	$f(0)_{//}=1,32$	$f(0)_{//}=1,24$

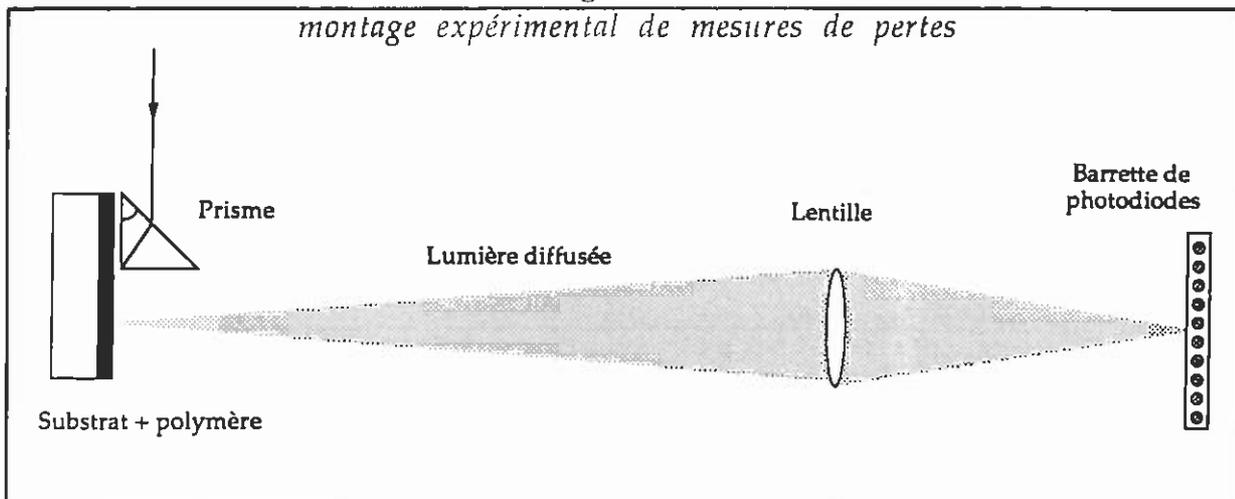
II.2.1.3 Mesure de pertes par propagation

o Méthode de mesure

L'utilisation d'un matériau non-linéaire en optique guidée ne peut être envisagée que si la diminution de l'intensité lumineuse résultant des pertes par absorption ou diffusion ne dépasse pas une certaine limite imposée par le cahier des charges du dispositif à réaliser. En pratique, les exigences à satisfaire conduisent à une valeur maximale de perte de 1 à 2 dB par centimètre. Une des critiques principales formulées à l'encontre de l'utilisation des cristaux liquides comme matériaux d'optique non-linéaire est leur caractère diffusant dû à la présence de domaines ou aux fluctuations du directeur dans un monodomaine. Nous avons montré dans ce mémoire que la polarisation du matériau sous un champ électrique intense devait permettre d'éliminer pour une grande part la diffusion (voir Annexe). Des mesures de pertes ont donc été réalisées afin de vérifier ce résultat.

Les mesures de pertes en mode TE des guides ont été effectuées sur le dispositif mis au point au Laboratoire de Physique Electronique des Matériaux (LPEM, CEA Saclay) et représenté Fig.II.2.1.c.

Fig.II.2.1.c



La source utilisée peut être soit un laser Hélium-Néon émettant à $0,6328\mu\text{m}$, soit un laser à semi-conducteur émettant à $0,830\mu\text{m}$. Comme dans la technique "m-lines", la méthode consiste à réaliser un couplage entre le faisceau incident, polarisé en TE, et un prisme d'indice élevé. Il est possible de faire varier l'angle d'incidence du faisceau de façon à réunir les conditions nécessaires à la propagation d'un mode guidé dans le film. Le prisme est taillé à angle droit afin

d'éviter le découplage du mode vers le prisme. Le plan de la couche a son image sur une barrette de photodiodes. Chaque photodiode est numérotée, et la connaissance du grandissement transversal de la lentille permet de connaître l'intensité de lumière diffusée à une abscisse donnée. Ces valeurs sont traitées par micro-ordinateur afin d'obtenir l'exponentielle de décroissance $dB=f(\text{distance})$ comme le montre la Fig.II.2.1.d. On peut alors estimer les pertes observées sur un centimètre de distance.

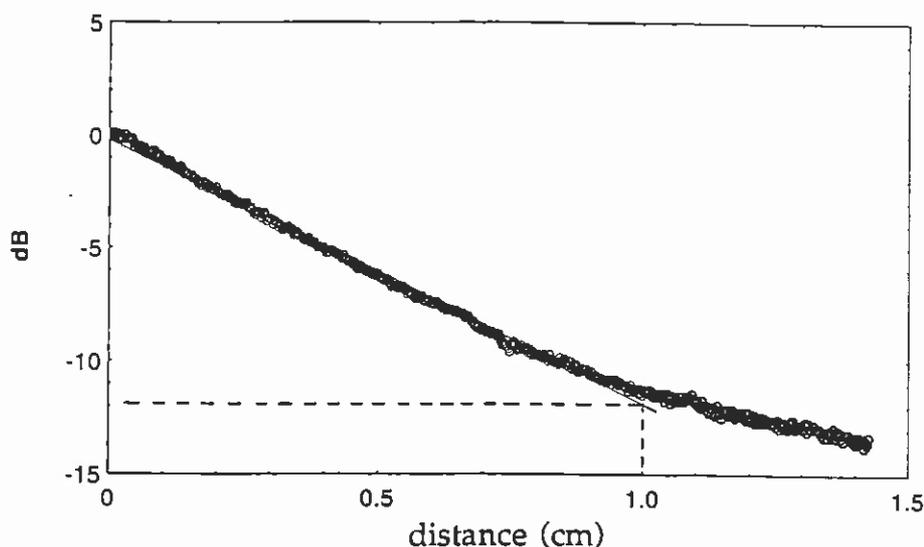
o *Résultats*

Nous avons effectué des mesures sur deux films de polymère C : un film a, d'épaisseur $e=0,5\mu\text{m}$ (non séché) et un film b d'épaisseur $e=1,15\mu\text{m}$ (séché sous vide à 30°C), dans lesquels l'état isotrope est figé. Les pertes dans le matériaux à $0,830\mu\text{m}$ sont estimées à :

5 dB/cm pour le film a
 pour le mode zéro (indice du mode : 1,528)
12 dB/cm pour le film b

Fig.II.2.1.d

Pertes dans un film de polymère C, à l'état isotrope métastable figé après dépôt



La valeur plus élevée obtenue pour le film b peut être due au fait que l'état figé n'est pas parfaitement homogène, un début d'organisation CL pouvant se former au cours du séchage. Remarquons cependant qu'elle ne peut correspondre véritablement à un état CL polydomaine, qui serait fortement plus diffusant. Il est possible également que les pertes électromagnétiques du film a soient simplement réduites du fait que le film soit plus mince, et le champ réparti de manière plus importante dans l'air et la silice.

Des mesures de pertes dans des films de polymère C à l'état cristal liquide après polarisation sont en cours de réalisation.

II.2.2 Etude de l'orientation des chromophores

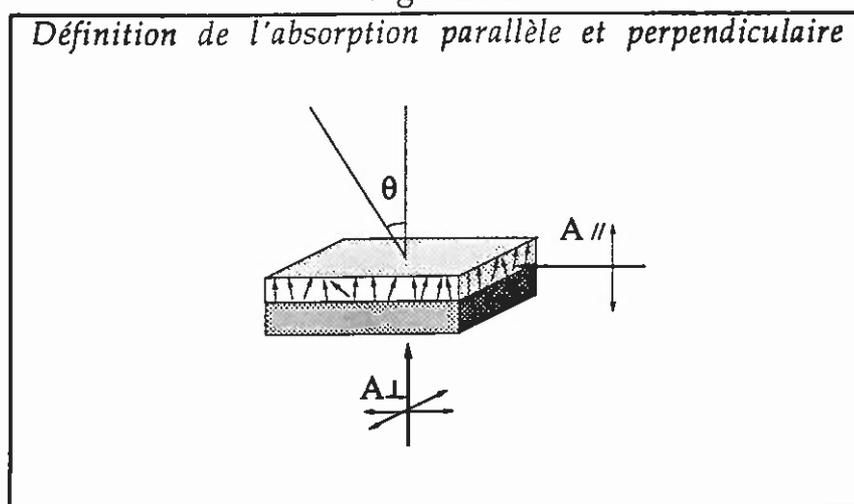
II.2.2.1 Détermination du paramètre d'ordre

o Par des mesures d'absorption optique

dans l'hypothèse d'une liberté de rotation complète du mésogène (Page et al, 1990)

Il est possible d'évaluer l'état d'orientation dans les films en considérant que les chromophores, de forme fortement anisotrope, possèdent un moment de transition représenté par un vecteur porté par le grand axe de la molécule. L'absorption due à une molécule dépend par conséquent de l'angle que fait l'axe moléculaire avec la direction de polarisation du faisceau incident ; plus exactement, elle est proportionnelle au carré de la projection du moment de transition sur le vecteur polarisation. Si on appelle θ l'angle entre une molécule et la normale au film, l'absorption $A_{//}$ est l'absorption déterminée pour un faisceau polarisé parallèlement à la normale au film (donc proportionnelle à $\cos^2\theta$) et A_{\perp} est l'absorption correspondant à un faisceau polarisé perpendiculairement à la normale (donc proportionnelle à $\sin^2\theta$) comme schématisé sur la Fig.II.2.2.a.

Fig.II.2.2.a



L'absorption totale de l'ensemble des molécules est par conséquent fonction de leur distribution d'orientation dans le milieu, et s'écrit en termes de valeurs moyennes thermodynamiques des fonctions $\cos^2\theta$ ou $\sin^2\theta$ (cf. paragraphe I.2.3).

Dans la configuration dans laquelle on se trouve, il n'est pas possible de déterminer $A_{//}$, car le film est trop mince pour y faire passer le faisceau de

mesure. L'ordre dans le matériau est donc estimé par rapport à l'état isotrope, que l'on note A_0 . Le rapport A_{\perp}/A_0 ne dépend que de l'état d'orientation, et s'écrit :

$$\frac{A_{\perp}}{A_0} = \frac{\int_0^{\pi} \sin^2\theta \exp(-U/kT) 2\pi \sin\theta \, d\theta / \int_0^{\pi} \sin^2\theta 2\pi \sin\theta \, d\theta}{\int_0^{\pi} \exp(-U/kT) 2\pi \sin\theta \, d\theta / \int_0^{\pi} 2\pi \sin\theta \, d\theta} \quad \text{II.2-5}$$

où U est l'énergie interne.

Dans un cristal liquide, U peut être décrit au moyen de la théorie du champ moléculaire (annexe A). Lorsqu'un ordre polaire est induit dans la matériau à la suite de l'application d'un champ électrique, U est donné par les modèles théoriques introduits au paragraphe I.3.2.

Si l'on fait apparaître la valeur moyenne thermodynamique de $\sin^2\theta$ dans l'expression II.2-5, et si l'on calcule le terme émanant de la fonction d'orientation isotrope, il vient :

$$\frac{A_{\perp}}{A_0} = \langle \sin^2\theta \rangle \frac{\int_0^{\pi} \sin^3\theta \, d\theta}{\int_0^{\pi} \sin^3\theta \, d\theta} = \frac{3}{2} \langle \sin^2\theta \rangle \quad \text{II.2-6}$$

Il devient alors très simple de relier le rapport A_{\perp}/A_0 au paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$:

$$\langle P_2 \rangle = \frac{\langle 3 \cos^2\theta - 1 \rangle}{2} = 1 - \frac{3}{2} \langle \sin^2\theta \rangle = 1 - \frac{A_{\perp}}{A_0} \quad \text{II.2-7}$$

La détermination de $\langle P_2 \rangle$ est donc effectuée par rapport à l'état isotrope. Pour les systèmes qui nous intéressent, il est donc nécessaire d'effectuer une mesure de l'absorption avant de polariser le film. Il est quelquefois difficile d'être sûr que cet état de référence est totalement isotrope. En effet, la méthode de dépôt à la tournette peut induire une orientation des chaînes macromoléculaires, et les plaques de verre, parfaitement nettoyées, utilisées comme substrat peuvent donner lieu à des forces d'ancrage importantes, se traduisant par un alignement des groupements mésogènes.

Notons qu'une orientation des chromophores selon une direction parallèle au substrat permet de mesurer séparément A_{\perp} et A_{\parallel} sur l'échantillon orienté. Dans ce cas le paramètre d'ordre est déterminé avec moins d'ambiguïté

et s'écrit, au vu de l'équation II.2-5 et de son homologue pour l'absorption parallèle :

$$\langle P_2 \rangle = \frac{A_{//} - A_{\perp}}{A_{//} + 2A_{\perp}} \quad \text{II.2-8}$$

qui découle de l'équation II.2-7 en remplaçant A_0 par $(A_{//} + 2A_{\perp})/3$.

Il n'est pas fait état dans ces calculs des modifications apportées par des facteurs correctifs pour l'anisotropie. Ceux-ci interviennent uniquement dans le cas des cristaux liquides, c'est à dire dans le cas où l'orientation est suffisamment importante pour induire une anisotropie telle que le facteur de champ local parallèle soit différent du facteur de champ local perpendiculaire. En prenant les expressions des facteurs de champs locaux proposées précédemment (équation I.2-9) le terme correctif g à introduire est :

$$g = \left(\frac{A_{//}}{A_{\perp}} \right)^{\text{cor}} \left(\frac{A_{\perp}}{A_{//}} \right) = \frac{n_e}{n_o} \left(\frac{n_o^2 + 2}{n_e^2 + 2} \right)^2 < 1 \quad \text{II.2-9}$$

g est inférieur à 1, et le paramètre d'ordre calculé en tenant compte des corrections serait par conséquent plus faible :

$$\langle P_2 \rangle = 1 - \frac{3}{g \left(\frac{A_{//}}{A_{\perp}} \right) + 2} < 1 - \frac{3}{\frac{A_{//}}{A_{\perp}} + 2} \quad \text{II.2-10}$$

selon l'hypothèse de Robin

Dans le cas de l'hypothèse de Robin (paragraphe I.3.1.1) les valeurs moyennes orientationnelles sont calculées en effectuant l'intégration sur l'élément d'angle solide $d\Omega = 2 d\theta$. L'ordre obtenu après dépôt n'est plus nul, puisqu'il existe une plus grande probabilité d'avoir des chromophores orientés selon la normale au substrat. L'absorption du film après dépôt, A^* , que l'on prendra comme référence, ne correspond donc pas ici à un état isotrope. Nous avons effectué le calcul à partir de l'équation II.2.5 :

$$\frac{A_{\perp}}{A^*} = \langle \sin^2 \theta \rangle_{2D} \frac{\int_0^{\pi} d\theta}{\int_0^{\pi} \sin^2 \theta d\theta} = 2 \langle \sin^2 \theta \rangle_{2D} \quad \text{II.2-11}$$

où l'indice 2D indique qu'il s'agit d'une valeur moyenne calculée sur un espace à deux dimensions.

Les mesures d'absorption avant et après orientation permettent de calculer le paramètre d'ordre dans le film, donc à trois dimensions, suivant la nouvelle formulation :

$$\langle P_2 \rangle = 1 - \frac{3}{2} \langle \sin^2 \theta \rangle_{2D} = 1 - \frac{3}{4} \frac{A_{\perp}}{A^*} \quad \text{II.2-12}$$

A l'état initial ($A_{\perp}=A^*$), l'ordre est non nul et la valeur de $\langle P_2 \rangle$ est de 0,25.

o Par des mesures de biréfringence

Les phénomènes de biréfringence ($\Delta n = n_e - n_o$) observés dans les matériaux cristaux liquides voient leur origine dans la forte différence entre les indices perpendiculaire (n_{\perp}) et parallèle ($n_{//}$) au long axe des molécules mésogènes. Comme nous l'avons vu, la technique "m-lines" permet de déterminer séparément les indices extraordinaires et ordinaires n_e et n_o . Elle présente donc l'avantage par rapport aux mesures d'absorption de permettre de calculer le paramètre d'ordre sans les incertitudes relatives au caractère isotrope ou ordonné de l'état de référence. Par contre elle impose de connaître, comme nous allons le voir, soit l'écart $\Delta n_0 = (n_{//} - n_{\perp})$ entre les indices parallèle et perpendiculaire du cristal liquide parfaitement ordonné, soit l'indice n_p de la chaîne polymère sans mésogène.

La connaissance de $(n_{//} - n_{\perp})$ à la longueur d'onde considérée permet de calculer $\langle P_2 \rangle$ de façon simple avec la relation $\langle P_2 \rangle = \Delta n / (n_{//} - n_{\perp})$ (Wendorff *et al* 1989). En réalité, une détermination précise de $\langle P_2 \rangle$ nécessite de considérer l'expression $\langle P_2 \rangle = (\alpha_e - \alpha_o) / (\alpha_{//} - \alpha_{\perp})$.

Les polarisabilités sont reliées aux indices optiques par l'équation II.1-5 donnée plus avant dans le texte. Les polarisabilités effectives dans l'état nématique peuvent être calculées à partir des indices optiques avec différents modèles (de Neugebauer, Vuks, et Maier et Saupe). Les résultats respectifs pour des alkyloxycyanobiphényles, dont le OOCB, sont discutés par Sen *et al* (1983). Les valeurs de $\alpha_{//}$ et α_{\perp} pour un ordre parfait sont déterminées en traçant $\alpha_e(T)$ et $\alpha_o(T)$, puis en extrapolant à $T=0K$.

La biréfringence dépend de la longueur d'onde de mesure. Cependant, elle varie beaucoup moins fortement avec la longueur d'onde que les indices de réfraction $n_{//}$ et n_{\perp} .

Lorsque le matériau est faiblement orienté, le paramètre d'ordre peut être déterminé connaissant, non plus $(n_{//} - n_{\perp})$, mais l'indice n_p de la chaîne macromoléculaire sans chromophores. L'expression du paramètre d'ordre est alors (Böttcher, 1973) :

$$\langle P_2 \rangle \approx \frac{\Delta n}{n_e + 2n_o - 3n_p} \quad \text{II.2-13}$$

II.2.2.2 Estimation de l'orientation induite par la technique de dépôt à la tournette

Il est nécessaire d'évaluer l'état d'orientation des chromophores après dépôt, puisque celui-ci servira de référence pour la détermination du degré d'ordre atteint par polarisation. A cette fin, nous avons réalisé une série de mesures des indices optiques n_o et n_e en divers points, répartis aléatoirement, d'un film de polymère C, d'environ $0,95\mu\text{m}$ d'épaisseur.

Les valeurs obtenues pour n_o , n_e , Δn et $\langle P_2 \rangle$ à $0,633\mu\text{m}$ sont données dans le tableau II.2.2.a. $\langle P_2 \rangle$ est calculé en prenant $(n_{//} - n_{\perp}) \approx 0,267$ comme lors du calcul des facteurs de champ local.

Tableau II.2.2.a
Indices optiques, biréfringence et paramètre d'ordre en différents points d'un film après dépôt à la tournette

λ (μm)	Position	n_e	n_o	$\Delta n = n_e - n_o$ (10^{-3})	$\langle P_2 \rangle$	$\langle P_2 \rangle$ moyen
0,633	1	1,6190	1,6206	- 16	- 0,06	- 0,07±0,02
	2	1,6200	1,6213	- 13	- 0,05	
	3	1,6187	1,6208	- 21	- 0,08	
	4	1,6195	1,6217	- 22	- 0,08	
	5	1,6191	1,6212	- 21	- 0,08	
	6	1,6194	1,6212	- 18	- 0,07	

Les valeurs obtenues pour la biréfringence Δn sont systématiquement négatives, ce qui nous amène à conclure que la centrifugation induit une orientation préférentielle des mésogènes parallèlement au plan de la plaque. Cet effet est cependant très faible puisque le paramètre d'ordre est proche de zéro, indiquant que le film est pratiquement isotrope. Dans la suite de notre mémoire de thèse, l'hypothèse de Robin ne sera pas retenue pour expliquer les phénomènes observés puisque celle-ci implique que les mésogènes soient orientés perpendiculairement au substrat, le film étant alors caractérisé par un paramètre d'ordre de 0,25.

II.2.2.3 Etude de l'orientation des chromophores par effet thermique

Les films de polymères étudiés sont coulés à partir de solutions concentrées, et leur état isotrope est ensuite figé lors de l'évaporation du solvant à une température inférieure à T_g . Nous avons étudié l'évolution des spectres d'absorption UV en fonction de la température, en introduisant dans le spectromètre une plaque chauffante thermorégulée. Ce système était constitué d'une plaque de cuivre reliée à une thermistance et percée d'un trou d'environ 1cm de diamètre pour permettre le passage du faisceau UV.

Les spectres d'absorption ont été enregistrés en mettant en référence une plaque de verre identique à celle sur laquelle le film avait été déposé, de façon à éliminer la contribution due à l'absorption du verre. Toutefois, aux faibles longueurs d'onde celle-ci devient trop importante, et les spectres sont inexploitablement en dessous de $0,28\mu\text{m}$. Nous avons préféré travailler dans ces conditions plutôt que d'utiliser un substrat transparent en dessous de $0,28\mu\text{m}$, comme par exemple la silice, afin de retrouver des conditions d'ancrage identiques à celles qui seront présentes lors de la polarisation des films.

Les spectres d'absorption obtenus mettent en évidence deux effets : la variation de la densité optique maximale au cours du traitement thermique et l'existence de deux massifs dans la bande d'absorption.

o Variation de la densité optique maximale

Le traitement thermique d'un film de polymère A ou C dans des conditions identiques à celles réalisées au cours de la polarisation conduit à une légère augmentation de l'absorption optique sur toute la gamme de longueur d'onde. Ce résultat peut être attribué à un phénomène de diffusion dû à la phase cristal liquide. A la température de transition vitreuse, les mouvements moléculaires sont suffisants pour atteindre un ordre cristal liquide microscopique, mais aucune orientation prédominante macroscopique n'apparaît. Des mesures identiques ont été effectuées pour le polymère C, pour différents temps de traitement thermique (7, 15, 30, 45 et 60min) et à une température correspondant aux conditions de polarisation utilisées dans l'étude ultérieure. Des résultats similaires ont été obtenus.

Si l'on abaisse graduellement la température à partir de l'état isotrope (obtenu à $T > T_{NI}$), il se produit une diminution de l'intensité du maximum d'absorption comme le montrent les Fig. II.2.2.b(i) et (j) pour les polymères A et C.

A haute température, l'organisation moléculaire est facilitée, et les groupements mésogènes tendent à s'orienter perpendiculairement au substrat, phénomène quasi général pour les molécules "cristal liquide" portant un groupement terminal très polaire comme le groupement CN. Cet effet est particulièrement net pour le polymère A pour lequel l'orientation homéotrope est marquée et le film peut être considéré comme un monodomaine, comme l'indique l'absence de diffusion. Tel n'est pas le cas pour le polymère C qui renferme pourtant le même groupement mésogène.

Il est possible que la chaîne polyacrylate, plus rigide que la chaîne polyéther, soit à l'origine de cette difficulté d'orientation macroscopique, en imposant des contraintes s'opposant à l'organisation moléculaire. Il se peut également que les atomes d'oxygène de la chaîne polyéther en formant des liaisons hydrogènes avec le substrat, facilitent l'ancrage homéotrope des mésogènes alors que de telles liaisons ne peuvent exister avec le polyacrylate.

Fig.II.2.2.b(i)

Spectres d'absorption d'un film de polymère A à différents stades de l'orientation par abaissement de la température de 155°C à 22°C

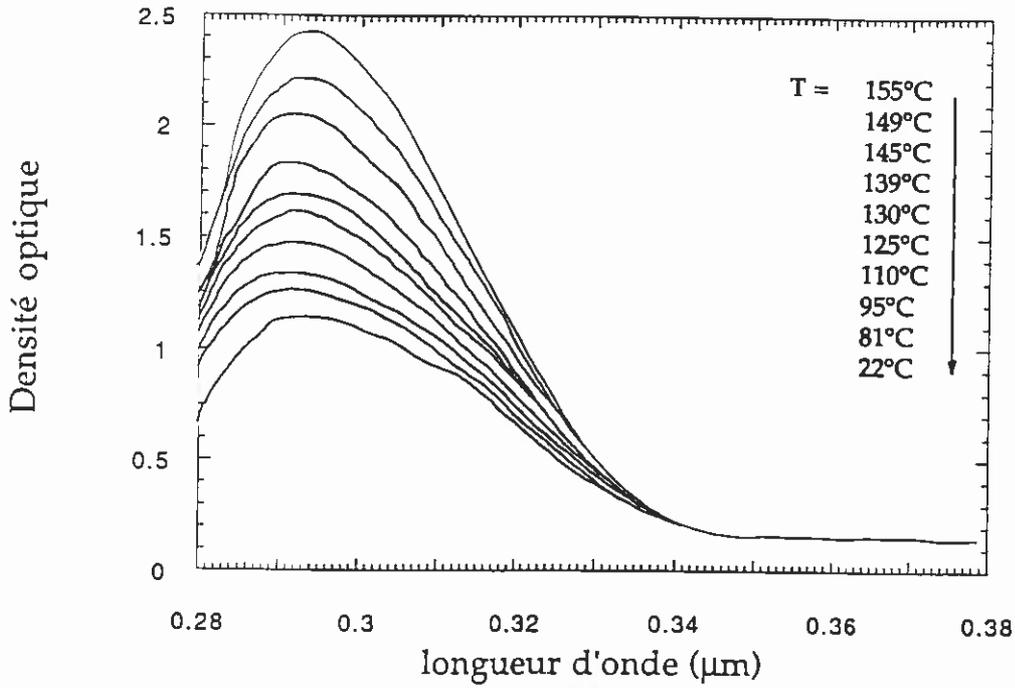
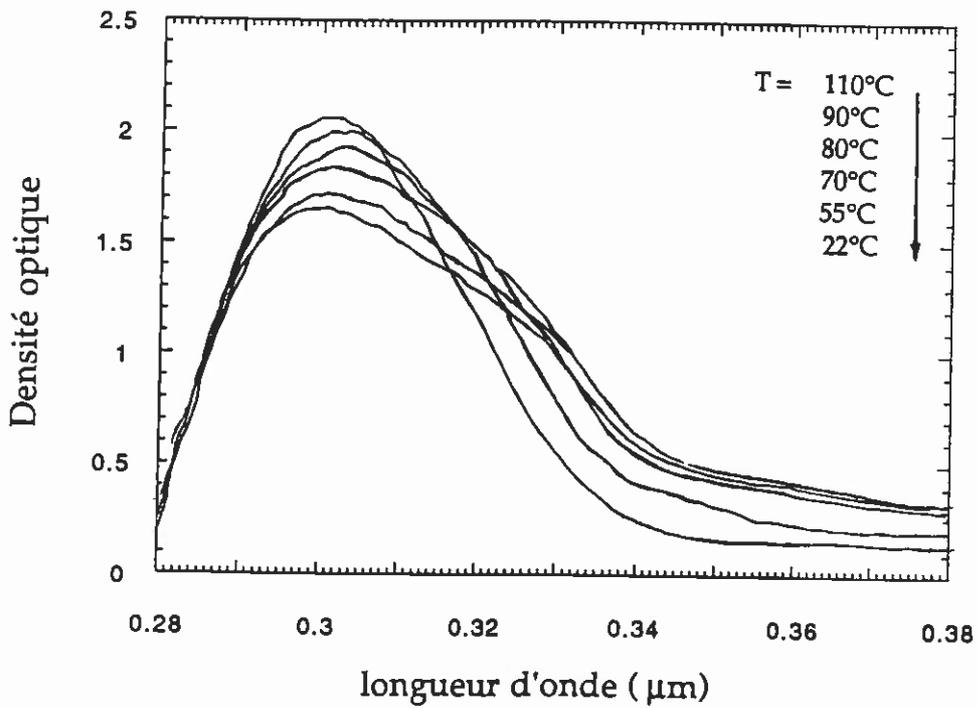


Fig.II.2.2.b(j)

Spectres d'absorption d'un film de polymère C à différents stades de l'orientation par abaissement de la température de 110°C à 22°C



L'importance des forces d'ancrage dans l'obtention d'un monodomaine homéotrope a été montrée pour le polymère A. L'augmentation de l'épaisseur des films s'est traduite par une diminution du paramètre d'ordre atteint après recuit, et ce jusqu'à des valeurs négatives, et l'utilisation de substrats en KBr ou en KRS_5 a conduit à une orientation planaire ($\langle P_2 \rangle \approx -0,3$).

o *Déplacement en longueur d'onde du maximum d'absorption*

Les traitements thermiques précédents nous ont permis de mettre en évidence une déformation des spectres d'absorption, qui deviennent fortement asymétriques lors de l'orientation homéotrope. Les bandes d'absorption des polymères A et C apparaissent comme la superposition de deux bandes correspondant à des λ_{max} différents. En effectuant une décomposition de tous les spectres obtenus (Fig.II.2.2.c), il nous a été possible d'estimer la différence des longueurs d'onde des deux maxima à environ $0,025 \mu\text{m}$.

Plusieurs hypothèses peuvent rendre compte de ce phénomène :

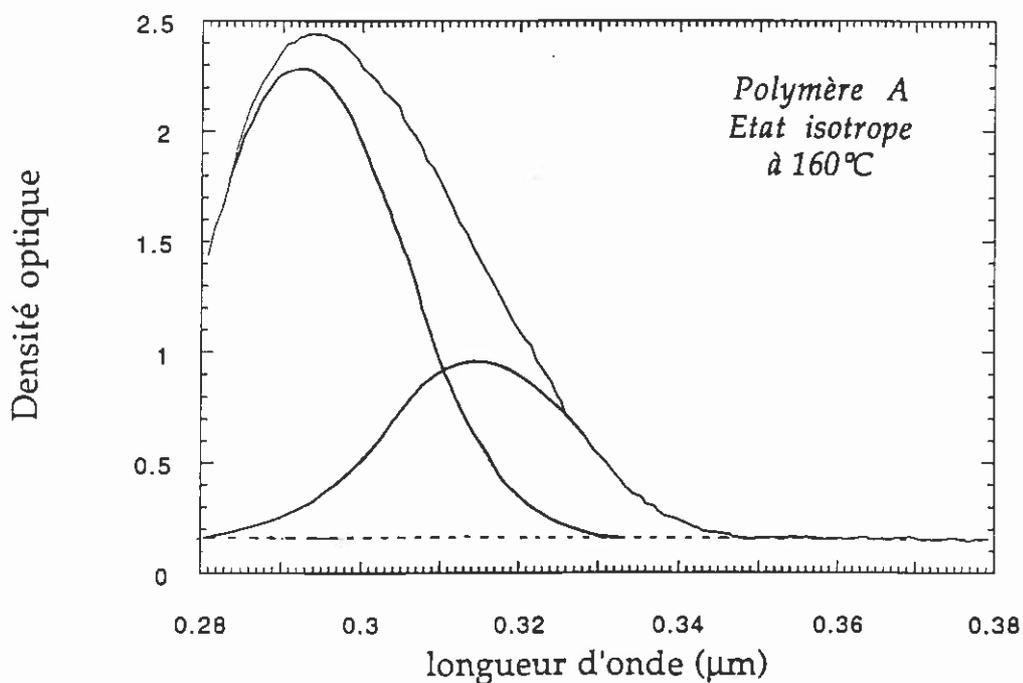
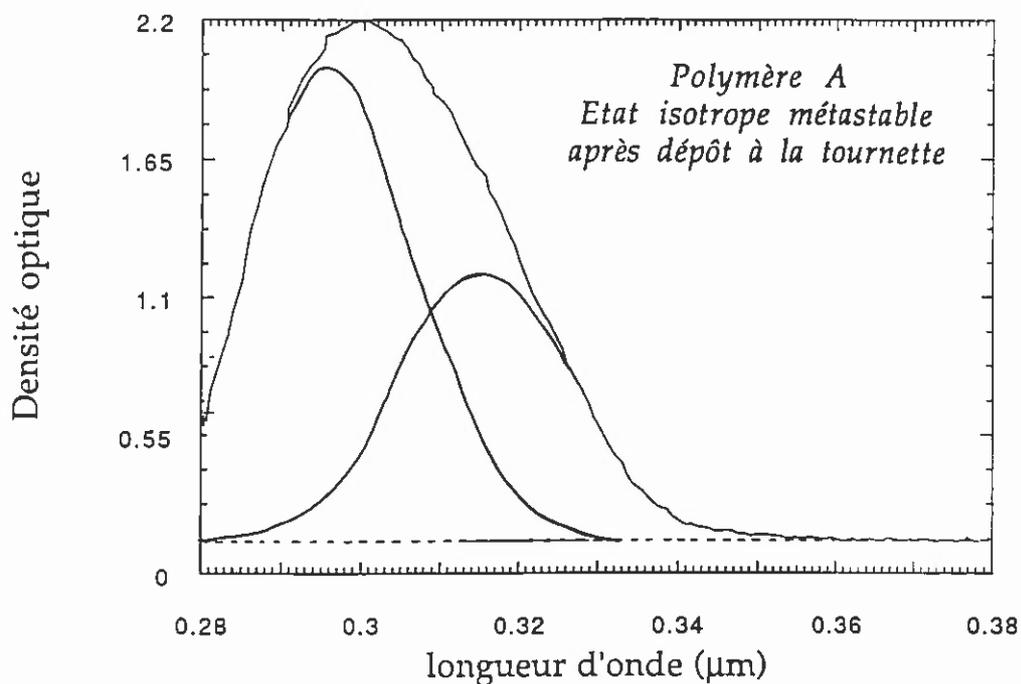
- l'anisotropie du facteur de champ local. Cet effet ne peut être perceptible que si l'échantillon CL est polydomaine. Le facteur de champ local introduit alors une différence entre les maxima d'absorption des domaines cristaux liquides orientés parallèlement et perpendiculairement au champ. Cependant la variation de $0,025 \mu\text{m}$ est trop importante pour lui être attribuée. Les spectres d'absorption obtenus parallèlement et perpendiculairement au directeur d'un échantillon nématique orienté d'un oxycyanobiphényle (Khoo *et al*, 1993) mettent en évidence un décalage de quelques nm uniquement.

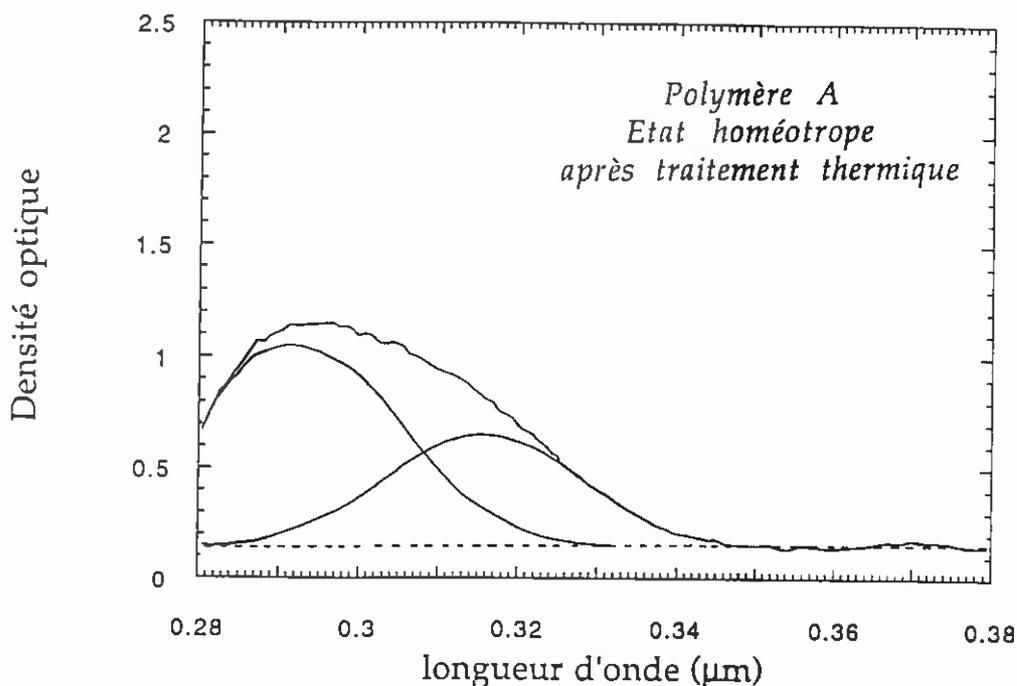
- la modification de la longueur d'onde du maximum d'absorption des mésogènes résultant d'une variation de l'angle de torsion formé par les deux plans des cycles aromatiques. La présence de deux conformations pourrait résulter de l'ancrage d'une partie des groupements mésogènes parallèlement à la surface du substrat, favorisant un arrangement coplanaire des deux noyaux aromatiques. Le pic d'absorption observé aux faibles longueurs d'onde ($\lambda_{\text{max}}=0,292 \mu\text{m}$) correspondrait aux mésogènes non ancrés, pour lesquels les calculs d'énergie conformationnelle et des études par différentes techniques spectroscopiques ont montré que l'angle de torsion des plans des cycles était de 40° à l'état isotrope et de $20-30^\circ$ à l'état cristal liquide. Le pic d'absorption situé aux grandes longueurs d'onde ($\lambda_{\text{max}}=0,317 \mu\text{m}$) serait dû aux groupements mésogènes ancrés, un angle de torsion nul induisant les effets de conjugaison les plus grands. Une telle hypothèse impliquerait un déplacement du pic d'absorption associé aux mésogènes "libres" vers les faibles longueurs d'onde à la transition nématique/isotrope, l'angle de torsion augmentant et, par suite, le degré de conjugaison diminuant. On s'attendrait également à une diminution du pic d'absorption correspondant aux mésogènes ancrés, l'influence des forces d'ancrage devant être considérablement amoindries dans l'état isotrope. Aucun de ces effets n'a été observé, ce qui permet d'écarter cette hypothèse.

- la formation de dimères. Cette dernière hypothèse est la plus plausible, d'autant que la formation de dimères est favorisée lorsque la température diminue.

Fig.II.2.2.c

Décomposition en deux bandes des spectres d'absorptions d'un même film de polymère A dans différentes conditions





Si dans un premier temps on considère le polymère A, la dernière hypothèse conduit à penser que l'affaiblissement de la bande d'absorption globale observé quand on abaisse la température depuis l'état isotrope est le résultat, d'une part de l'orientation homéotrope des monomères et des dimères qui implique une diminution des pics d'absorption correspondants ($\lambda_{\max}=0,292 \mu\text{m}$, $\lambda_{\max}=0,317 \mu\text{m}$) d'autre part du passage de certains monomères à l'état de dimères. Notons que le maximum d'absorption du chromophore en solution dans le dioxane se situe vers λ_{\max} de $0,292 \mu\text{m}$, confirmant l'attribution de la bande d'absorption associée aux monomères.

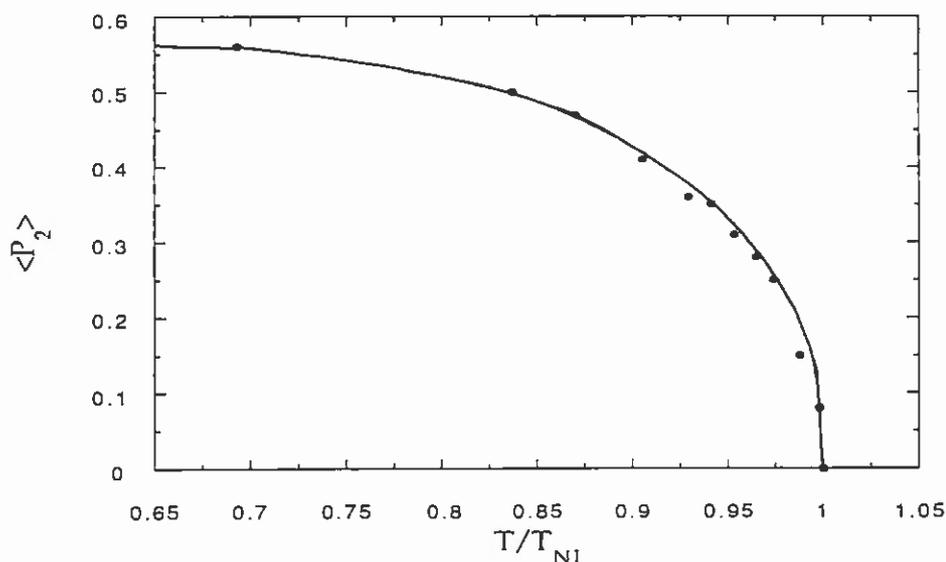
Après décomposition des spectres en deux bandes élémentaires, on a constaté en comparant les intensités respectives des bandes que la proportion de dimères pouvait être plus importante dans les films figés dans un état métastable isotrope après dépôt à la tournette que dans les films observés à température élevée, c'est à dire dans l'état isotrope stable. Cette observation permet de comparer les coefficients d'extinction des monomères et des dimères. On constate que ceux-ci sont sensiblement identiques si la concentration est exprimée en g/l. En effet, la diminution de la densité optique au maximum d'absorption $\delta A_D=0,27$ de la bande dimère conduit à une augmentation de la densité optique au maximum d'absorption de la bande monomère d'une quantité équivalente $\delta A_D=0,24$. La variation du pourcentage de dimères entre l'état isotrope stable à 160°C (28%) et l'état isotrope métastable obtenu après dépôt à la tournette (jusqu'à 40-50%) dépend des conditions de séchage et d'évaporation du solvant, et se traduit par un déplacement du maximum de la bande d'absorption globale vers les grandes longueurs d'onde de 0 à $0,010 \mu\text{m}$. Une étude de l'influence du temps et de la température de séchage a permis de vérifier par ailleurs que ce déplacement n'était pas dû à des effets de solvant.

L'évaluation du paramètre d'ordre après orientation par traitement thermique à partir des spectres UV est par suite délicate. Si on considère en première approximation la variation de la densité optique au maximum de la bande d'absorption globale par rapport à l'état isotrope à 160°C on trouve, pour le polymère A, $\langle P_2 \rangle = 0,56$. En considérant la diminution de la densité optique au maximum d'absorption du pic monomère après décomposition du spectre, on trouve 0,57. Toutefois cela revient à négliger le passage monomères \rightarrow dimères. Sachant que les coefficients d'extinction spécifiques sont les mêmes pour les monomères et les dimères, et si l'on suppose que ceux-ci s'orientent de façon identique, on peut estimer la variation de densité optique due au passage monomères \rightarrow dimères à 0,25. Le paramètre d'ordre calculé en tenant compte de cette correction est de 0,52, ce qui est inférieur de 18% aux prédictions théoriques (cf. paragraphe III.3, $\langle P_2 \rangle = 0,68$, pour un rapport $T/T_{NI} = T_g/T_{NI} = 0,84$, si on considère que les mouvements sont bloqués en dessous de T_g).

La première valeur calculée à partir de la bande globale est donc surestimée d'environ 10%. La variation du paramètre d'ordre calculée de cette manière en fonction de la température (Fig.II.2.2.d) a l'allure classique des courbes obtenues pour les CLs.

Fig.II.2.2.d

Evolution du $\langle P_2 \rangle$ d'un film de polymère A lorsque la température décroît de T_{NI} à la température ambiante.



Remarquons qu'à la transition isotrope/nématique, le maximum d'absorption associé aux monomères ne se décale pas vers les plus grandes longueurs d'onde et reste égal à 0,292 μm , valeur observée lors des mesures en solution. L'angle dièdre compris entre les deux plans des noyaux aromatiques ne varie donc pas de façon notable.

Le polymère C ne semble pas s'orienter spontanément de façon homéotrope par effet thermique, et la diminution de l'absorption résulte uniquement du passage monomères → dimères. La diffusion venant se superposer à l'absorption rend la décomposition des spectres délicate. Il semble cependant que la diminution d'amplitude de la bande "monomère" soit à peu près équivalente à l'augmentation d'amplitude de la bande "dimère". La proportion de dimères à basse température peut être estimée à ≈40%, ce qui est proche de la proportion déterminée pour le polymère A.

II.2.2.4 Etude de l'orientation sous champ électrique

o Déplacement du λ_{max} sous champ : effet Stark (Page et al, 1990)

Lorsque les films sont polarisés sous champ, le paramètre d'ordre augmente, et la densité optique de la bande d'absorption diminue de la même manière qu'au cours de l'orientation homéotrope induite thermiquement. Si le spectre d'absorption est enregistré sous champ, il intervient une modification supplémentaire du spectre d'absorption, liée à la variation de la fréquence de résonance de la molécule sous champ. La fréquence de résonance témoigne de l'énergie nécessaire pour passer de l'état fondamental à l'état excité, et l'application d'un champ statique E_p intense va changer cette énergie en apportant une contribution de la forme $-\mu E_p \cos\theta$ à l'état fondamental et à l'état excité. Il s'ensuit un déplacement du maximum d'absorption dit "effet Stark". La variation de l'énergie de transition est liée au champ appliqué et à la différence du moment dipolaire entre l'état fondamental et l'état excité, $\Delta\mu$, et le déplacement en fréquence peut s'écrire :

$$\Delta\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)} = (\Delta\mu E_p \cdot \cos\theta) / hc \tag{II.2-14}$$

Il dépend par conséquent de la distribution d'orientation au sein du matériau. La variation moyenne du déplacement du maximum d'absorption A_{\perp} est évaluée en calculant la quantité :

$$\Delta\nu_{\perp} = -\left(\frac{\Delta\mu E_p}{hc}\right) \frac{\int_0^{\pi} \cos\theta \cdot \sin^2\theta G(\theta) 2\pi \sin\theta \, d\theta}{\int_0^{\pi} \sin^2\theta G(\theta) 2\pi \sin\theta \, d\theta} \tag{II.2-15}$$

où le dénominateur permet de supprimer les effets résultant de la modification de la distribution d'orientation sous champ (diminution de la densité optique).

Le calcul a été effectué dans le cas des matériaux isotropes classiques, à l'aide des fonctions de Langevin. En prenant $u = \mu E_p / kT$, on a :

$$\Delta\nu_{\perp} = -\left(\frac{\Delta\mu E_p}{hc}\right) \frac{\mathcal{L}_1(u) - \mathcal{L}_3(u)}{1 - \mathcal{L}_2(u)} \approx -\left(\frac{\Delta\mu E_p}{hc}\right) \frac{u}{5} \tag{II.2-16}$$

où $\mathcal{L}_n(u)$ sont les fonctions de Langevin définies en Annexe D.

Le champ de polarisation qui apparaît dans cette formule est le champ vu effectivement par les molécules. Page (1990) introduit le facteur de champ local statique d'Onsager, qu'il estime environ à deux dans les matériaux qu'il a considérés.

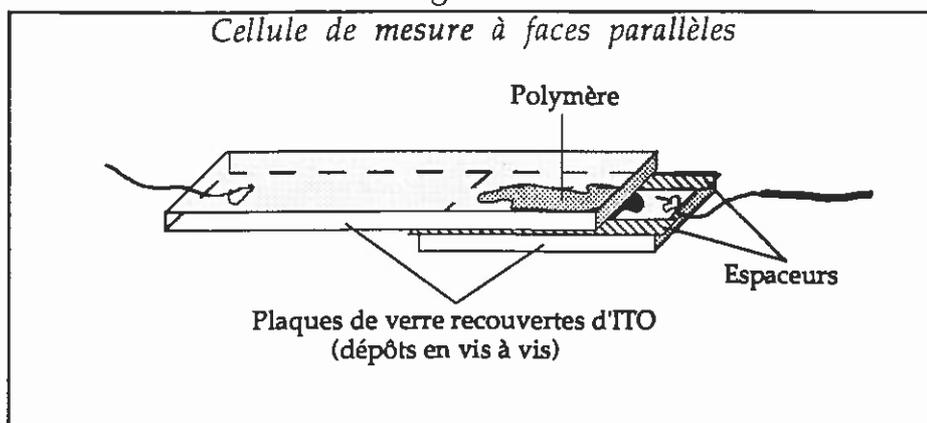
Une modification de ce calcul pour tenir compte du caractère cristal liquide des matériaux étudiés dans ce travail sera donnée au paragraphe III.3.

o Orientation par électrodes

- Présentation de la méthode de mesure pour l'étude de l'orientation sous champ électrique continu ou alternatif

Les polymères sont étudiés dans des cellules transparentes permettant les observations au microscope polarisant (Fig.II.2.2.e).

Fig.II.2.2.e



Celles-ci sont réalisées au laboratoire avec deux lames de verre recouvertes d'un dépôt conducteur d'ITO (Oxyde d'Indium In_2O_3) préalablement activé par chauffage à 400°C pendant 3 heures. Un traitement de surface mécanique est réalisé en frottant les plaques sur une moquette enduite de pâte diamantée suivant une direction donnée, afin d'obtenir une orientation planaire des mésogènes par ancrage. Les plaques de verre sont ensuite nettoyées par ultra-sons dans un bain d'acétone. L'épaisseur de cellule, e , de l'ordre de $10\mu\text{m}$, est obtenue en insérant entre les plaques de verre des cales de mylar, polymère inerte d'épaisseur contrôlée, puis en encollant les faces latérales. Elle est mesurée à l'aide des franges d'interférence que l'on observe par des mesures d'absorption en faisant varier la longueur d'onde (spectromètre UV-visible). Le contact électrique entre les fils du circuit et l'ITO est réalisé par une soudure à l'argent. Le polymère est ensuite introduit par capillarité à une température légèrement inférieure à celle de la transition nématique/isotrope.

La cellule est placée dans une enceinte thermorégulée (Mettler), entre polariseur et analyseur croisés. Elle est éclairée en lumière blanche, et l'intensité lumineuse I en sortie du microscope est mesurée grâce à un photomultiplicateur, et enregistrée en fonction du temps.

Un générateur de tension AC ou DC et un amplificateur permettent d'appliquer une tension perpendiculairement aux plaques, qui ne doit pas dépasser 0,2MV/cm, sous peine d'induire un claquage de la cellule par court circuit.

Le suivi de l'orientation est réalisé par l'enregistrement des spectres d'intensité lumineuse et l'observation des textures au microscope. Lorsque l'orientation planaire est homogène, la préparation est uniforme. Quatre positions d'extinction sont données lorsqu'on fait tourner perpendiculairement à la direction d'observation. Si les molécules s'orientent uniformément, le directeur subit un angle de distorsion θ constant dans l'espace. On voit défiler les couleurs de Newton. En effet, le déphasage introduit lors de la traversée du matériau est égal à $\phi = 2\pi\delta/\lambda$, avec $\delta = f(n_{//}, n_{\perp}, \theta, e) = \Delta n e$, où Δn est la biréfringence. En lumière blanche, ce déphasage se traduit par l'extinction de la lumière à une longueur d'onde correspondant à une couleur précise, et la préparation apparaît colorée. n_e et n_o peuvent être calculés si l'on connaît $n_{//}$ et n_{\perp} , comme l'intersection de l'ellipsoïde des indices avec les axes du polariseur et de l'analyseur. Lorsque θ devient égal à 90° C, l'alignement homéotrope est atteint, et la préparation apparaît complètement noire.

Résultats

Dans le cadre d'un travail préliminaire effectué en vue de comprendre les processus d'orientation sous champ électrique alternatif et continu, nous avons étudié le copolyéther A et un polyacrylate du même type que le polymère C, mais dont l'espaceur est allongé d'un groupement $-\text{CH}_2-$ supplémentaire (synthétisé par P. Le Barny, Thomson CSF, Corbeville). Les températures de transition de ce dernier sont $T_g = 42^\circ\text{C}$ et $T_{NI} = 110^\circ\text{C}$. Les études ont porté sur l'influence des différents paramètres d'orientation en champ alternatif, les phénomènes d'instabilités électrohydrodynamiques intervenant lors de la polarisation sous champ continu et les moyens de s'affranchir de ceux-ci. Nous présentons brièvement les résultats qui nous ont servi dans la suite de ce travail.

Les études ont été effectuées à l'état nématique, à des températures proches de la transition N/I, pour limiter les temps de réponse et la tension appliquée.

Pour les deux polymères nous avons mis en évidence des instabilités électrohydrodynamiques sous tension continue. Toutefois, il a été montré pour le polymère A qu'il existait une tension ($\sim 18\text{V}/\mu\text{m}$) au dessus de laquelle les instabilités électrohydrodynamiques préjudiciables à une bonne orientation des chromophores sous champ continu disparaissent. Si la préparation est laissée un certain temps à cette tension, les mésogènes s'orientent brutalement de façon homéotrope, et ceci de façon très stable. Ce phénomène n'a pas été observé pour le polyacrylate, probablement parce que la tension à appliquer devait être supérieure à la tension de claquage des cellules.

Un des résultats importants obtenus pour les deux polymères concerne les échelles de temps mis en jeu.

L'observation des textures caractéristiques des différents types d'instabilités a montré qu'après la formation rapide de celles-ci, il était nécessaire de laisser la préparation sous champ durant plusieurs heures à une température proche de T_{NI} afin qu'elles atteignent leur structure d'équilibre.

Le deuxième aspect intéressant de cette étude est l'effet "mémoire". Celui-ci découle directement du résultat précédent. Lorsque la chaîne polymère a optimisé une conformation propice à un état d'orientation, cet état peut être gardé en mémoire. Par exemple, la formation d'instabilités se produit à des tensions seuils plus basses lorsque la cellule est utilisée deux fois de suite. Des textures peuvent rester "marquées" après coupure du champ, même après un passage à l'état isotrope. Leur formation est ensuite beaucoup plus rapide lors de nouvelles applications du champ électrique.

Ces deux aspects, cinétique et effet mémoire, ont été également mis en évidence au travers de l'étude sous champ alternatif.

L'orientation des mésogènes s'effectue en deux étapes. La première correspond à une orientation rapide des mésogènes dans le matériau à partir d'un champ seuil ($0,3V/\mu m$ à $1KHz$) qui est le même pour les deux polymères. La nature de la chaîne polymère intervient peu dans ce mécanisme d'orientation. L'application d'un champ plus élevé, que nous appellerons champ de saturation, permet d'améliorer l'orientation des molécules, sans pouvoir atteindre toutefois l'extinction totale de l'intensité lumineuse. Par contre, si la cellule est maintenue pendant au moins une nuit sous le champ de saturation, on parvient à l'extinction totale. Ce résultat met en évidence un deuxième temps caractéristique de la cinétique d'orientation, beaucoup plus grand. Celui-ci est lié à la dynamique des chaînes principales. Il y a tout lieu de penser que les chaînes macromoléculaires adoptent progressivement des configurations qui permettent une optimisation de l'ordre des mésogènes. Il y aurait donc modification de la pelote statistique vers une conformation anisotrope plus favorable à l'organisation homéotrope des mésogènes. Le couplage entre les mésogènes et les chaînes macromoléculaires a été étudié par RMN ou diffraction aux petits angles (Mattoussi *et al* (1986) ; Boeffel *et al* (1986)). L'anisotropie des rayons de giration R de PCLs en peigne a pu ainsi être mise en évidence, et des conformations des chaînes en forme d'ellipsoïdes aplatis (oblates, $R_{\perp} > R_{//}$) ou allongés (prolates, $R_{//} > R_{\perp}$) sont observées suivant la structure chimique des polymères.

Après un recuit d'une nuit sous le champ de saturation, l'orientation homéotrope reste en mémoire. Il faut un passage d'au moins 5min à l'état isotrope pour qu'elle s'estompe et qu'une faible biréfringence réapparaisse. Comme pour les instabilités électrohydrodynamiques, l'orientation homéotrope des chromophores dans la cellule par application répétée du champ est beaucoup plus rapide.

Polarisation des films destinés aux mesures électro-optiques

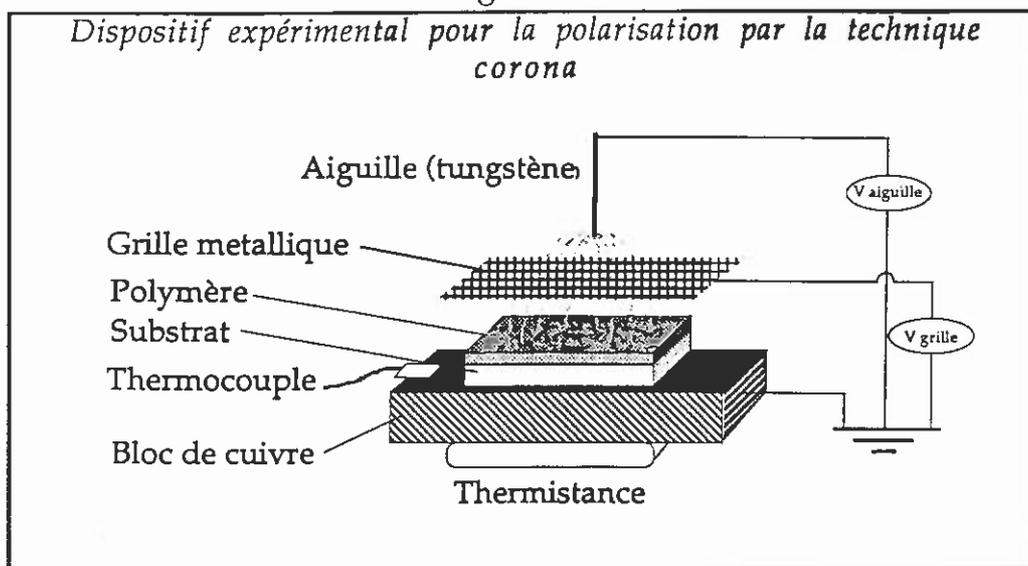
Après dépôt du polymère ($\approx 1\mu\text{m}$) sur un substrat de verre recouvert d'une couche d'or de 200\AA , une deuxième couche d'or de la même épaisseur est appliquée en surface. Ces électrodes permettront de polariser le matériau par application d'un champ continu, puis, une fois la polarisation figée en dessous de la température de transition vitreuse, de générer l'effet électro-optique par application d'une tension alternative appropriée. Le champ de polarisation est de $0,4\text{ MV/cm}$. Il est maintenu pendant une heure à quelques degrés au dessus de T_g (à 83°C pour le polymère A).

o *Orientation par effet corona*

Dispositif expérimental

Le principe de la polarisation par la technique corona permet d'éviter le claquage des cellules par court-circuit en remplaçant une des électrodes par un dépôt d'ions directement sur la surface du film à polariser. Les charges se répartissent d'elles même de manière à avoir un champ homogène dans le film, et la présence d'une inhomogénéité crée un court-circuit ponctuel qui ne dégrade pas l'ensemble de la cellule. Le champ de polarisation peut par conséquent être beaucoup plus élevé que dans les cellules de polarisation par électrodes. Cette technique a cependant plusieurs inconvénients : le champ statique, effectivement vu par le polymère, est mal connu et la présence de charges résiduelles en surface après polarisation modifie la réponse en ONL à l'échelle des temps courts (quelques heures).

Fig.II.2.2.f



Le dispositif expérimental a été décrit par Comizzoli (1987). La formation des ions est obtenue au moyen d'un pointe métallique (Tungstène) à laquelle est appliqué un potentiel électrique élevé. Le champ électrique généré à l'extrémité de la pointe devient suffisamment fort pour ioniser le gaz ambiant qui l'entoure. La présence des ions va augmenter la conductibilité du gaz, et ce n'est qu'au dessus d'une tension seuil de quelques kV, dite tension de claquage diélectrique,

que le processus de décharge électrique apparaît. Il se crée alors un flux d'ions, de même signe que la tension appliquée, de la pointe vers une surface conductrice. Si on place le film à polariser entre les deux, les ions vont se répartir sur le film, générant un champ statique dans le matériau.

Le montage expérimental est schématisé dans la Fig.II.2.2.f.

Le film à polariser doit être déposé sur un substrat en verre, suffisamment conducteur par rapport au polymère. Il est placé sur une plaque de cuivre (surface conductrice) reliée à la masse. Cette plaque est équipée d'une régulation thermique qui permet de chauffer l'échantillon à la température de polarisation, et de le refroidir rapidement sous champ. Une haute tension positive est appliquée à l'aiguille, et le courant total de quelques μA peut être contrôlé. La distance entre l'aiguille et la surface à polariser doit être suffisamment grande (quelques centimètres) pour que le champ puisse être considéré comme uniforme sur une surface d'environ 1 à 2 cm^2 . Il est possible d'ajouter une grille entre le film et l'aiguille, à laquelle est appliquée une tension de quelques centaines de volts, et qui permet d'homogénéiser la polarisation.

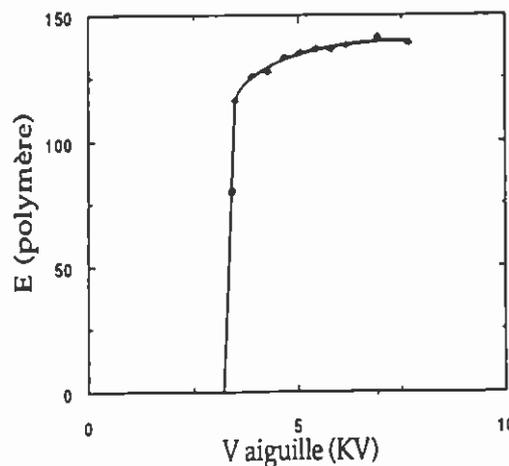
Quelques films ont été polarisés en présence de la grille, avec une tension d'aiguille de 8kV, une tension de grille de 1,8kV, et des distances pointe/grille et grille/échantillon variables. Cependant des problèmes liés à une dégradation des films ont conduit à choisir la polarisation sans grille, plus aisément contrôlable. La polarisation des films dont les résultats sont donnés dans ce travail a été effectuée en établissant un potentiel d'aiguille de 7 à 8 kV, pour une distance entre la pointe et l'échantillon de 2cm, et ce, à une température qui dépend du polymère mais est toujours supérieure de quelques degrés à T_g .

Le processus expérimental de polarisation consiste à chauffer l'échantillon à la température de polarisation T_p , à appliquer la tension de polarisation E_p à cette température pendant un temps t_p , puis à retourner à la température ambiante sous champ pour couper enfin celui-ci une fois le système figé.

Ordres de grandeur des champs appliqués

Fig.II.2.2.g

Champ perçu par le film de polymère en fonction de la tension d'aiguille (Pinsard-Levenson, 1992)



On connaît l'allure générale de la variation du champ perçu par le polymère en fonction de la tension d'aiguille V_a appliquée : après un saut important à la tension seuil correspondant à l'effet corona, le champ croît en fonction de V_a comme le montre la Fig.II.2.2.g. Cependant, il n'est pas possible de mesurer directement la tension en cours de polarisation.

Il existe une méthode de détermination du champ à partir des potentiels de surface. L'idéal est de pouvoir réaliser ces mesures en cours de polarisation (Weinberg *et al*, 1975). Une expérience plus simple, consistant à suivre l'évolution du potentiel de surface après coupure du champ et retour à la température ambiante a été réalisée pour deux temps de polarisation (15min et 1 heure). Une mesure de la tension en surface d'un film de polymère C d'épaisseur $0,23\mu\text{m}$, déposé pour cette expérience sur un substrat de verre recouvert d'ITO, a été effectuée immédiatement après polarisation. La mesure a été obtenue à l'aide d'un voltmètre électrostatique (TREK, modèle 362A) de sensibilité $\pm 1\text{V}$ dans des tensions comprises entre $\pm 2.10^3\text{V}$. Une première détermination qui sert de référence est effectuée par rapport à la masse, puis la sonde de mesure est placée face à la surface du film, à une distance de 5mm, après avoir relié la surface recouverte d'ITO à la masse de référence. La variation du potentiel de surface en fonction du temps après coupure du champ est donnée dans la Fig.II.2.2.h. Elle permet d'obtenir la valeur de celui-ci à $t=0$ en réalisant un ajustement par rapport à une relaxation biexponentielle :

$$V_p(t) = A \exp(-t/\tau_1) + B \exp(-t/\tau_2) \quad \text{II.2-17}$$

Tableau II.2.2.b

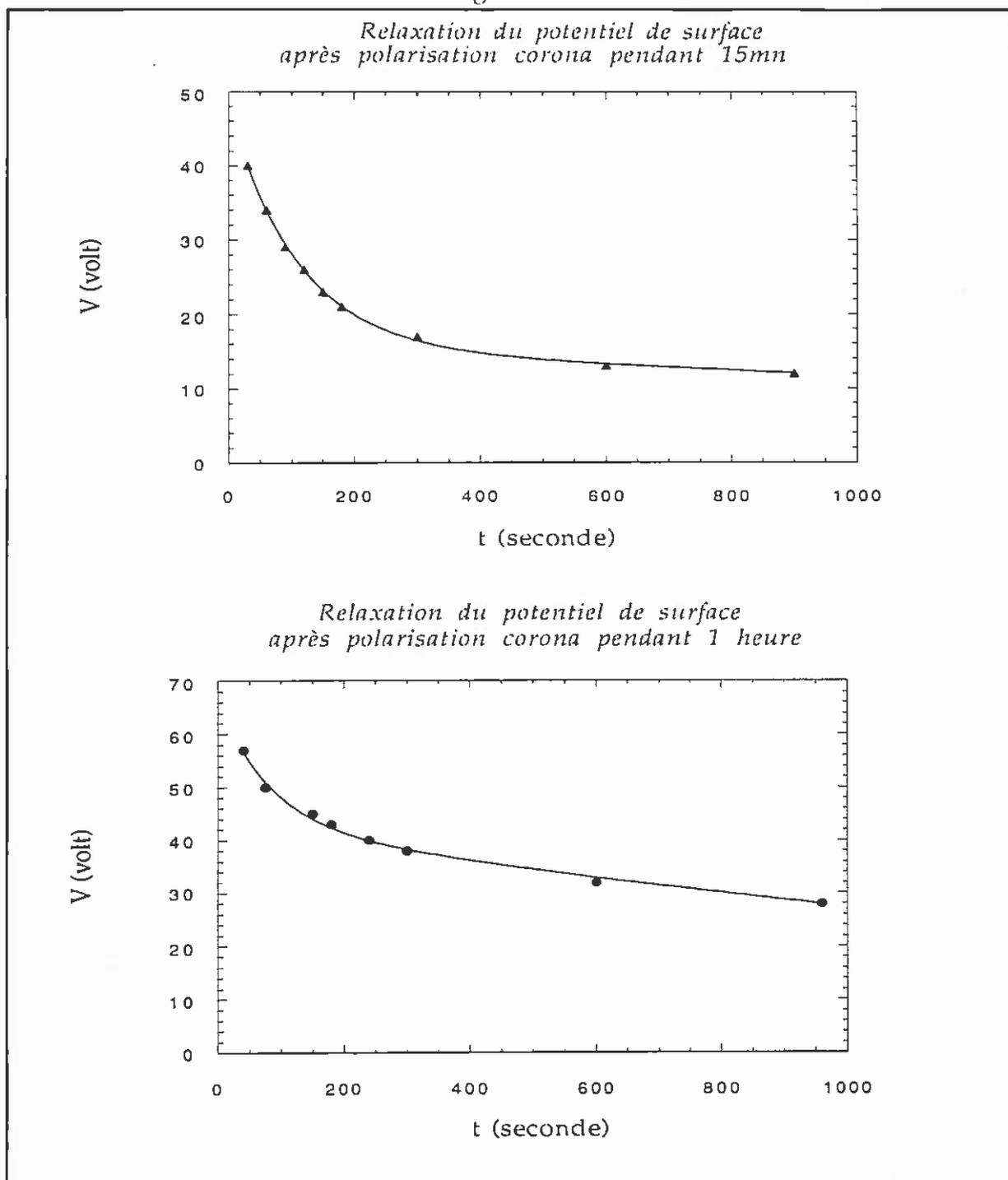
Temps caractéristiques de la relaxation du potentiel de surface après coupure de la tension corona après 15min et 1h de polarisation

durée de la polarisation	τ_1 (s)	τ_2 (s)	A	B
15min	110	3500	32,1	15,6
60min	80	2200	23,5	43,2

A partir de ces résultats on peut estimer le champ réellement vu par le polymère à $2,07\text{MV/cm}$ en fin de polarisation durant 15min et à $2,90\text{MV/cm}$ en fin de polarisation d'une heure, indiquant que l'accumulation des charges au cours du temps de polarisation augmente sensiblement le champ imposé au film. Ces valeurs seront utilisées dans les calculs ultérieurs des modèles d'orientation. La disparition rapide des charges de surface permet de montrer que celles-ci n'interviendront pas si les études de GSH sont effectuées au moins un jour après la polarisation.

Il faut noter que cette méthode est peu précise, les mesures étant réalisées après polarisation. En effet, la conductibilité du polymère est plus élevée à la température de polarisation qu'à la température ambiante, et l'évacuation des charges de surface n'est pas contrôlable. D'autre part, le potentiel de surface mesuré est un potentiel moyen résultant à la fois des charges ioniques et du champ de réaction créé par les dipôles.

Fig.II.2.2.h



Evaluation de $\langle P_2 \rangle$ à partir de la modification des spectres
d'absorption optique après polarisation

Les polymères A, B, C et D ont été polarisés par effet "corona". Nous avons vérifié au microscope polarisant que le champ statique de polarisation était suffisamment élevé pour ne pas faire intervenir les instabilités électrohydrodynamiques. Un échantillon vierge a été utilisé à chaque nouvel essai de polarisation, afin de s'affranchir d'un éventuel effet de mémoire. Le degré d'ordre obtenu par polarisation a été évalué à partir des spectres UV. Il

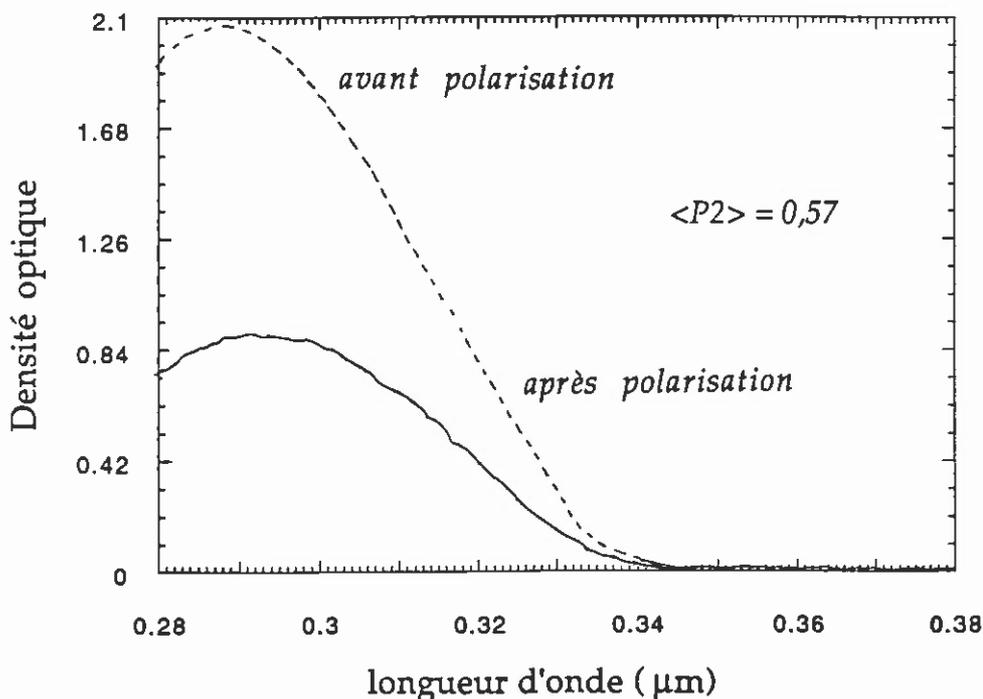
caractérise uniquement l'alignement des molécules, mais non la polarisation vers un matériau noncentrosymétrique. L'analyse des spectres permet d'énoncer quelques remarques sur le processus de polarisation :

Accession par polarisation à un état cristal liquide pour les polymères A et C

La variation importante des spectres d'absorption obtenus pour des films de polymères A et C avant et après polarisation montre d'une part que la température de polarisation est suffisante pour induire une transition de l'état isotrope métastable initial à l'état nématique, d'autre part que les mésogènes s'orientent de façon homéotrope. Les valeurs maximales des paramètres d'ordre obtenus par polarisation sont $\langle P_2 \rangle = 0,62$ pour le polymère A, et $\langle P_2 \rangle = 0,57$ pour le polymère C (Fig.II.2.2.i).

Fig.II.2.2.i

Décroissance drastique du maximum d'absorption d'un film de polymère C après polarisation pendant une heure à 57°C



Nous nous sommes assurés que la décroissance importante de la densité optique après polarisation n'était pas le résultat d'une dégradation des chromophores. Pour cela, nous avons dépolarisé les films en les chauffant au dessus de la température de transition N/I, jusqu'à effectivement retrouver la densité optique de départ.

Transition isotrope/nématique des polymères B et D sous champ

Les polymères B et D qui ne présentent pas de mésophase au repos s'orientent de façon beaucoup plus importante que les polymères isotropes

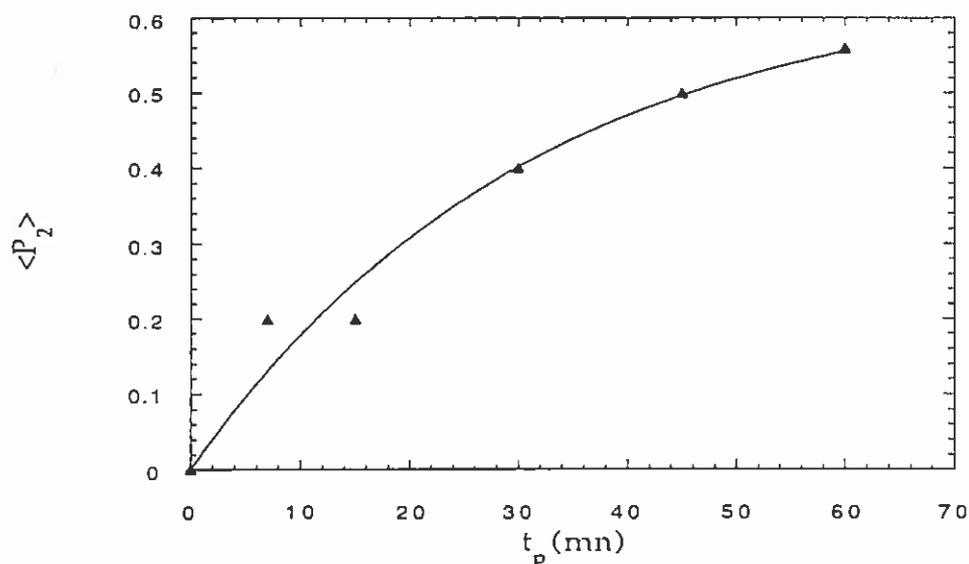
conventionnels dont le paramètre d'ordre ne dépasse pas 0,30 (Page *et al* ; 1990; Gadret *et al*, 1991). Tous deux sont caractérisés après polarisation par un paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle = 0,45$. On peut penser par suite qu'une transition isotrope/nématique est induite par le champ électrique, la température de transition virtuelle nématique/isotrope devenant supérieure à T_g . Nous parlerons plus précisément dans la partie III de ce phénomène physique, qui a été prédit par un des modèles théoriques d'orientation.

Cinétique d'orientation différente des polyéthers et des polyacrylate et polyméthacrylate

La dynamique de l'orientation homéotrope des groupements mésogènes a été étudiée en réalisant un suivi du paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ en fonction du temps de polarisation.

Fig.II.2.2.j

Evolution de $\langle P_2 \rangle$ en fonction du temps de polarisation pour le polymère C



Les cinétiques d'orientation des polymères cristaux liquides A et C sont très différentes. Le polyéther, plus flexible, s'oriente plus rapidement (15min) que le polyacrylate à une température supérieure de 1 ou 2°C à la transition vitreuse. Le polyacrylate C, qui ne manifeste pas d'orientation homéotrope spontanée par effet thermique, met beaucoup plus de temps à se polariser, et ceci même à une température plus élevée par rapport à T_g . A titre d'exemple nous avons représenté sur la Fig.II.2.2.j l'évolution du $\langle P_2 \rangle$ en fonction du temps à une température de polarisation $T_p = T_g + 6^\circ\text{C}$. Elle peut être décrite par une exponentielle de type :

$$\langle P_2 \rangle = \langle P_2 \rangle_\infty \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad \text{II.2-18}$$

où $\langle P_2 \rangle$ est le paramètre d'ordre à l'équilibre thermodynamique et τ est une constante cinétique qui correspond au temps de polarisation nécessaire pour que le paramètre d'ordre atteint représente 63% de $\langle P_2 \rangle_\infty$. Dans le cas de la figure, $\langle P_2 \rangle_\infty = 0,65$, et $\tau = 31$ min.

II.2.3 Conclusion

Les quatre polymères étudiés ont été déposés sous forme de films minces par dépôt à la tournette, afin de mesurer leur réponse en génération de second harmonique et leur coefficient électro-optique. Un état isotrope métastable, figé à la température ambiante, est obtenu après séchage.

La caractérisation des films à l'état isotrope métastable a été effectuée par des mesures de densité en chromophores et d'indice de réfraction (voir tableaux II.2.1.a et II.2.1.b). Les concentrations volumiques en chromophores sont élevées ($20,0 \pm 3,4 \cdot 10^{26}$ - $23,35 \pm 1,05 \cdot 10^{26}$ molécules/m³), et relativement peu différentes les unes des autres. Des mesures de pertes à l'état isotrope figé ont été également réalisées pour le polymère C, et le résultat de 5dB/cm obtenu pour le film le plus mince (0,50µm) est satisfaisant. Le film plus épais (1,15µm) est caractérisé par des pertes de 12dB/cm, ce qui peut être dû à une orientation non homogène des molécules dans le film.

Les facteurs de champs locaux optiques anisotropes ont été calculés pour différents paramètres d'ordre. La correction introduite par rapport au facteur de champ local de Debye utilisé habituellement est non négligeable, puisque le produit $f(\omega)^2 f(2\omega)$ diminue de 3,8 à 2,6 lorsque le paramètre d'ordre varie de 0 à 0,8 pour le polymère A. Le facteur de champ local statique a été calculé avec les deux formalismes : Onsager et Buckingham.

L'état d'orientation après dépôt a été estimé par des mesures d'indices. L'absence d'ordre des mésogènes perpendiculairement au substrat a permis d'écartier l'hypothèse de Robin, selon laquelle le paramètre d'ordre est de 0,25 après dépôt.

L'orientation des mésogènes a ensuite été étudiée.

Un processus d'orientation spontanée des molécules a été observé par traitement thermique dans les polymères A et C. Le groupement CN tend à orienter les mésogènes perpendiculairement au substrat dans la phase cristal liquide. La variation du paramètre d'ordre avec la température a été mesurée à l'aide des spectres d'absorption, et suit une courbe classique pour les polymères cristaux liquides.

L'existence de deux bandes distinctes dans les spectres d'absorption a été attribuée à la présence de dimères, dont la proportion peut varier de 30 à 50% suivant les conditions de séchage et la température.

Une étude préliminaire de l'orientation sous champ dans une cellule à faces parallèles a montré l'importance de l'aspect cinétique lors de l'orientation. D'autre part elle a permis de mettre en évidence le rôle important joué par la chaîne principale. La conformation de celle-ci peut être modifiée dans l'état cristal liquide, et favoriser ainsi l'état d'orientation dans lequel se trouvent les mésogènes.

L'orientation obtenue par effet corona a ensuite été étudiée.

Pour cela, l'évaluation de la tension effectivement perçue par les films de polymères a été effectuée pour deux durées de polarisation : 15 minutes et 1

heure. L'extrapolation à temps nul de la courbe de relaxation du potentiel de surface après coupure du champ a donné 2,1MV/cm lorsque la tension corona est appliquée 15 minutes, et 2,9MV/cm lorsqu'elle est appliquée une heure.

L'orientation axiale des mésogènes a été évaluée par des mesures d'absorption avant et après polarisation. Il a ainsi été montré que :

- la polarisation par effet corona permet d'atteindre l'ordre cristal liquide homéotrope, et des paramètres d'ordre de 0,57-0,60 ont été obtenus pour les polymères A et C,

- les polymères B et D subissent une transition nématique/isotrope sous champ. Les paramètres d'ordre qu'ils atteignent sont de 0,45,

- la cinétique d'orientation des polyéthers est beaucoup plus rapide que celle du polyacrylate. Le paramètre d'ordre d'équilibre, $\langle P_2 \rangle_\infty = 0,65$, a été déterminé pour le polymère C à partir de l'évolution du paramètre d'ordre avec le temps de polarisation.

PARTIE III

*_____ Efficacité en ONL, _____
Evaluation du bénéfice apporté par le
caractère cristal liquide*

the 1990s, the number of people in the UK who are aged 65 and over has increased from 10.5 million to 13.5 million, and the number of people aged 75 and over has increased from 4.5 million to 6.5 million (Office for National Statistics 2000). The number of people aged 65 and over is expected to increase to 16.5 million by 2020, and the number of people aged 75 and over to 8.5 million (Office for National Statistics 2000).

There is a growing awareness of the need to address the needs of older people, and the need to ensure that they are able to live independently in their own homes for as long as possible. This has led to a number of initiatives, including the development of new housing schemes, the provision of services to support older people in their homes, and the development of new models of care (e.g. care homes, care homes with dementia, care homes with respite care).

One of the key challenges in providing care for older people is to ensure that they are able to live independently in their own homes for as long as possible. This requires a range of services, including housing, health care, social care, and support services. The challenge is to ensure that these services are coordinated and integrated, so that older people can receive the care and support they need in a timely and effective way.

One of the key areas of research in this field is the development of new models of care. This includes the development of care homes, care homes with dementia, care homes with respite care, and the development of new models of care that are based on the needs of older people. The challenge is to ensure that these models of care are effective, efficient, and cost-effective.

Another key area of research is the development of services to support older people in their homes. This includes the development of services to support older people with dementia, services to support older people with physical disabilities, and services to support older people with mental health problems. The challenge is to ensure that these services are effective, efficient, and cost-effective.

Finally, a key area of research is the development of new housing schemes. This includes the development of new housing schemes for older people, the development of new housing schemes for people with dementia, and the development of new housing schemes for people with physical disabilities. The challenge is to ensure that these housing schemes are effective, efficient, and cost-effective.

In conclusion, the need to address the needs of older people is a growing challenge. This requires a range of services, including housing, health care, social care, and support services. The challenge is to ensure that these services are coordinated and integrated, so that older people can receive the care and support they need in a timely and effective way.

One of the key areas of research in this field is the development of new models of care. This includes the development of care homes, care homes with dementia, care homes with respite care, and the development of new models of care that are based on the needs of older people. The challenge is to ensure that these models of care are effective, efficient, and cost-effective.

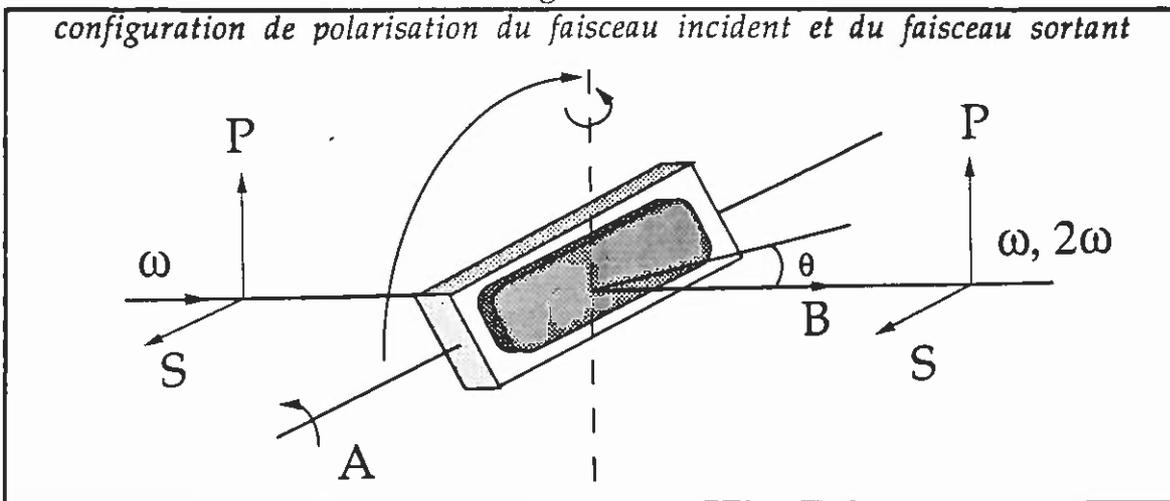
Another key area of research is the development of services to support older people in their homes. This includes the development of services to support older people with dementia, services to support older people with physical disabilities, and services to support older people with mental health problems. The challenge is to ensure that these services are effective, efficient, and cost-effective.

III.1 CARACTERISATION PAR GSH

III.1.1 Dispositif expérimental

L'orientation en moyenne perpendiculaire au substrat des molécules actives d'un film conduit à une réponse en GSH maximale pour un faisceau laser confiné dans le film et polarisé en TM. Cependant, pour s'affranchir des difficultés qui apparaissent lorsque l'on veut obtenir un mode guidé, notamment la nécessité d'avoir une qualité optique et un état de surface excellents, il est possible de réaliser les mesures en configuration transverse. Le signal de second harmonique sera nul pour une incidence normale, et les mesures doivent être effectuées pour un angle d'incidence θ différent de 0. Le faisceau, polarisé linéairement, traverse le film, et la rotation du support de ce dernier permet d'obtenir la dépendance en θ de l'intensité du signal de SH enregistrée en sortie (Fig. III.1.1.a):

Fig. III.1.1.a



L'ajustement des courbes obtenues avec les expressions théoriques développées pour les deux polarisations S ou P des faisceaux incident et sortant (franges de Maker) donne accès aux coefficients d_{33} et d_{31} , tels que (1, 2, 3) est le repère associé au film. Ceux-ci sont les seuls coefficients non nuls du tenseur $[d_{ij}]$, caractérisant l'efficacité quadratique suivant l'axe 3 et suivant l'axe 1, respectivement (cf. paragraphe I.1.2.2). Ils sont déterminés séparément, sans introduire de facteur arbitraire du rapport d_{33}/d_{31} . Pour obtenir leur valeur, il faut réaliser en parallèle des mesures sur un composé de référence, ici le quartz, dont l'efficacité d_{11} est connue. On appellera SP et PP les configurations utilisées pour les différentes mesures, la première lettre désignant la polarisation du champ incident, et la deuxième celle de l'analyseur.

Le support tournant est inséré dans le dispositif expérimental semblable à celui décrit pour les mesures de GTH et GSHICE (Fig.II.1.2.g), à la place de la cellule utilisée pour l'étude des mesures des solutions. Deux axes de rotation sont disponibles. Le premier, noté A, est perpendiculaire à la direction de propagation du faisceau et permet de faire varier θ au cours de la mesure. Le second, noté B,

dans la direction de propagation du faisceau, permet de diriger l'axe A selon la verticale ou l'horizontale. Cette modification de la direction de l'axe A a pour but de conserver la même intensité lumineuse incidente quelle que soit la configuration de polarisation SP ou PP utilisée. L'intensité de second harmonique en fonction de θ est enregistrée et traitée sur micro-ordinateur.

L'étude de la dispersion des coefficients d'efficacité non-linéaire a été réalisée pour des longueurs d'onde comprises entre $0,777\mu\text{m}$ et $1,121\mu\text{m}$. Le faisceau sortant du laser Néodyme-YAG passe par un monocristal de KDP, et le signal de second harmonique à $0,532\mu\text{m}$ vient "pomper" un laser à colorant Quantel TDL III. Le faisceau passe ensuite dans une cellule renfermant de l'hydrogène à haute pression (laser Raman), où la longueur d'onde est modifiée (raies Stokes et anti Stokes).

III.1.2 Exploitation des résultats

La mesure de GSH en configuration transverse fait partie des caractérisations les plus utilisées en ONL, et les formules d'exploitation des données sont bien connues (Bloembergen *et al.*, 1962 ; Jerphagnon *et al.*, 1970).

L'intensité de second harmonique généré dans un matériau déposé sur un substrat transparent et optiquement inactif est calculée avec les équations de Maxwell en considérant la polarisation non linéaire. Celle-ci peut être calculée à partir des coefficients non-linéaires et du champ électromagnétique dans le matériau, qui est lié au champ électromagnétique incident par un facteur de transmission. Les contributions de l'onde libre et de l'onde liée (cf. paragraphe I.1.1.5) sont prises en compte, faisant apparaître un terme d'accord de phase. Enfin, les équations de continuité des champs tangents sont écrites en posant que seule l'onde libre subsiste en sortie de l'échantillon. Il en résulte l'équation suivante :

$$I_{2\omega} = I_{\omega}^2 \frac{128 \pi^3}{c S} \left[\frac{d_{\text{eff}}}{(n_{\omega}^f)^2 - (n_{2\omega}^f)^2} \right]^2 (T_{2\omega} A(\theta))^2 \sin^2 \Phi(\theta) \quad \text{III.1-1}$$

- où c est la vitesse de la lumière,
- S est la surface d'impact du spot laser, pour laquelle la puissance par unité de surface est uniforme,
- I_{ω} est l'intensité du faisceau à la longueur d'onde fondamentale,
- $T_{2\omega}$ recouvre les pseudo-coefficients de Fresnel en transmission,
- $A(\theta)$ tient compte des conditions aux limites, c'est à dire de la conservation des composantes tangentielle aux interfaces,
- $d_{\text{eff}}(\theta)$ est le coefficient de second harmonique efficace dans la direction considérée,
- $\Phi(\theta)$ est la dépendance angulaire résultant des interférences entre onde libre et onde liée,
- n_{ω}^f et $n_{2\omega}^f$ sont les indices du film aux pulsations ω et 2ω .

Les effets d'absorption ont été négligés, car l'onde harmonique est située hors de la bande d'absorption. L'intensité de second harmonique est une fonction oscillante dont l'enveloppe est donnée par le produit : $d_{\text{eff}}(\theta) \cdot T_{2\omega} \cdot A(\theta)$, et les minima, qui sont égaux à 0 en l'absence d'absorption, sont déterminés par l'égalité $\Phi(\theta) = m\pi$ où m est un entier.

Dans les expressions des quantités que l'on donne, on considère les valeurs moyennes (à l'état isotrope) des indices du film n_{ω}^f et $n_{2\omega}^f$, en négligeant la biréfringence. P_{ω} et S sont éliminées lorsque l'on effectue le rapport entre l'intensité de second harmonique générée dans le film et celle générée dans le quartz de référence. Le déphasage entre onde libre et onde liée est défini comme suit :

$$\Phi = \frac{4\pi}{\lambda} e \left(n_{\omega}^f \cos\theta_{\omega}^f - n_{2\omega}^f \cos\theta_{2\omega}^f \right) \tag{III.1-2}$$

où e est l'épaisseur de l'échantillon.

Le facteur global de transmission $T_{2\omega}(\theta)$ est le produit des coefficients de Fresnel en transmission t^{ij} d'un milieu i vers un milieu j , et prend deux formes distinctes, suivant que le film est placé face à la source ou face au détecteur. Dans le premier cas $T_{2\omega}(\theta)$ s'écrit, en désignant les différents milieux par les lettres en exposant (a pour l'air, v pour le verre et f pour le film) :

$$T_{2\omega}(\theta) = (t_{\omega}^{af})^2 t_{2\omega}^{va} \tag{III.1-3}$$

et dans le second :

$$T_{2\omega}(\theta) = (t_{\omega}^{av} t_{\omega}^{vf})^2 \tag{III.1-4}$$

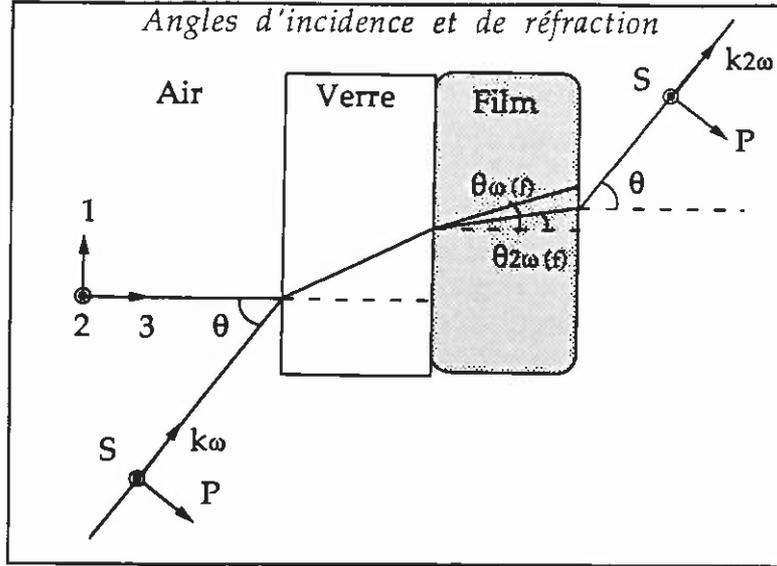
Les expressions des t_{ω}^{ij} dépendent de la polarisation du champ électrique incident. Si on note θ , $\theta_{2\omega}^v$, θ_{ω}^f et $\theta_{2\omega}^f$ les angles d'incidence et de réfraction définis sur la Fig.III.1.2.a, on peut écrire :

en polarisation P
$$t_{\omega}^{ij} = \frac{2 n_{\omega}^i \cos\theta_{\omega}^i}{n_{\omega}^j \cos\theta_{\omega}^i + n_{\omega}^i \cos\theta_{\omega}^j} \tag{III.1-5}$$

et, en polarisation S
$$t_{\omega}^{ij} = \frac{2 n_{\omega}^i \cos\theta_{\omega}^i}{n_{\omega}^i \cos\theta_{\omega}^i + n_{\omega}^j \cos\theta_{\omega}^j} \tag{III.1-6}$$

$A(\theta)$ prend différentes valeurs suivant les configurations du polariseur et de l'analyseur, mais est identique en SP et PP qui sont les seules à conduire à un signal de GSH non nul.

Fig.III.1.2.a



Par contre $d_{eff}(\theta)$ doit être explicité dans les deux cas de configuration.

----- En polarisation SP -----

Le champ électrique incident s'écrit $E = \begin{cases} E_1 = 0 \\ E_2 = E_{\omega}^f \\ E_3 = 0 \end{cases}$

et l'équation I.1-27 avec le champ électrique E_2 dans la direction 2 du film donne la seule composante non nulle de la polarisation non-linéaire P_3 . Si l'on prend la composante de celle-ci suivant la direction de polarisation P de l'onde harmonique sortante, on trouve en divisant par le champ électrique, et après avoir effectué les changements de repère:

$$\boxed{d_{eff}^{SP} = 2d_{31} \sin\theta_{\omega}^f \cos\theta_{\omega}^f \cos\theta_{2\omega}^f} \quad \text{III.1-7}$$

----- En polarisation PP -----

Le champ électrique incident s'écrit : $E = \begin{cases} E_1 = E_{\omega}^f \cos\theta_{\omega}^f \\ E_2 = 0 \\ E_3 = E_{\omega}^f \sin\theta_{\omega}^f \end{cases}$

Les équations I.1-25 et I.1-27 donnent les deux composantes P_1 et P_3 de la polarisation non-linéaire dans le film calculées avec les composantes du champ E_1 et E_3 . En projetant la polarisation totale sur la direction de polarisation P en sortie, on déduit l'efficacité effective :

$$\boxed{d_{eff}^{PP} = (d_{31} \cos^2\theta_{\omega}^f + d_{33} \sin^2\theta_{\omega}^f) \sin\theta_{2\omega}^f + 2 d_{31} \cos\theta_{\omega}^f \sin\theta_{\omega}^f \cos\theta_{2\omega}^f} \quad \text{III.1-8}$$

le quartz

Des mesures de GSH sont effectuées avec un cristal de quartz qui fait partie du groupe de symétrie 32, et dont le tenseur $[d_{ij}]$ est de la forme :

$$\begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{11} & -d_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{III.1-9}$$

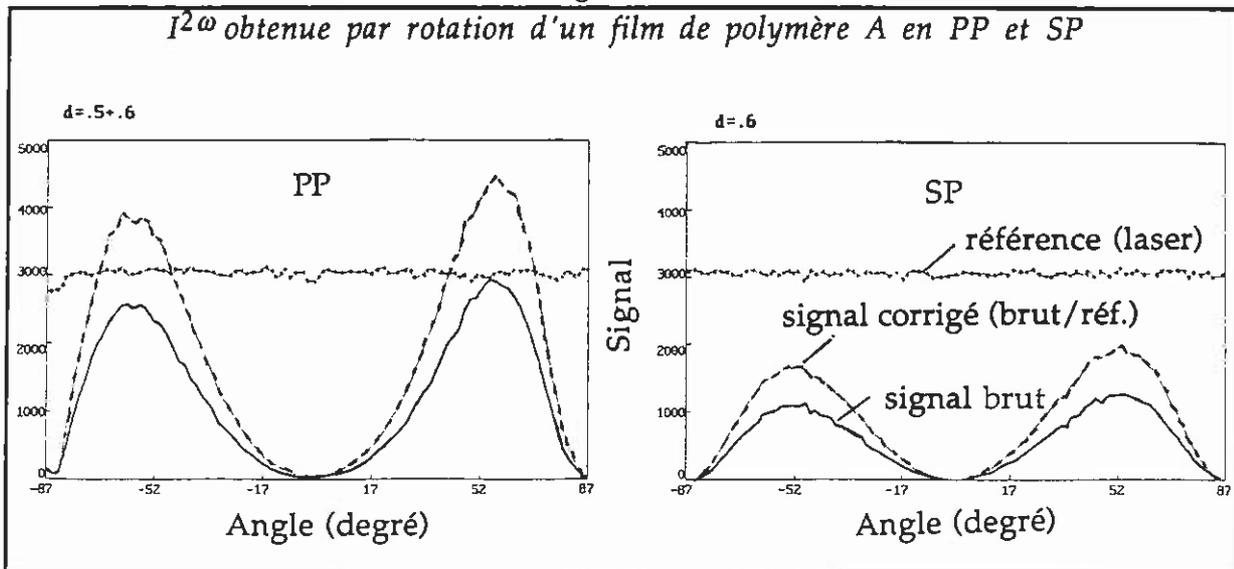
Le cristal est coupé de manière à ce que l'axe 1 soit selon x, donc compris dans la face principale. Les mesures sont réalisées en configuration PP, et les composantes non nulles de la polarisation non-linéaire P_1 et P_2 sont toutes deux fonction de d_{11} uniquement. Les facteurs de transmission de Fresnel sont du même type que précédemment, en tenant compte du fait qu'il n'y a plus de substrat de verre. Le coefficient effectif, à la normale, est égal à d_{11} dans cette configuration.

$$d_{\text{eff}}^Q = d_{11} \text{ à incidence normale}$$

III.1-10

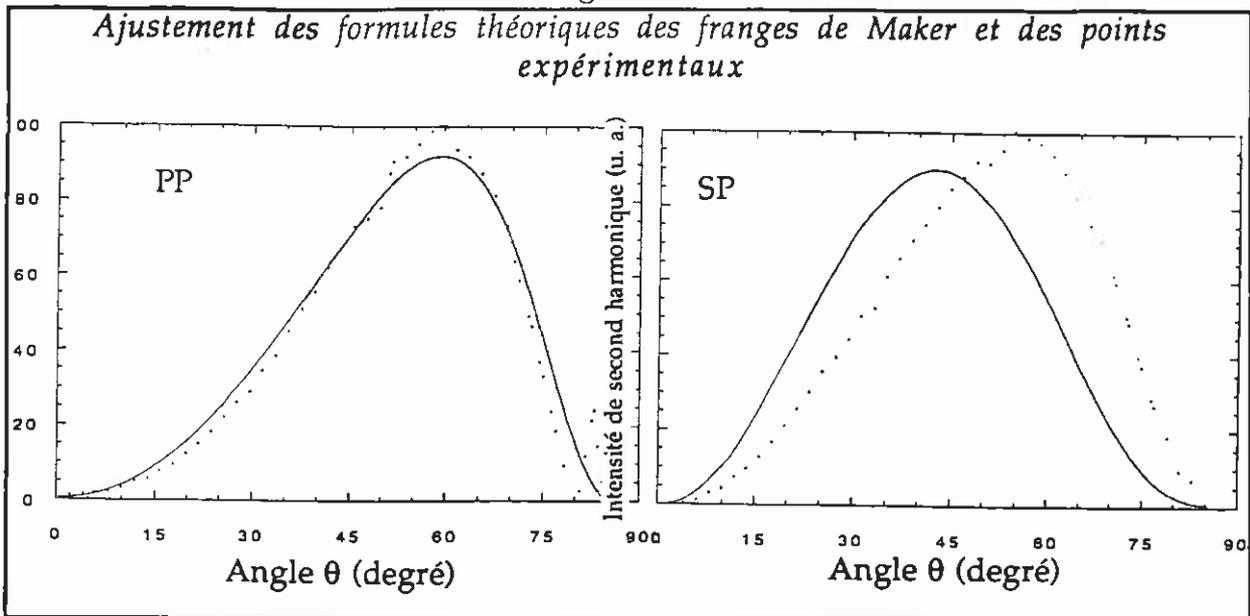
La rotation de l'échantillon fait apparaître des pics (Fig.III.1.2.b), que l'on enregistre pour les deux polarisations SP et PP. D'un point de vue physique, l'accroissement de l'intensité en s'éloignant de l'angle d'incidence nul résulte de l'interférence constructive des ondes libre et liée. A partir d'un angle d'incidence $\theta_{\text{max}} \approx 56^\circ$, la décroissance du signal est régie à la fois par l'interférence des ondes libre et liée qui devient destructive et par la réfraction de la lumière aux interfaces.

Fig.III.1.2.b



La comparaison des courbes expérimentales et théoriques (Fig.III.1.2.c) fait apparaître un facteur multiplicatif $S_{\text{exp/th}}$, qui peut être déterminé à l'aide de la valeur connue de d_{11} (0,50 pm/V, Meredith, 1981).

Fig.III.1.2.c



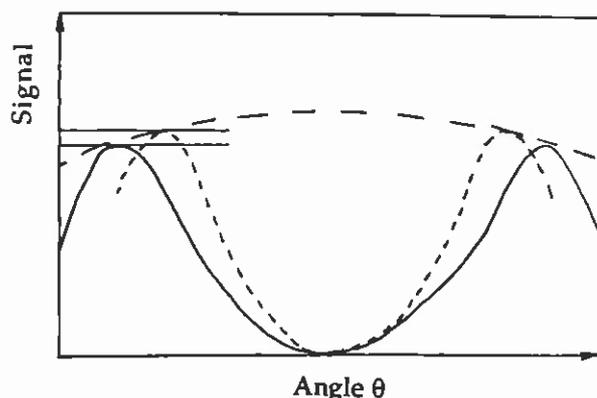
Les mesures effectuées en polarisation SP permettent d'obtenir directement la valeur de d_{31} . L'ajustement des courbes donnant l'intensité de second harmonique en polarisation PP en fonction de q avec les expressions théoriques dans lesquelles on a remplacé d_{31} par sa valeur expérimentale permet de déterminer d_{33} .

Les calculs théoriques que nous avons utilisés ne prennent pas en compte la variation d'indice du film due à la biréfringence lors de la variation de θ . Cette simplification est certainement abusive lorsqu'on travaille avec des matériaux cristaux liquides pour lesquels cet effet est probablement loin d'être négligeable. Une formulation rigoureuse nécessiterait de prendre en compte l'indice ordinaire lorsque le champ est polarisé S, et de calculer l'indice sur l'ellipsoïde des indices dans la direction $\theta^f_{\omega(2\omega)}$ lorsque le champ est dans le plan d'incidence :

$$\frac{\cos^2\theta_{\omega}}{n_{\omega}^2(\theta_{\omega}) - n_o^2} + \frac{\sin^2\theta_{\omega}}{n_{\omega}^2(\theta_{\omega}) - n_e^2} = \frac{1}{n_{\omega}^2(\theta_{\omega})} \quad \text{III.1-11}$$

On peut considérer que la forme des franges est imposée par $\sin^2\Phi$ sur la partie croissante des franges de Maker du film. Ce facteur oscillant ne dépend que de l'épaisseur de l'échantillon et de la dispersion de l'indice de réfraction. Celle-ci étant de pente plus élevée pour l'indice extraordinaire que pour l'indice ordinaire, on peut penser qu'en polarisation incidente selon S, la valeur de $\sin^2\Phi$ est surestimée par rapport à la réalité quand on prend un indice moyen (Fig. III.1.2.d).

Fig. III.1.2.d
 Erreur sur l'estimation du facteur d'échelle des courbes
 expérimentales (trait plein) lorsque la courbe théorique
 (pointillé) ne tient pas compte de la biréfringence



On peut considérer que l'erreur introduite se traduit par un décalage entre les θ_{\max} calculé et théorique, mais affecte peu la valeur du facteur multiplicatif $S_{\text{exp/th}}$. La valeur de d_{31} calculée à partir d'une description plus complète serait probablement légèrement plus élevée. A partir de résultats expérimentaux, nous avons évalué la répercussion sur d_{33} et $r=d_{33}/d_{31}$ d'une erreur dans la détermination de d_{31} . Une erreur de 10% sur un d_{31} d'environ 1pm/V engendre une erreur de 4% sur l'estimation du d_{33} valant environ 18pm/V, et par conséquent de 14% sur le rapport r . De même, une erreur de 20% conduirait à 10% et 30% d'erreur sur d_{33} et r , respectivement.

En revanche pour la polarisation P, lorsque l'on s'éloigne de l'angle d'incidence nul l'indice optique prend une valeur de plus en plus proche de l'incide isotrope $n_{\text{iso}}=(n_e+2n_o)/3$. Un calcul rapide montre que pour un angle θ égal à environ 60° , l'angle θ^i de l'onde transmise dans le film est de 30° . Or, si l'on prend un indice moyen de 1,6 et que l'on considère une biréfringence de 0,3, on trouve que l'angle d'incidence pour lequel l'indice donné par l'ellipsoïde est égal à l'indice moyen est de 35° . Au niveau des maxima des pics, les calculs théoriques et les courbes expérimentales doivent donc être en meilleur accord. C'est effectivement ce que l'on constate au vu des deux courbes en SP et PP données dans la Fig. III.1.2.c.

III.1.3 Homogénéité de la réponse en GSH sur la surface du film

La polarisation des films sans utilisation de la grille nous a amené à nous interroger sur l'homogénéité de la polarisation des chromophores dans le film. Une cartographie de l'intensité harmonique a été établie pour des échantillons polarisés avec ou sans grille. La comparaison des courbes obtenues en SP et PP nous a permis par ailleurs d'évaluer les variations du rapport d_{33}/d_{31} dans l'échantillon, et d'estimer ainsi l'erreur dont il faudra tenir compte sur ce rapport par la suite.

Les mesures sont faites à angle constant ($\theta=55^\circ$), en translatant l'échantillon suivant sa longueur ou sa largeur.

L'homogénéité de l'intensité de second harmonique est très bonne sur la largeur des échantillons polarisés sans grille (Fig.III.1.3.a), alors que la polarisation sous grille ne conduit pas à un résultat aussi homogène (Fig.III.1.3.b). Les mesures dans les configurations de polarisation SP et PP avec ou sans grille indiquent que le rapport r est constant suivant cette direction (Fig.III.1.3.a). Si l'on regarde maintenant l'évolution de l'intensité $I^{2\omega}$ suivant la longueur de l'échantillon (Fig.III.1.3.c), on constate que la perte de signal ne s'effectue pas de manière rigoureusement identique pour les deux polarisations SP et PP. Toutefois, on peut noter une bonne homogénéité des films au centre de la plaque. Des mesures réalisées en parallèle en rotation sur le quartz et en différentes zones du dépôt nous ont permis de calculer r , qui semble varier de 12 à 18 sur la longueur des plaques.

Les résultats donnés dans la suite de ce travail ont été obtenus après une recherche systématique des zones les plus homogènes de chaque film.

Fig.III.1.3.a

Evolution de $I^{2\omega}$ sur la largeur de l'échantillon après polarisation sans grille

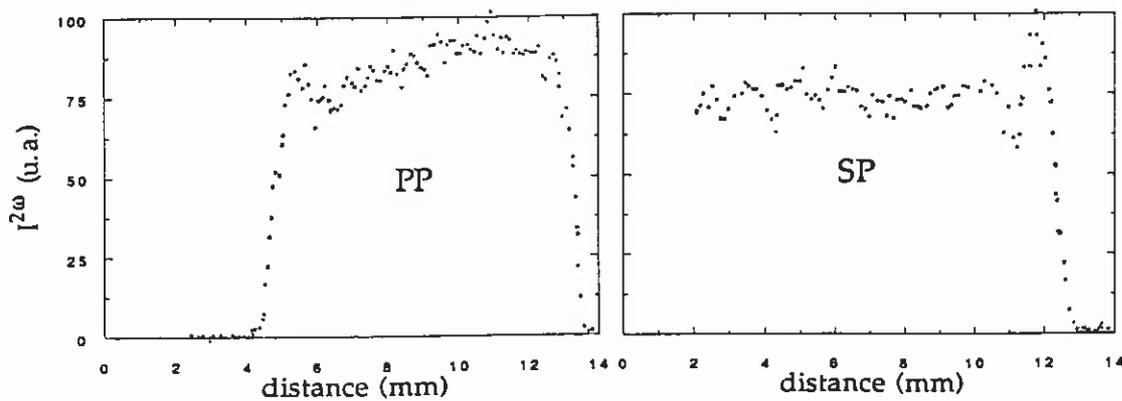


Fig.III.1.3.b

Evolution de $I^{2\omega}$ sur la largeur de l'échantillon après polarisation avec grille

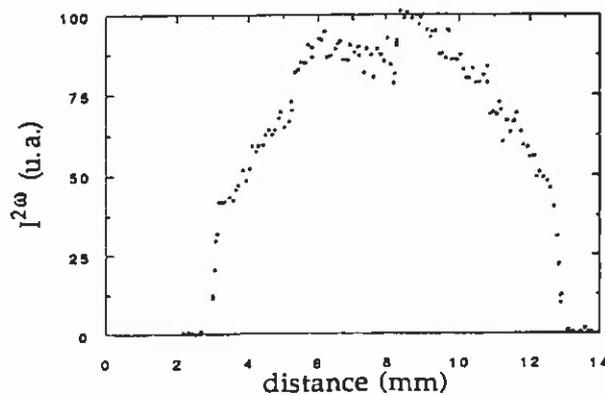
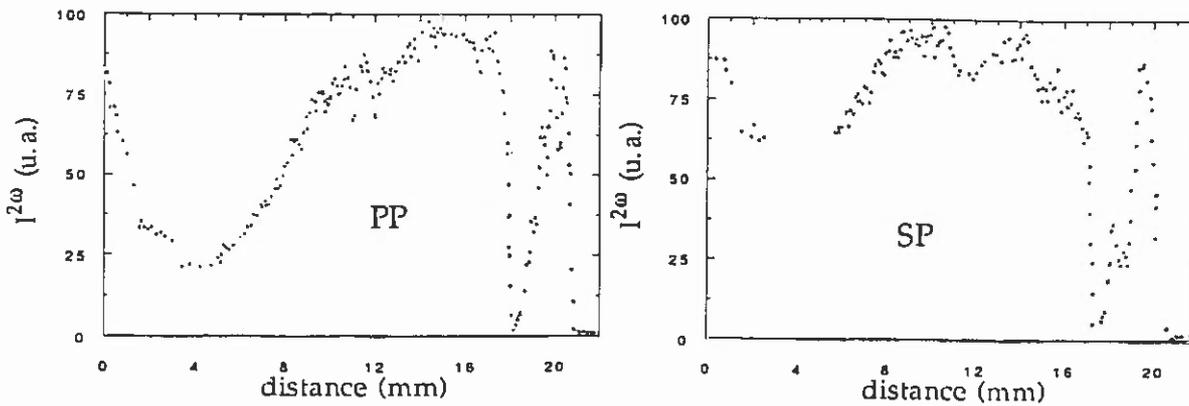


Fig.III.1.3.c

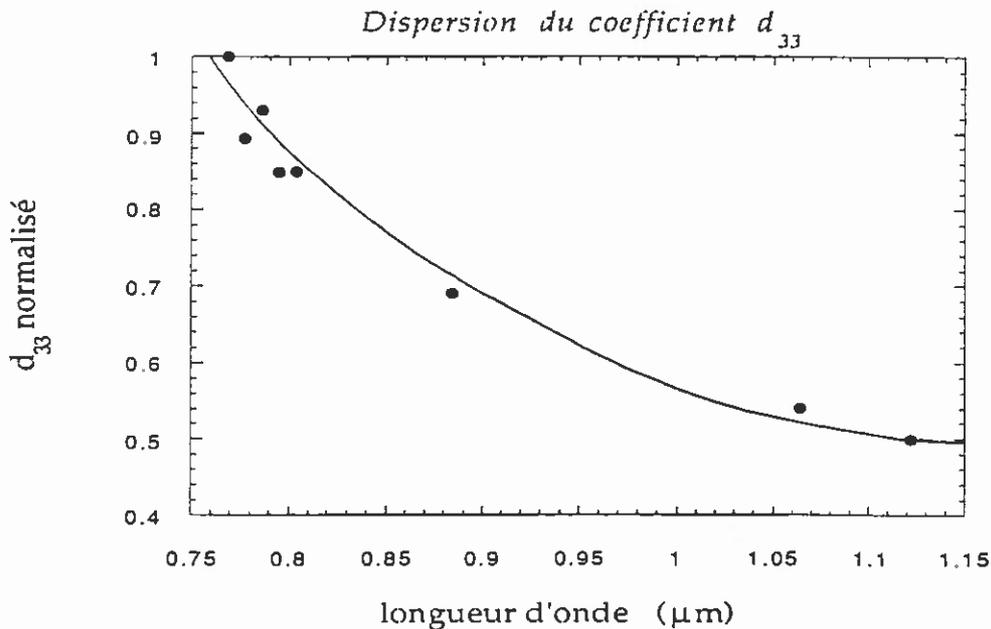
Evolution de $I^{2\omega}$ sur la longueur de l'échantillon après polarisation sans grille



III.1.4 Dispersion de d_{33}

Des mesures de GSH ont été effectuées pour différentes longueurs d'onde fondamentales ($0,769\mu\text{m}$; $0,777\mu\text{m}$; $0,817\mu\text{m}$; $0,871\mu\text{m}$; $1,064\mu\text{m}$ et $1,121\mu\text{m}$). La dispersion du coefficient d_{33} est donnée dans la Fig.III.1.4.a pour le polymère A.

Fig.III.1.4.a



La valeur de d_{33} augmente d'un facteur égal à 1,84 en passant de $\lambda=1,064\mu\text{m}$ à $\lambda=0,777\mu\text{m}$. Le modèle à deux niveaux décrit dans la partie II de ce travail a permis d'ajuster cette courbe expérimentale à l'expression de la dispersion du coefficient β proposée dans l'équation II.1-15. Trois paramètres ont pu être ainsi déterminés : la pulsation ω_0 , le facteur d'atténuation Δ et un facteur d'échelle. ω_0 est la pulsation associée à la longueur d'onde d'absorption maximale, et Δ peut

être relié aux données spectroscopiques, auquel cas on écrit: $\Delta = (\lambda_1 - \lambda_2) / \lambda_1 \lambda_2$ où λ_1 et λ_2 sont les longueurs d'onde à mi-hauteur du pic d'absorption. L'ajustement entre théorie et expérience conduit aux valeurs suivantes, avec les indices th et exp désignant l'origine des données :

$\lambda_{\max}^{\text{th}} = 0,293 \mu\text{m}$	$\Delta^{\text{th}} = 4500 \text{ cm}^{-1}$
$\lambda_{\max}^{\text{exp}} = 0,292 \mu\text{m}$	$\Delta^{\text{exp}} = 5080 \text{ cm}^{-1}$

où $\lambda_{\max}^{\text{exp}}$ et Δ^{exp} sont mesurés à partir du spectre d'absorption tel qu'il est obtenu pour un film polarisé.

Ces résultats confirment les observations faites lors de l'étude de l'orientation par effet thermique. En effet, la valeur calculée pour le terme d'atténuation plus faible (c'est à dire correspondant à une largeur de bande plus petite) que celle déterminée expérimentalement peut s'expliquer par la présence des deux bandes distinctes, dont une seulement correspond aux molécules "monomères" participant à la GSH. Le $\lambda_{\max}^{\text{th}}$ que nous trouvons est en accord avec le maximum de la bande d'absorption qui leur est associé. Il semble donc que les molécules à l'état monomère sont responsables de la majeure partie du signal de second harmonique . Notons toutefois que la largeur de bande d'absorption "monomère" obtenue après décomposition du spectre est plus faible ($\Delta^{\text{exp}} = 3970 \text{ cm}^{-1}$) que $\Delta^{\text{th}} = 4500 \text{ cm}^{-1}$. Cet écart pourrait être réduit en cherchant à ajuster de manière plus fine la forme des bandes lors de la décomposition des spectres.

Le facteur d'échelle est également porteur d'informations intéressantes, puisque c'est lui qui établit le lien entre la valeur microscopique de β , et l'efficacité du matériau à l'échelle macroscopique. Il peut donc permettre de vérifier la valeur de $\Delta\mu$, si l'on écrit l'expression reliant β et d_{33} en combinant les équations I.1-28 et II.1-15:

$$d_{33} = \frac{\chi_{33}^{(2)}}{2} = \left[\frac{1}{2} N F \langle \cos^3\theta \rangle \frac{\Delta\mu |\mu_{01}|^2}{2\epsilon_0(hc)^2} \right] \left(\frac{1}{A} + \frac{1}{B} + \frac{1}{C} \right) \quad \text{III.1-12}$$

Le terme entre parenthèses exprime la dispersion chromatique, et celui entre crochets est le facteur d'échelle. Pour superposer la courbe calculée pour la dispersion (Fig.III.1.4.a) en unités SI (ω en m^{-1}) et les données expérimentales exprimées en V/m il faut faire intervenir un facteur d'échelle de 49 pour le polymère A. En prenant les valeurs déterminées précédemment $\mu_{01}=4,56\text{D}=1,52.10^{-29}\text{C.m}$, $N=24,7.10^{26}\text{m}^{-3}$ et $F=f(\omega)^2f(2\omega)=2,94$, et en estimant $\langle \cos^3\theta \rangle$ à 0,6 pour un ordre nématique, on obtient $\Delta\mu = 6,77.10^{-29}\text{C.m}=20,3 \text{ D}$.

Cette valeur est un peu forte, par rapport aux estimations découlant des mesures de GSHICE ou GTH présentées dans la partie II : $\Delta\mu = 15,8 \text{ D}$. Il se peut que la valeur de $\langle \cos^3\theta \rangle$ considérée soit sous estimée. Il faudrait prendre $\langle \cos^3\theta \rangle = 0,75$ pour avoir un bon accord.

III.1.5 Conclusion

Les polymères étudiés ont pu être polarisés convenablement par la méthode corona. L'état de polarisation s'est révélé homogène sur la plage centrale des échantillons, et ceci en mettant en oeuvre la méthode de polarisation sans grille.

Les résultats obtenus et résumés dans le tableau III.1.5.a permettent de mettre en évidence trois points importants :

Tableau III.1.5.a
coefficients non-linéaires des polymères A, B, C et D

Polymère	$\lambda(\mu\text{m})$	$d_{33}(\text{pm/V})$	$d_{31}(\text{pm/V})$	r	$\langle P_2 \rangle$	$T_p(^{\circ}\text{C})$
A	0,777	32,7	1,8	15±3	0,57	81
	1,0642	17,8 **	0,97 **	15±3 **	0,57	81
		23,4*	1,65*	14*±3	0,62	81
B	0,777	14,6	1,3	11±2	0,45	57
	1,0642	7,9	0,70	11±2	0,45	57
C	1,0642	35,6*, **	2,1*, **	17±3*, **	0,57	57
D	1,0642	33,5	3,3	10±2	0,45	97

* après polarisation pendant une heure ($E_p=2,90\text{MV/cm}$) au lieu de 15min ($E_p=2,07\text{MV/cm}$).

** les valeurs correspondent à la moyenne obtenue sur 3 mesures.

- L'efficacité des matériaux étudiés est très élevée pour le domaine de longueur d'onde étudié ($0,777\mu\text{m} < \lambda < 1,064\mu\text{m}$). Le polyacrylate cristal liquide C a permis de mesurer un coefficient non-linéaire de plusieurs dizaines de pm/V, à $1,0642\mu\text{m}$ (tableau III.1.5.a), un jour après polarisation. En accord avec les prévisions théoriques, le signal obtenu est proportionnel au champ appliqué, puisque l'on voit pour le polymère A que l'augmentation du champ de polarisation appliqué d'un facteur 1,4 en polarisant 1 heure au lieu de 15min se traduit par l'augmentation équivalente du coefficient d_{33} . La forme de la courbe de dispersion montre d'autre part qu'à $0,777\mu\text{m}$ le matériau est encore loin d'absorber le signal harmonique, et que l'efficacité, près de deux fois plus élevée à cette longueur d'onde qu'à $1,064\mu\text{m}$, irait encore en s'accroissant pour les longueurs d'ondes plus faibles.

- La polarisation corona a permis d'accéder à un degré d'ordre dans le matériau beaucoup plus élevé que dans les polymères isotropes classiques. Des paramètres d'ordre allant de 0,45 à 0,60 ont été obtenus par des mesures d'absorption optique avant et après polarisation. Ils se reflètent par le rapport $r=d_{33}/d_{31}$ largement supérieur à 3.

- Les polymères B et D initialement choisis pour nous permettre de comparer les comportements de polymères cristaux liquides et de composés isotropes de structures similaires se sont en fait comportés de manière

intermédiaire entre ces deux types de matériaux. Le paramètre d'ordre obtenu après polarisation et le rapport r sont plus élevés que dans le cas classique isotrope. L'hypothèse d'une transition isotrope/nématique sous champ intense doit donc être envisagée. Ce phénomène n'avait jamais été observé lors de la polarisation de films minces pour l'ONL, mais avait été prédit par un des modèles théoriques (MSVP). L'efficacité du polymère D est comparable à celle de son homologue cristal liquide (polymère C).

Ces résultats, doivent être analysés de façon plus précise afin, d'une part, d'évaluer l'augmentation de l'efficacité apportée par le caractère cristal liquide, et d'autre part de comprendre les processus moléculaires intervenant lors de la polarisation. Les polymères B et D ne restant pas isotropes sous champ, la réponse en GSH de l'ensemble des polymères sera comparée aux prévisions des modèles théoriques présentés dans le paragraphe I.3.1.

the 1990s, the number of people in the world who are poor has increased by 1 billion.

There are many reasons for this. One is that the world's population has grown by 1 billion since 1980. Another is that the world's population is aging. The number of people aged 65 and over has increased by 1 billion since 1980. A third is that the world's population is becoming more urban. The number of people living in cities has increased by 1 billion since 1980.

There are also many reasons why the number of people who are poor has increased. One is that the world's economy has grown by 1 billion since 1980. Another is that the world's economy is becoming more global. The number of people who are poor has increased by 1 billion since 1980.

There are also many reasons why the number of people who are poor has increased. One is that the world's economy has grown by 1 billion since 1980. Another is that the world's economy is becoming more global. The number of people who are poor has increased by 1 billion since 1980.

There are also many reasons why the number of people who are poor has increased. One is that the world's economy has grown by 1 billion since 1980. Another is that the world's economy is becoming more global. The number of people who are poor has increased by 1 billion since 1980.

There are also many reasons why the number of people who are poor has increased. One is that the world's economy has grown by 1 billion since 1980. Another is that the world's economy is becoming more global. The number of people who are poor has increased by 1 billion since 1980.

There are also many reasons why the number of people who are poor has increased. One is that the world's economy has grown by 1 billion since 1980. Another is that the world's economy is becoming more global. The number of people who are poor has increased by 1 billion since 1980.

There are also many reasons why the number of people who are poor has increased. One is that the world's economy has grown by 1 billion since 1980. Another is that the world's economy is becoming more global. The number of people who are poor has increased by 1 billion since 1980.

There are also many reasons why the number of people who are poor has increased. One is that the world's economy has grown by 1 billion since 1980. Another is that the world's economy is becoming more global. The number of people who are poor has increased by 1 billion since 1980.

There are also many reasons why the number of people who are poor has increased. One is that the world's economy has grown by 1 billion since 1980. Another is that the world's economy is becoming more global. The number of people who are poor has increased by 1 billion since 1980.

There are also many reasons why the number of people who are poor has increased. One is that the world's economy has grown by 1 billion since 1980. Another is that the world's economy is becoming more global. The number of people who are poor has increased by 1 billion since 1980.

There are also many reasons why the number of people who are poor has increased. One is that the world's economy has grown by 1 billion since 1980. Another is that the world's economy is becoming more global. The number of people who are poor has increased by 1 billion since 1980.

III.2 CARACTERISATION PAR LA MESURE DU SIGNAL ELECTROOPTIQUE (EO)

Des mesures complémentaires d'électro-optique ont été réalisées sur le polymère A, par R. Meyrueix à Flamel Technologies (Venissieux) au moyen d'un interféromètre de Fabry-Pérot.

Cette technique met en jeu le fait qu'un champ alternatif de pulsation Ω appliqué à un film de polymère module à cette pulsation Ω à la fois l'épaisseur e de celui-ci par un effet piézoélectrique inverse, et son indice optique par l'intermédiaire de la susceptibilité d'ordre deux.

- L'effet électro-optique (EO) d'origine purement électronique (effet Pockels), est dû à la variation de l'indice du film sous l'action d'un champ électrique. Ces derniers sont reliés par l'équation I.1- 15, pour un champ électrique $E_{\Omega} = \Delta V / e$ et une onde optique E_{ω} avec Ω très faible devant ω . Avec les coefficients d'efficacité non-linéaire d_{i3} ($i=1$ ou 3), $\Delta \epsilon_i^{EO}$ s'écrit :

$$\Delta \epsilon_i^{EO} = 4 d_{i3} \Delta V / e \quad \text{III.2-1}$$

- L'effet piézoélectrique induit par la variation d'épaisseur est décrit dans la partie I.3 de ce mémoire pour un milieu anisotrope. La variation $\Delta \epsilon_i^P$ est donnée par la relation :

$$\Delta \epsilon_i^P = a_{i3} d^P \Delta V / e \quad \text{III.2-2}$$

où a_{13} et a_{33} sont les seuls coefficients élasto-optiques non nuls.

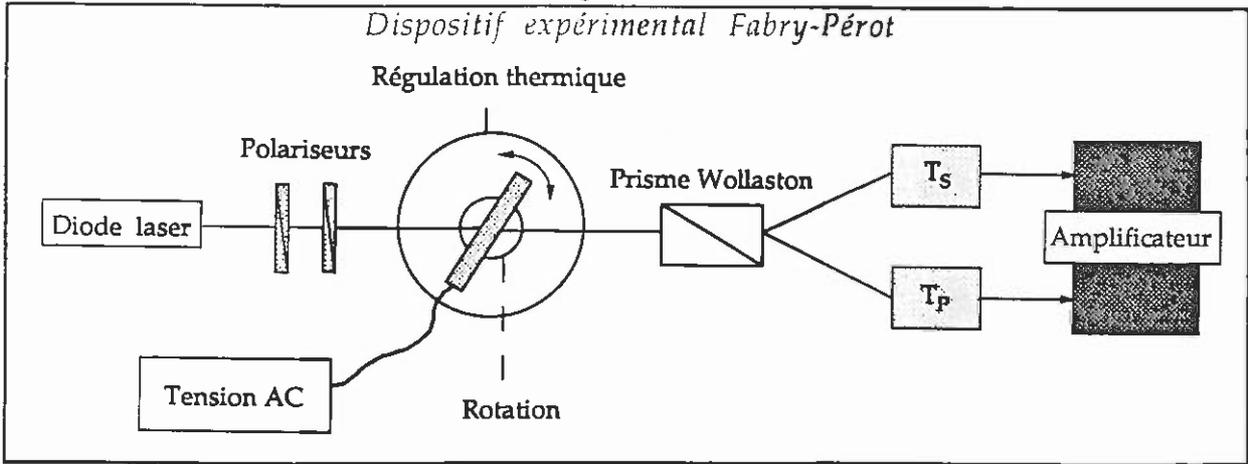
- Il peut intervenir un phénomène supplémentaire qui est l'effet électro-optique de type Kerr, proportionnel à ΔV^2 . Le signal résultant sera donc de pulsation 2ω , et sera, par suite, facilement éliminé par la détection synchronisée à la pulsation ω .

III.2.1 Technique

Les mesures expérimentales sont réalisées à l'aide d'un interféromètre de Fabry-Pérot, d'après une méthode développée initialement par Kobayashi (Uchiki *et al.*, 1988). L'échantillon constitué du film de polymère, en contact sur ses deux faces avec des électrodes d'or d'une épaisseur de 200Å, est un étalon de Fabry-Pérot. Il est placé dans la chambre optique représentée sur la Fig.III.2.1.a, qui est maintenue sous atmosphère d'azote et thermorégulée (à 0,1°C près). Le faisceau optique incident à 0,830µm polarisé à 45° par rapport au plan horizontal, est envoyé sur l'échantillon sous incidence normale. L'angle d'incidence ϕ est alors augmenté jusqu'à ce que l'intensité transmise atteigne le coté d'un pic d'Airy. Une tension alternative ΔV est appliquée entre les deux faces du film

(10V, 517Hz). Les intensités transmises selon les polarisations S et P, T_S et T_P respectivement, sont enregistrées en fonction de ϕ . Les coefficients d^P et d_{i3} sont déterminés *in situ*.

Fig.III.2.2.a



III.2.2 Exploitation des résultats

Dans la suite nous noterons la polarisation S ou P du faisceau incident par la lettre α . Les intensités transmises modulées ΔT_α peuvent ainsi être formulées par la même équation :

$$\frac{\Delta T_\alpha}{\Delta V} = \frac{\partial T_\alpha}{\partial \epsilon_1} \frac{d\epsilon_1}{dV} + \delta_{\alpha,P} \frac{\partial T_\alpha}{\partial \epsilon_3} \frac{d\epsilon_3}{dV} + \frac{\partial T_\alpha}{\partial e} \frac{de}{dV} \quad \text{III.2-3}$$

avec $\delta_{\alpha,P}$ le symbol de Kronecker. Les dérivées $d\epsilon_i/dV$ et de/dV peuvent être exprimées en fonction des coefficients d^P et a_{i3} . Les dérivées partielles des intensités transmises peuvent être traduites en termes des grandeurs mesurables expérimentalement, $dT_\alpha/d\phi$. Les rapports $A_{\alpha,i}$ et $A_{\alpha,e}$ définis comme suit :

$$A_{\alpha,i} = \frac{dT_\alpha}{d\epsilon_i} \frac{dT_\alpha}{d\phi} \quad \text{et} \quad A_{\alpha,e} = e \frac{dT_\alpha}{de} \frac{dT_\alpha}{d\phi} \quad \text{III.2-4}$$

ont été explicités de façon rigoureuse par Meyrueix *et al.* (1991). Ils doivent être calculés numériquement par ordinateur. Pour les angles d'incidence inférieurs à 45° , et lorsque l'épaisseur du film est suffisante pour satisfaire la condition $4\pi e/\lambda > 1$, la variation de l'intensité transmise avec l'angle d'incidence à proximité d'un pic d'Airy découle principalement de la variation du pas optique avec ϕ . Dans ce cas, on a les relations :

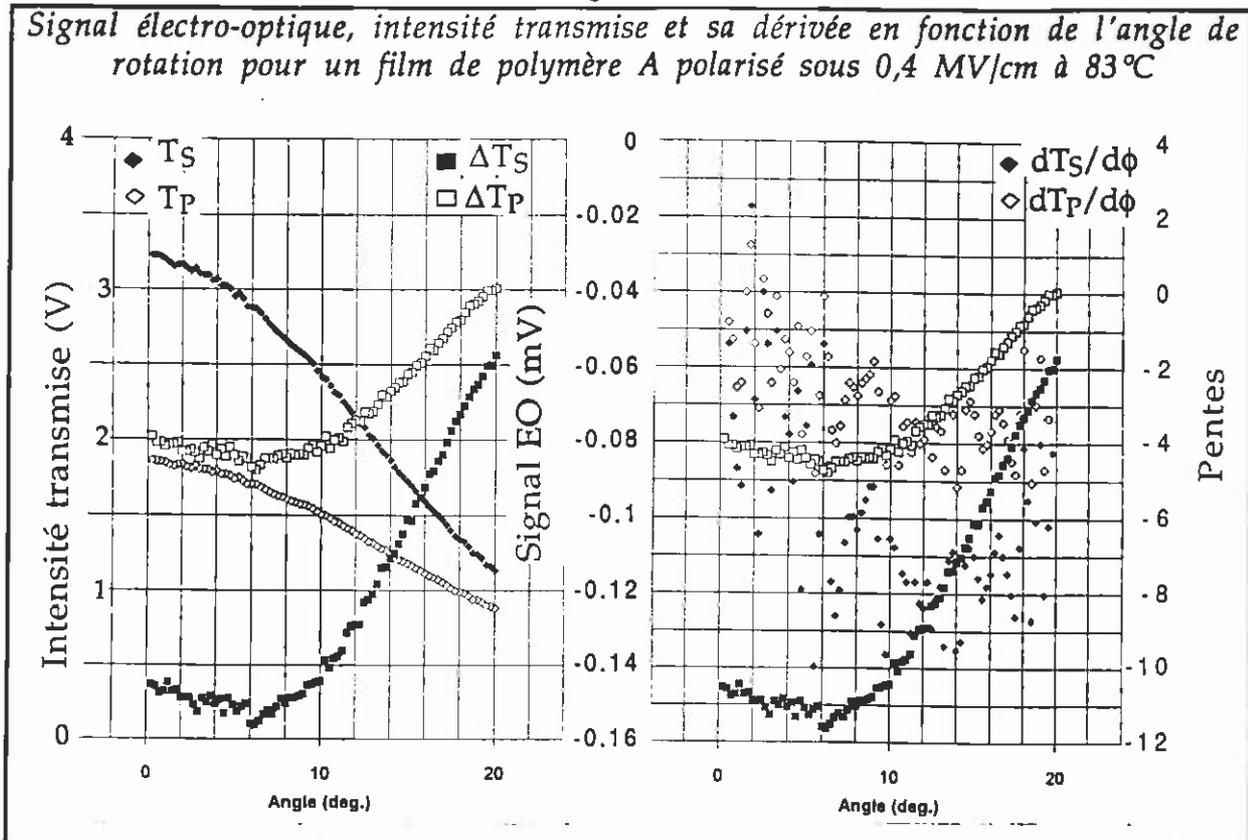
$$\frac{\Delta T_S}{\Delta V} = Y_S(\phi) = \frac{-2}{L \sin 2\phi} \frac{dT_S}{d\phi} \left\{ 2d_{31} + d^P \left[\epsilon_1 + \frac{a_{13}}{2} - \sin^2 \phi \right] \right\} \quad \text{III.2-5}$$

$$\frac{\Delta T_P}{\Delta V} = Y_P(\phi) = \frac{-2}{L \sin 2\phi} \frac{dT_P}{d\phi} \left\{ 2d_{31} \frac{\epsilon_3 - \sin^2 \phi}{\epsilon_1} + 2d_{33} \frac{\sin^2 \phi}{\epsilon_3} + d^P \left[\epsilon_3 + \frac{a_{13} \epsilon_3}{2 \epsilon_1} - \sin^2 \phi \left(1 + \frac{a_{13}}{2 \epsilon_1} - \frac{a_{33}}{2 \epsilon_3} \right) \right] \right\} \quad \text{III.2-6}$$

La dérivée $dT_\alpha(\phi)/d\phi$ est déduite de la variation de $T_\alpha(\phi)$. Les coefficients d_{i3} et d^P sont obtenus par l'ajustement de $\Delta V \cdot dT_\alpha(\phi)/d\phi$ avec $\Delta T_\alpha(\phi)$.

III.2.3 Résultats

Fig.III.2.3.a



Les résultats obtenus montrent que :

- Le polymère est peu polarisé (cf. conditions de polarisation, paragraphe II.2.2.4), et les signaux EO $\Delta T_\alpha(\phi)$ enregistrés sont faibles (de l'ordre de 0,1 mV).

- Ces signaux $\Delta T_\alpha(\phi)$ ne sont pas proportionnels à la pente $dT_\alpha(\phi)/d\phi$ (Fig.II.2.3.a), comme c'est habituellement le cas pour les polymères isotropes classiques (cf. équations III.2-5 et III.2-6). On peut imputer ce résultat à la variation de ϵ avec l'angle ϕ , c'est à dire à la modification de l'indice optique perçu du fait d'une biréfringence importante. Le cristal liquide est donc a priori fortement orienté. Les mesures seront réalisées pour des angles d'incidence faibles, c'est à dire entre 0,1 et 0,3 rad.

- les signaux $\Delta T_S(\phi)$ et $\Delta T_P(\phi)$ sont de même signe que les pentes $dT_\alpha(\phi)/d\phi$ et $dT_\alpha(\phi)/d\phi$. La quantité $\{ 2d_{31} + d^P(\epsilon_1 + a_{13}/2 - \sin^2\phi) \}$ est donc négative, ainsi que l'expression entre crochets dans l'équation III.2-6. La structure de type électret des films nématiques polarisés laisse penser que la contribution piézoélectrique est majoritaire. Cette importance de l'effet piézoélectrique est contraire aux résultats obtenus habituellement pour les polymères isotropes, pour lesquels le fait de négliger la contribution piézoélectrique conduit à une erreur d'environ 10% sur r_{13} et 2,5% sur r_{33} (R. Meyrueix *et als.*, 1994).

Les mesures n'ont pu être effectuées que pour un seul pic d'Airy, et par conséquent les contributions respectives de l'effet électro-optique et de l'effet piézoélectrique n'ont pas pu être déterminées.

Une estimation grossière des coefficients d_{31} et d_{33} apparents (d_{31}^{ap} et d_{33}^{ap}) a pu être réalisée, en supposant que la susceptibilité est d'origine électro-optique ($d^P=0$). Il est intéressant de noter qu'on trouve alors un rapport $r = d_{33}^{ap}/d_{31}^{ap}$ égal à 18,3 ($d_{33} = -5,8\text{pm/V}$ et $d_{31} = -0,3$ à $-0,2$) en bon accord avec les résultats de GSH.

$d_{31}^{ap} = -0,3 \text{ à } -0,2\text{pm/V}$	$d_{33}^{ap} = -5,8\text{pm/V}$	$r = d_{33}^{ap}/d_{31}^{ap} = 18,3$
---	---------------------------------	--------------------------------------

Si au contraire on considère que la contribution piézoélectrique est prédominante, et que l'on néglige la contribution électrooptique, on peut écrire le rapport :

$$Y_P/Y_S(dT_S/dT_P) \approx \epsilon_3/\epsilon_1 \approx (3n + \Delta n)^2/(3n - \Delta n)^2$$

où n est l'indice moyen. A partir des données expérimentales, la valeur du rapport peut être estimée très approximativement à 1,2, ce qui donne, pour un indice moyen de 1,63, une biréfringence de 0,21. Une telle valeur de la biréfringence correspondrait à un paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle = \Delta n / (n_{//} - n_{\perp}) = 0,79$, avec toujours $(n_{//} - n_{\perp}) = 0,267$, plus élevé que celui obtenu par la technique de polarisation corona $\langle P_2 \rangle = 0,5$ à $0,6$. Elle est cependant en accord avec l'hypothèse d'un matériau fortement orienté, de coefficient piézoélectrique important.

$\langle P_2 \rangle = 0,8$

L'ordre de grandeur de d^P peut être estimé à partir du signal enregistré en polarisation S en utilisant les résultats de GSH. En effet, pour le polymère A, on trouve à $0,777\mu\text{m}$ $d_{31} = 1,8\text{pm/V}$ pour un champ de polarisation de $2,07\text{MV/cm}$, ce qui donnerait une valeur d'environ $0,35\text{pm/V}$ pour une polarisation à $0,4\text{MV/cm}$. La courbe de dispersion permet d'estimer la valeur à $0,830\mu\text{m}$, ce qui donne $d_{31} \approx 0,3\text{pm/V}$.

En faisant l'approximation $a_{31} = -(\epsilon - 1)(\epsilon + 2)/3 = 2,57$ comme pour les matériaux isotropes, on trouve pour $\epsilon_1 = 2,66$ (sans tenir compte de l'anisotropie) ou $\epsilon_1 = 2,35$ (avec $\Delta n = 0,2$) un coefficient piézoélectrique $d^P = -1,03 \text{ pm/V}$ ou $d^P = -1,11 \text{ pm/V}$.

Le terme en $\sin^2\phi$ en facteur de d_{33} dans l'équation III.2-6 rend la détermination de ce coefficient non-linéaire à partir du d^P obtenu beaucoup trop imprécise.

$$d^P \approx -1 \text{ pm/V}$$

Il serait nécessaire de déterminer plus précisément les contributions respectives électrooptique et piézoélectrique dans les coefficients mesurés. Pour cela, plusieurs approches peuvent être envisagées.

- L'estimation du coefficient d^P , à partir des constantes élastiques des polymères et celle de a_{31} et a_{33} à l'aide du facteur de champ local anisotrope (cf. paragraphe I.3.2) qui permet de relier la variation de constante diélectrique à la variation de la densité de molécules. Ces estimations resteront cependant très approximatives.

- L'enregistrement des données pour plusieurs pics en réalisant des films plus épais, en tenant compte dans l'analyse des résultats de la biréfringence. Des travaux du même type réalisés par la méthode de réflexion totale atténuée (Dentan *et al.* ; 1988, Morichère *et al.*, 1989) ont montré qu'il était possible de mesurer de cette manière une contribution piézoélectrique importante en étudiant des polymères ferroélectriques. Une formulation permettant d'interpréter les résultats en tenant compte du caractère anisotrope est également proposée (Morichère *et al.*, 1989). Cependant aucune expression des coefficients a_{13} et a_{33} n'est donnée.

- La mesure de la réponse pour différentes longueurs d'onde, afin de faire varier la contribution du coefficient électrooptique, alors que le coefficient piézoélectrique demeurera inchangé. Il serait nécessaire, dans ce cas, d'accéder à des longueurs d'onde suffisamment faibles pour se situer dans une zone où la variation de l'hyperpolarisabilité β avec la longueur d'onde est conséquente (voir Fig. III.1.4.a).

- Une méthode expérimentale consistant à appliquer une tension de modulation à une fréquence suffisamment élevée peut permettre, soit d'amplifier la composante piézoélectrique en accédant à la fréquence de résonance de l'échantillon, soit de l'éliminer en augmentant encore la fréquence jusqu'à ce que le polymère ne suive plus. Cette méthode présenterait l'avantage de séparer les deux contributions quel que soit l'angle d'incidence. Expérimentalement, elle nécessiterait d'utiliser une technologie adaptée aux hyperfréquences, les fréquences nécessaires étant de l'ordre du MHz ou du GHz.

the 1990s, the number of people in the world who are poor has increased from 1.1 billion to 1.5 billion.

There are a number of reasons for this. One is that the world population has increased from 5 billion to 6 billion. Another is that the number of people who are poor has increased in many of the world's poorest countries. This is because of a number of factors, including the fact that many of these countries have experienced economic stagnation or decline, and that many of them have experienced political instability and corruption.

There are a number of things that can be done to help reduce the number of people who are poor. One is to provide education and training to people in the poorest countries. Another is to provide access to credit and financial services. A third is to provide access to land and other resources. A fourth is to provide access to health care and other social services.

There are a number of organizations that are working to help reduce the number of people who are poor. One is the World Bank. Another is the International Monetary Fund. A third is the United Nations Development Programme. A fourth is the World Health Organization. A fifth is the World Trade Organization.

There are a number of things that can be done to help reduce the number of people who are poor. One is to provide education and training to people in the poorest countries. Another is to provide access to credit and financial services. A third is to provide access to land and other resources. A fourth is to provide access to health care and other social services.

There are a number of organizations that are working to help reduce the number of people who are poor. One is the World Bank. Another is the International Monetary Fund. A third is the United Nations Development Programme. A fourth is the World Health Organization. A fifth is the World Trade Organization.

There are a number of things that can be done to help reduce the number of people who are poor. One is to provide education and training to people in the poorest countries. Another is to provide access to credit and financial services.

A third is to provide access to land and other resources. A fourth is to provide access to health care and other social services. A fifth is to provide access to credit and financial services. A sixth is to provide access to land and other resources. A seventh is to provide access to health care and other social services.

A eighth is to provide access to credit and financial services. A ninth is to provide access to land and other resources. A tenth is to provide access to health care and other social services. A eleventh is to provide access to credit and financial services. A twelfth is to provide access to land and other resources.

A thirteenth is to provide access to health care and other social services. A fourteenth is to provide access to credit and financial services. A fifteenth is to provide access to land and other resources. A sixteenth is to provide access to health care and other social services. A seventeenth is to provide access to credit and financial services.

A eighteenth is to provide access to land and other resources. A nineteenth is to provide access to health care and other social services. A twentieth is to provide access to credit and financial services. A twenty-first is to provide access to land and other resources. A twenty-second is to provide access to health care and other social services.

A twenty-third is to provide access to credit and financial services. A twenty-fourth is to provide access to land and other resources. A twenty-fifth is to provide access to health care and other social services. A twenty-sixth is to provide access to credit and financial services. A twenty-seventh is to provide access to land and other resources.

the 1990s, the number of people with a mental health problem has increased in the UK (Mental Health Act 1983, 1990).

There is a growing awareness of the need to improve the lives of people with mental health problems. The Department of Health (1999) has set out a strategy for mental health care in the UK. The strategy is based on the following principles:

- People with mental health problems should be treated as individuals.
- People with mental health problems should be given the opportunity to participate in decisions about their care.
- People with mental health problems should be given the opportunity to live in their own homes.

The strategy also states that people with mental health problems should be given the opportunity to live in their own homes.

The strategy also states that people with mental health problems should be given the opportunity to live in their own homes. This is a key principle of the strategy and is reflected in the following text:

... people with mental health problems should be given the opportunity to live in their own homes.

The strategy also states that people with mental health problems should be given the opportunity to live in their own homes.

The strategy also states that people with mental health problems should be given the opportunity to live in their own homes.

The strategy also states that people with mental health problems should be given the opportunity to live in their own homes.

The strategy also states that people with mental health problems should be given the opportunity to live in their own homes.

The strategy also states that people with mental health problems should be given the opportunity to live in their own homes.

The strategy also states that people with mental health problems should be given the opportunity to live in their own homes.

The strategy also states that people with mental health problems should be given the opportunity to live in their own homes.

The strategy also states that people with mental health problems should be given the opportunity to live in their own homes.

The strategy also states that people with mental health problems should be given the opportunity to live in their own homes.

The strategy also states that people with mental health problems should be given the opportunity to live in their own homes.

III.3 COMPARAISON DE LA REPONSE EN ONL DES PCLs PAR RAPPORT AUX MATERIAUX ISOTROPES

III.3.1 Au niveau orientationnel

Pour évaluer le bénéfice apporté par le caractère cristal liquide, il faut comparer le coefficient d_{33} mesuré, avec la valeur fictive qui correspondrait à l'état isotrope. Si l'on considère uniquement l'accroissement d'efficacité résultant de l'ordre plus important, il suffit de comparer les valeurs moyennes orientationnelles $\langle \cos^3\theta \rangle$ déterminées à partir des données expérimentales à celles calculées à l'aide du modèle isotrope (équation I.1-28). Les premières peuvent être extraites des mesures de d_{33} en introduisant le produit $N.F.\beta(\lambda)$ comme facteur d'échelle. Il nous a semblé plus intéressant dans un premier temps de comparer les valeurs obtenues pour le rapport $r=d_{33}/d_{31}$, à celles prédites par les modèles de façon à ne pas faire intervenir ce facteur d'échelle et à s'affranchir des erreurs qui peuvent entacher la valeur effective de $N.F.\beta(\lambda)$.

III.3 1.1 Comparaison avec les modèles théoriques existants

o Effet Stark, modifié pour les milieux fortement anisotropes

Le déplacement du maximum d'absorption après polarisation, Δv_{\perp} , fait appel à un calcul orientationnel (paragraphe II.2.2.4). Nous avons modifié l'expression dérivée pour le cas isotrope en prenant la fonction d'orientation $G(\theta)$ des cristaux liquides. Un calcul similaire à celui du modèle SKS a été réalisé en développant le potentiel d'interaction dipôle/champ électrique en séries de Taylor jusqu'au premier ordre (cf. équation I.3-2). L'expression que nous avons obtenue pour Δv_{\perp} en fonction des paramètres d'ordre microscopiques déterminés en l'absence de champ est la suivante :

$$\Delta v_{\perp} = - \left(\frac{\Delta\mu E_p}{hc} \right) \frac{\mu E_p}{kT} \frac{\frac{1}{5} + \frac{1}{7} \langle P_2 \rangle - \frac{24}{70} \langle P_4 \rangle}{1 - \langle P_2 \rangle} \tag{III.3-1}$$

L'ordre cristal liquide doit donc accentuer le déplacement en longueur d'onde vers le visible après polarisation. Pour les molécules actives -O- ϕ ϕ -CN considérées ($\mu=5D$, $\Delta\mu=15,6D$) à une température de polarisation de 57°C nous pouvons écrire pour un champ interne E en MV/cm :

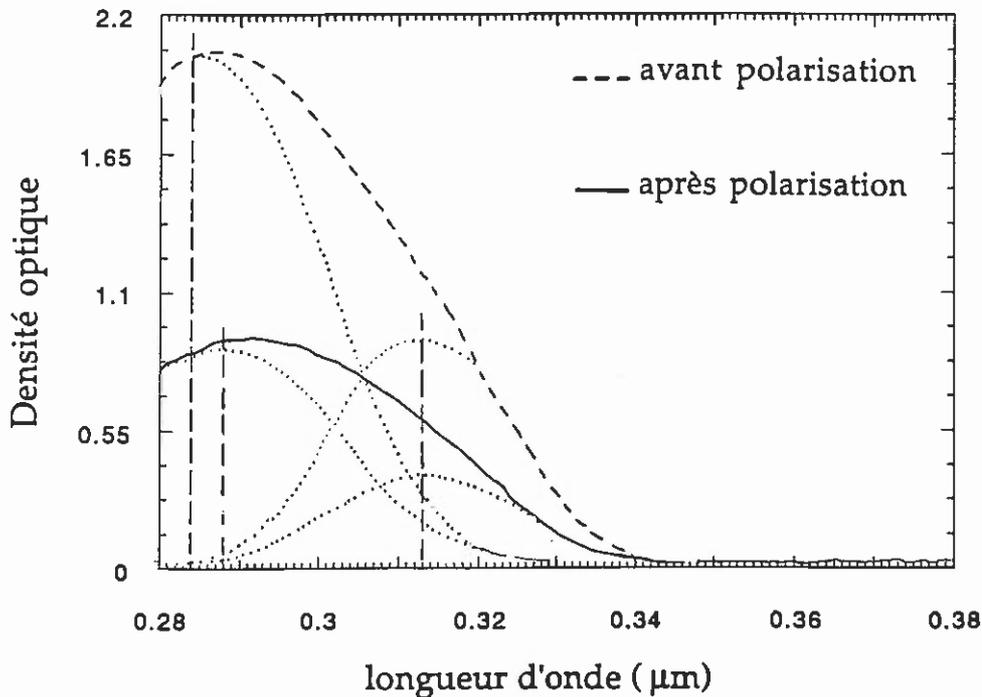
$$\Delta v_{\perp}(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda_{\max}^E} - \frac{1}{\lambda_{\max}^0} = - 96 (f(0)E)^2 \frac{\frac{1}{5} + \frac{1}{7} \langle P_2 \rangle - \frac{24}{70} \langle P_4 \rangle}{1 - \langle P_2 \rangle} \tag{III.3-2}$$

où λ^0_{\max} et λ^E_{\max} sont les longueurs d'onde au maximum d'absorption avant et après polarisation, respectivement.

L'étude de l'effet Stark a été réalisée pour le polymère C pour lequel nous disposons de films ayant été polarisés à la même température mais pour des durées variables. Les spectres d'absorption des films avant polarisation résultent de deux bandes élémentaires, l'une associée aux molécules sous forme de dimères ($\lambda^0_{\max}=0,313\mu\text{m}$), l'autre due aux molécules sous forme monomère ($\lambda^0_{\max}=0,285\mu\text{m}$). Seule cette dernière est sensiblement affectée par le champ électrique. Après décomposition des spectres il est clair que le maximum d'absorption correspondant se déplace progressivement vers le visible lorsque la durée de polarisation augmente par suite du champ plus intense dans le matériau et des paramètres d'ordres plus élevés (Fig.III.3.1.a).

Fig.III.3.1.a

Déplacement par effet Stark du λ^0_{\max} monomère d'un film de polymère C, 15 min après une polarisation d'une durée de 1 heure ($\langle P_2 \rangle = 0,55$). Les bandes sont décomposées pour distinguer les déplacements du λ^0_{\max} monomère et dimère.



Nous avons calculé le déplacement $\Delta\lambda$ ($\lambda^0_{\max}=0,285\mu\text{m}$) à partir de l'équation III.3-2 pour différentes valeurs des paramètres d'ordre dans le tableau suivant, afin de les comparer aux déplacements observés expérimentalement sur le polymère C polarisé pendant 1 heure. Les courbes de relaxation de la tension corona données précédemment (Fig.II.2.2.h) permettent de connaître le champ encore présent dans le matériau lors de l'enregistrement du spectre d'absorption, soit environ 15 minutes après la coupure du champ. Il est égal à 1,5MV/cm. Nous avons effectué les calculs pour les valeurs du facteur de champ local statique obtenues en utilisant la formule d'Onsager classique ($f(0)=2$) ou le formalisme de

Buckingham pour le polymère C ($f(0)=1,24$ pour le polymère C). Les résultats sont donnés dans le tableau III.3.1.a.

Tableau III.3.1.a
Influence de l'ordre cristal liquide sur l'effet Stark

$\langle P_2 \rangle$	0		0,10		0,22		0,47		0,56		0,71		0,80	
$\langle P_4 \rangle^*$	0		0		0,03		0,15		0,21		0,33		0,50	
$f(0)$	1,24	2	1,24	2	1,24	2	1,24	2	1,24	2	1,24	2	1,24	2
$\Delta\lambda(\text{nm})$	0,5	1,5	0,5	1,5	1	2	1	3	1,5	3,5	1,5	4,5	2	5

* pour une valeur de $\langle P_2 \rangle$ donnée, $\langle P_4 \rangle$ est calculé à l'aide du modèle MSVP

L'ordre nématique peut, comme on le voit, amplifier notablement l'effet Stark. L'évaluation du déplacement en longueur d'onde à partir des spectres d'absorption est quelque peu délicate étant donné que l'effet Stark se superpose à un déplacement apparent de la bande globale dû à la modification des intensités respectives des deux bandes élémentaires qui la constitue. Cependant le déplacement de la bande décomposée d'environ 4nm observé pour les films ayant été polarisés pendant une heure va dans le sens des prédictions théoriques.

L'effet important observé laisse penser que le formalisme d'Onsager est mieux adapté à la description des polymères cristaux liquides que celui de Buckingham. C'est, par suite, celui que nous prendrons dans nos calculs.

o Modèles orientationnels

Résultats

Les calculs du rapport r ont été effectués en utilisant les valeurs obtenues dans ce travail pour le moment dipolaire μ du groupement $-O-\phi\phi-CN$, la température de transition nématique/isotrope T_{NI} réelle ou virtuelle et celle déterminée par Sen *et al.* (1983) sur le composé modèle OOCB pour l'anisotropie de polarisabilité $\Delta\alpha = 18\text{\AA}$. La valeur relativement faible de cette dernière s'est traduite par une influence pratiquement négligeable du terme d'anisotropie de polarisabilité $-(\Delta\alpha E^2 P_2(\cos\theta)/3)$ dans les calculs MSVP. Le produit du facteur de champ local statique, pris égal à 2, et du champ de polarisation est de 4MV/cm ou 5,8MV/cm suivant que la polarisation a duré 15 minutes ou 1 heure.

Les modèles isotrope et d'Ising ne font pas intervenir de paramètres d'ordre, et donnent accès directement aux valeurs de r . Le modèle MSVP nécessite le calcul itératif préalable du paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ sous champ, pour pouvoir calculer ensuite toutes les autres valeurs moyennes orientationnelles. Le modèle SKS, par contre, ne se suffit pas à lui-même, et demande l'introduction des deux paramètres d'ordre $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ en l'absence de champ. N'étant pas en mesure de déterminer $\langle P_4 \rangle$ expérimentalement, et la valeur du $\langle P_2 \rangle$ étant déterminée avec peu de précision par les spectres d'absorption suite à la présence des dimères, nous avons choisi de prendre les valeurs des deux paramètres d'ordre microscopiques calculées par le modèle MSVP en l'absence de champ, ce

qui revient à considérer le modèle de Maier et Saupe classique. Les résultats sont répertoriés dans les tableaux ci-dessous :

Tableaux III.3.1.b

Paramètres d'ordre microscopiques et rapport $r=d_{33}/d_{31}$ expérimentaux et calculés avec les différents modèles pour les polymères A, B, C et D

Polymère A

Modèle	$f(0).E_p$	$\langle P_2 \rangle$	$\langle P_4 \rangle$	r
Iso.		0	0	3
SKS		0,68	0,33	10,8
MSVP	4	0,74	0,40	12,2
	5,8	0,77	0,44	13,0
Isi.		1	1	∞
Exp.	4	0,57	-	15 \pm 3
	5,8	0,62	-	14 \pm 3

Polymère B

Modèle	$f(0).E_p$	$\langle P_2 \rangle$	$\langle P_4 \rangle$	r
Iso.		0	0	3
SKS		0	0	3
MSVP	4	0,65	0,28	9,31
Isi.		1	1	∞
Exp.	4	0,45	-	11 \pm 2

Polymère C

Modèle	$f(0).E_p$	$\langle P_2 \rangle$	$\langle P_4 \rangle$	r
Iso.		0	0	3
SKS		0,61	0,26	9,2
MSVP	5,8	0,75	0,40	11,9
Isi.		1	1	∞
Exp.	5,8	0,57	-	17 \pm 3

Polymère D

Modèle	$f(0).E_p$	$\langle P_2 \rangle$	$\langle P_4 \rangle$	r
Iso.		0	0	3
SKS		0	0	3
MSVP	4	0,61	0,25	8,6
Isi.		1	1	∞
Exp.	5,8	0,45	-	10 \pm 2

discussion

Les polymères cristaux liquides A et C

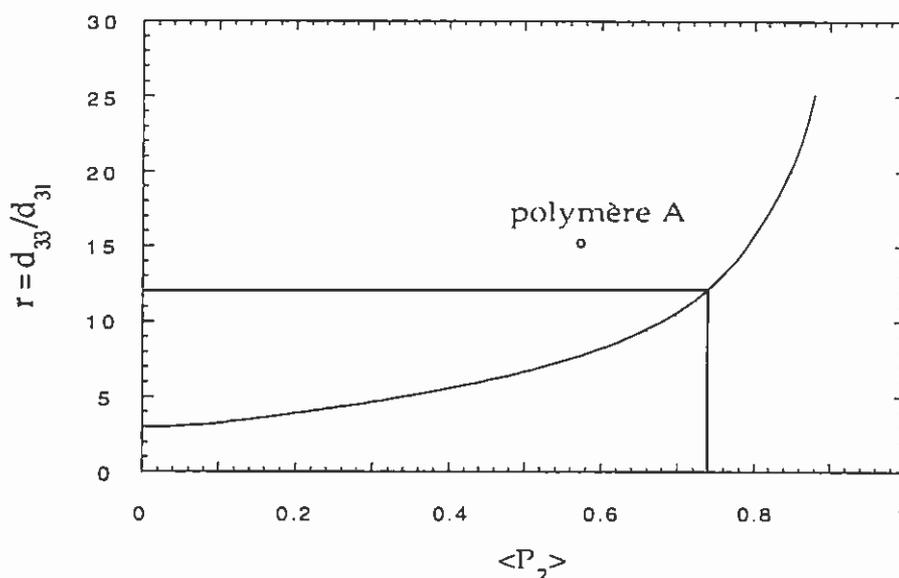
En accord avec le caractère cristal liquide des polymères A et C, on constate que les valeurs expérimentales obtenues pour le rapport r pour ces deux polymères sont intermédiaires entre celles calculées pour un milieu isotrope et pour un milieu parfaitement ordonné (Ising). Cependant, les deux modèles développés pour les cristaux liquides semblent sous estimer le rapport r.

La Fig.III.3.1.b permet de situer le couple $(r, \langle P_2 \rangle)$ obtenu expérimentalement par rapport aux prévisions théoriques. La valeur théorique de $\langle P_2 \rangle$ qui justifierait le rapport de 15 mesuré pour le polymère A serait voisine de 0,8. L'écart entre théorie et expérience peut par conséquent avoir deux origines : soit le paramètre d'ordre macroscopique mesuré par UV est plus faible que le paramètre d'ordre microscopique caractérisant l'alignement des molécules actives dans les films polarisés, soit la fonction d'orientation utilisée dans le modèle ne correspond pas à la réalité et la croissance du rapport r avec $\langle P_2 \rangle$ est plus importante que ne le laisse présager ces modèles.

Fig.III.3.1.b

Evolution de r en fonction de $\langle P_2 \rangle$ calculée avec le modèle MSVP en faisant varier la valeur de T_{NI} .

Modèle MSVP



Plusieurs raisons peuvent être avancées quant à la sous estimation de $\langle P_2 \rangle$

:

- La dissociation des dimères pourrait induire une erreur sur $\langle P_2 \rangle$, les densités optiques A_0 et A_{\perp} ne correspondant pas aux mêmes proportions monomères/dimères. Toutefois pour le polymère A les spectres d'absorption montrent que le pourcentage de molécules sous forme de dimères ne semble pas modifié en cours de polarisation. Pour le polymère C, la population de dimères semble diminuer, mais dans une proportion trop faible pour rendre compte des écarts observés. En effet, en supposant que tous les dimères sont dissociés, on peut estimer $\langle P_2 \rangle$ à 0,7, ce qui rapproche des valeurs calculées mais ne permet pas de justifier du rapport $r=17$ obtenu expérimentalement.

- Le matériau pourrait présenter une texture en domaines. Les modèles statistiques donnent accès au paramètre d'ordre microscopique $\langle P_2 \rangle_m$ à l'équilibre c'est à dire au sein d'un domaine. Le paramètre d'ordre mesuré par UV est, lui, macroscopique. C'est le produit de $\langle P_2 \rangle_m$ et du paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle_g$ des

directeurs des domaines. On pourrait par suite avoir $\langle P_2 \rangle_M = \langle P_2 \rangle_g \cdot \langle P_2 \rangle_m \approx 0,55$ et $\langle P_2 \rangle_m \approx 0,8$. Cependant, les films polarisés apparaissent uniformément noirs entre polariseurs et analyseurs croisés. Cette observation est en accord avec des monodomains "homéotropes" et non avec des textures polydomaines.

- La dernière hypothèse est celle que nous retiendrons. Elle est liée à la présence de dimères dans le matériau. L'association antiparallèle de deux molécules diminue fortement le dipôle effectif de l'unité dimère formée. Celle-ci n'est donc plus sensible à l'effet du champ électrique. Les dimères ne peuvent donc s'orienter que par effet coopératif avec les monomères. En fait, les clichés de diffraction des rayons X montrent que ces dimères forment des groupes cybotactiques associés à une organisation moléculaire locale de type S_{Ad} . Il est possible que ces domaines s'orientent plus difficilement dans la direction du champ.

Le paramètre d'ordre macroscopique $\langle P_2 \rangle_M$ dans ce cas peut être décrit par la somme de deux paramètres d'ordre, celui des monomères polarisés, $\langle P_2 \rangle_{mo}$, et celui des dimères $\langle P_2 \rangle_{di}$, pondérés par la proportion de molécules. On a alors, si x est la proportion de dimères dans le matériau :

$$\langle P_2 \rangle_M = x \langle P_2 \rangle_{di} + (1 - x) \langle P_2 \rangle_{mo}$$

La fraction de dimères dans le polymère A étant comprise entre 0,3 et 0,5, il faudrait que le paramètre d'ordre des dimères soit compris entre 0 et 0,3 pour justifier du paramètre d'ordre global de 0,55 et d'un paramètre d'ordre des molécules monomères de 0,8. La proportion plus faible de dimères dans le polymère C, et la dissociation d'une partie d'entre eux en cours de polarisation s'accompagne effectivement d'une augmentation du paramètre d'ordre.

Une telle organisation moléculaire pourrait rendre compte du rapport r élevé, puisque seules les molécules "monomères" participeraient à la réponse en GSH, les dimères n'étant pas polarisés.

On peut aussi mettre en cause la description de la fonction d'orientation. Le modèle de Herminghaus est le seul qui permette de justifier un rapport r plus élevé que prévu, tout en ayant un paramètre d'ordre plus faible. Ce résultat a pour origine le fait qu'une partie seulement des molécules peut être polarisée, par suite des restrictions de mouvements dues aux contraintes conformationnelles imposées par la chaîne macromoléculaire et l'espaceur. L'utilisation de ce modèle dans le cas des cristaux liquides sera évoquée dans la partie traitant du processus moléculaire d'orientation (Influence des chaînes macromoléculaires).

Les polymères non cristaux liquides au repos B et D

Pour ce qui est des polymères non cristaux liquides au repos, B et D, il est clair qu'un seul des modèles, le modèle MSVP, permet de décrire leur passage sous champ d'un état isotrope à un ordre cristal liquide. Les résultats obtenus font apparaître là encore des différences entre les valeurs expérimentales et calculées pour r et $\langle P_2 \rangle$, mais la description du processus de la transition semble

correspondre à la réalité, puisque ces écarts relatifs sont les mêmes que pour les polymères A et C.

III.3 1.2 Influence du caractère anisotrope des molécules

o Influence du potentiel moléculaire anisotrope

Comme nous venons de le voir, le modèle orientationnel MSVP, est le seul à pouvoir décrire le passage à l'état cristal liquide des polymères B et D sous champ. Ceci tient au fait qu'il prend en compte pour chaque matériau une grandeur spécifique qui caractérise la capacité de celui-ci à s'orienter. Celle-ci intervient dans le modèle par le biais de la température de clarification. Une analyse plus approfondie, en termes de potentiel moléculaire anisotrope, peut nous permettre de comprendre dans quelle mesure la forme des molécules, mésogènes ou non, va modifier l'efficacité d'un polymère polarisé.

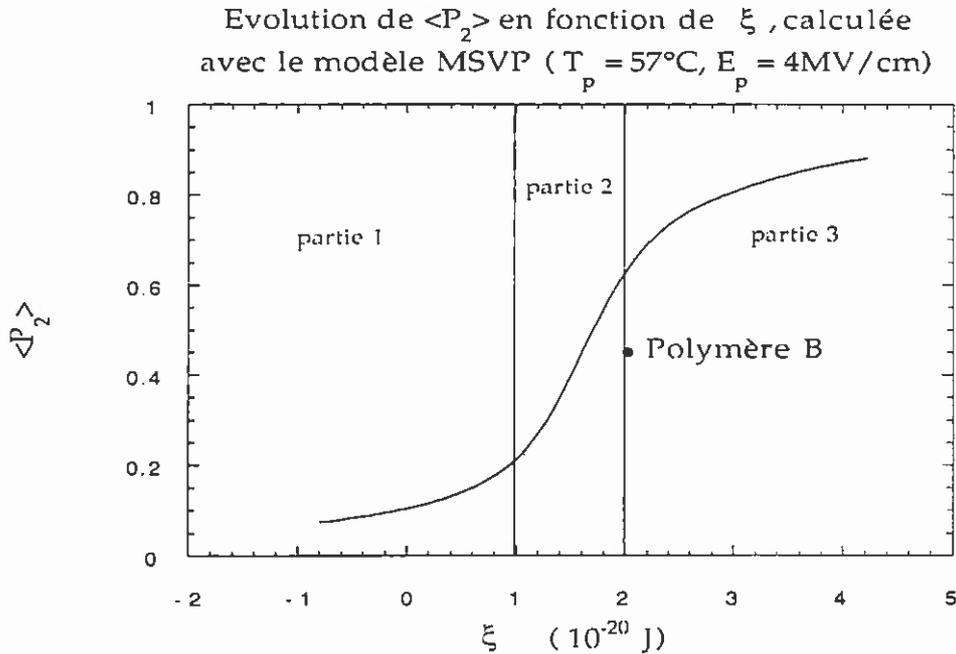
Le modèle MSVP implique un calcul itératif initial du paramètre d'ordre d'équilibre. La valeur d'équilibre va se trouver modifiée par rapport au cas $E_p=0$ si un champ de polarisation E_p est appliqué parallèlement à l'axe optique. Le calcul de $\langle P_2 \rangle$ en fonction de la température pour différentes valeurs de E_p permet de tracer la courbe représentée dans la Fig.I.3.1.c. On constate que pour une température de transition T_{NI} donnée, le passage d'un état ordonné à un état isotrope ($\langle P_2 \rangle=0$) se fait à une température d'autant plus grande que le champ de polarisation est important. Ceci revient à dire qu'il existe une température de transition effective, qui augmente avec E_p . Lorsque le matériau possède une température de clarification virtuelle inférieure à T_g , et que l'écart $T_g - T_{NIv}$ n'est pas trop grand, le champ de polarisation peut permettre d'obtenir une température de transition effective au dessus de la température de transition vitreuse. Le matériau sous champ subit donc une transition nématique/isotrope. En fait, tout polymère greffé isotrope peut être considéré comme possédant une T_{NI} virtuelle, qui permettra la transition sous champ si elle est suffisamment proche de T_g , ou qui contribuera seulement à augmenter l'ordre obtenu pendant la polarisation dans le cas inverse.

La température de clarification est ici une manière d'évaluer la stabilité de la mésophase si T_{NI} est réelle, ou la capacité des molécules à s'ordonner les unes par rapport aux autres si elle est virtuelle. En réalité, des températures de transition virtuelles très basses n'ont pas grande signification, et il est plus juste de parler en termes de paramètres moléculaires. Si l'on se réfère à la théorie moléculaire à partir de laquelle a été élaboré le modèle MSVP (Annexe A), on voit que ces températures sont en fait reliées au paramètre moléculaire ξ par l'équation A-8. ξ quantifie le caractère anisotrope d'une molécule. Plus les molécules mises en jeu vont avoir une structure proche de celle d'un mésogène calamitique (bâtonnet rigide), plus ξ sera grand et plus l'ordre atteint sera important.

Nous avons calculé dans le cadre du modèle MSVP la variation du paramètre d'ordre d'équilibre $\langle P_2 \rangle$ à volume constant après polarisation, en

fonction de ξ , et nous avons supposé que la température de polarisation T_p était supérieure ou égale à T_g afin d'avoir une mobilité suffisante pour pouvoir développer une organisation moléculaire compatible avec le paramètre d'ordre d'équilibre. La courbe obtenue pour une polarisation sous un champ $E_p=4\text{MV/cm}$ à 57°C est représentée dans la Fig.III.3.1.c.

Fig.III.3.1.c



Le point origine ($\xi=0$ J) correspond au cas pour lequel l'expression des valeurs moyennes orientationnelles du modèle MSVP devient identique à celle du modèle isotrope.

La courbe obtenue peut être divisée en trois parties. Dans la première ($\xi \leq 1 \cdot 10^{-20}\text{J}$), le paramètre d'ordre n'excède pas 0,2, et varie peu avec T_{NI} .

Dans la seconde ($1 \cdot 10^{-20}\text{J} \leq \xi \leq 2 \cdot 10^{-20}\text{J}$), le paramètre d'ordre atteint après polarisation dépend fortement du caractère anisotrope des molécules actives. Soit le point d'inflexion situé au milieu de cette zone. On peut considérer que le matériau atteint un ordre cristal liquide sous champ lorsque sa température de clarification est supérieure à celle correspondant à ce point d'inflexion ($\xi = 1,5 \cdot 10^{-20}\text{J}$, $\langle P_2 \rangle \approx 0,40$).

La troisième partie ($\xi \geq 2 \cdot 10^{-20}\text{J}$) rend compte des mésogènes polarisés dans la phase cristal liquide. Dans ce cas, l'augmentation de la température de clarification signifie que la phase cristal liquide est plus stable, et conduit à un paramètre d'ordre d'équilibre plus important.

Le potentiel anisotrope régissant l'orientation est de la forme $U_m(\theta) = \xi \langle P_2 \rangle P_2(\cos\theta)$, ce qui permet de comprendre les résultats précédents de la manière suivante : en l'absence de champ électrique, les matériaux isotropes ont un $\langle P_2 \rangle$ nul, et le potentiel $U_m(\theta)$, nul également, ne peut conduire à aucune

orientation. Lorsqu'on applique un champ intense, un paramètre d'ordre apparaît et le potentiel anisotrope devient non nul. Si ξ est suffisamment important, il se produit une synergie telle que plus le paramètre d'ordre augmente, plus le potentiel anisotrope a tendance à l'augmenter encore. L'état d'équilibre est alors limité par l'agitation thermique. C'est ce qui correspond à la seconde partie de la courbe.

Ces considérations peuvent expliquer que les matériaux non cristaux liquides étudiés habituellement puissent avoir une capacité d'orientation supérieure à celle prédite par le modèle isotrope. Le paramètre d'ordre après polarisation atteint souvent 0,3 (au lieu de 0,1) et le rapport r obtenu peut être supérieur à la valeur 3 prédite par le modèle isotrope, en accord avec le modèle MSVP qui conduit pour un tel paramètre d'ordre à $r=5$. Ceci n'est pas surprenant étant donné que les molécules efficaces en ONL ont une forme anisotrope et une rigidité analogue à celles des molécules "cristal liquide". Leurs potentiels anisotropes sont donc caractérisés par un paramètre ξ notable, de l'ordre de $1,2 \cdot 10^{-20} \text{J}$, ce qui est trop éloigné de la valeur $1,5 \cdot 10^{-20} \text{J}$ pour qu'ils puissent subir une transition nématique /isotrope sous champ.

Il peut être intéressant de chercher à exprimer de façon plus précise ξ en fonction des caractéristiques structurales des molécules actives, afin de prévoir lesquelles seront les plus aptes à s'orienter. L'expression donnée dans le cadre du modèle de Maier-Saupe (équation A-6), dans le cas où seules les forces de dispersion sont considérées, montre que l'augmentation de ξ se conjugue d'une amélioration des performances non-linéaires des molécules. Elle n'est cependant pas quantifiable, et il faut utiliser une autre description, qui fait intervenir les forces de répulsion de type van der Waals (Cotter, 1979). L'origine du potentiel anisotrope considéré n'est plus identique à celle considérée par Maier et Saupe, puisque ce sont des interactions anisotropes à courtes distances qui sont prises en compte (forces de Van der Waals). Les expressions des valeurs moyennes orientationnelles s'expriment toutefois de la même manière. Les molécules sont assimilées à des cylindres durs, et le terme Λ , équivalent au ξ de la théorie de champ moyen, s'écrit en fonction de la densité volumique ρ , d'une constante E (terme d'énergie positive), du rayon du cylindre a , de sa longueur l et de son volume v . Si on prend le rapport $x=l/a$, on peut écrire :

$$\frac{\Lambda}{\rho} = 5 \pi a l^2 \frac{1 - (3x - 4)(\pi a^3 \rho)/9}{8(1 - \pi \rho l a^2)^2} + \frac{E}{kT} \quad \text{III.3-3}$$

Cette équation reflète l'importance que prennent les grandeurs caractéristiques de l'anisotropie des molécules a , l et $x=l/a$. Celles-ci doivent être les plus longues possibles, et s'inscrire dans un cylindre le plus étroit possible. On voit immédiatement que les groupements chimiques reliant les noyaux benzéniques dans les molécules actives en ONL, et formant un angle par rapport à l'axe principal, comme les liaisons $-C=C-$ ou $-N=N-$, ou les substituants, induiront une diminution de Λ et, par conséquent, de la capacité d'orientation.

La dissymétrie des molécules actives peut être traitée également en utilisant la théorie de champ moyen. L'écart à la symétrie est alors introduit dans le potentiel de paire. Il agira comme un facteur limitant la capacité à s'orienter, comme le montrent les résultats obtenus par Luckhurst (1979).

Le caractère anisotrope des molécules, s'il peut expliquer la majeure partie de nos résultats, n'est pas le seul paramètre à prendre en compte. En effet, les quatre polymères étudiés renferment le même groupement mésogène, et devraient donc être caractérisés par la même valeur de ξ . Cependant, leur température de clarification et, partant, leur orientation sous champ, sont différentes. Les capacités d'orientation au sein des matériaux sont en réalité modulées par leur environnement. La prise en compte de cette individualité par le simple potentiel de paire peut se révéler insuffisante. Nous allons proposer dans le paragraphe qui suit l'utilisation d'une description plus complète.

o Modification du caractère anisotrope dans le modèle MSVP

Les paramètres d'ordre calculés à l'aide du modèle MSVP ne sont pas suffisamment élevés pour expliquer les rapports r importants mesurés expérimentalement. Nous avons mentionné le fait que même pour les petites molécules "cristal liquide", le modèle de Maier et Saupe ne permet pas une estimation totalement satisfaisante des paramètres d'ordre. Humphrie, James et Luckhurst (1979) ont introduit un pseudo-potentiel anisotrope plus complet en ce sens qu'il comporte des termes d'ordres supérieurs par l'intermédiaire du paramètre d'ordre microscopique $\langle P_4 \rangle$. On a alors :

$$U_m(\theta) = u \{ \langle P_2 \rangle P_2(\cos\theta) + \kappa \langle P_4 \rangle P_4(\cos\theta) \} \quad \text{III.3-4}$$

où deux paramètres u et κ interviennent. κ est la mesure de l'importance relative du terme du quatrième ordre. C'est une constante, qui est caractéristique du matériau considéré. Elle ne modifie pas la pente décrivant la variation du paramètre d'ordre avec la température, mais a pour effet de décaler la courbe vers des valeurs plus élevées de $\langle P_2 \rangle$ (si κ est positif) ou plus basses (κ négatif). Elle permet donc d'adapter la différence de comportement des cristaux liquides au modèle Maier et Saupe, en tenant compte des modifications propres à chaque molécule par l'intermédiaire de la constante κ . La grandeur $-kT_{NI}/\xi$ égale à 0,2203 dans le modèle de Maier et Saupe fait place à $-kT_{NI}/u$. Sa valeur, déterminée de la même manière, dépend de κ .

Nous avons donc remplacé dans le modèle MSVP le potentiel $U_m(\theta) = -\xi \langle P_2 \rangle P_2(\cos\theta)$ par l'expression III.3-4 et nous avons testé plusieurs valeurs de κ . Pour chacune d'entre elles, nous avons introduit la valeur du terme $-kT_{NI}/u$ correspondant calculée en l'absence de champ par Humphrie, James et Luckhurst, et donnée dans le tableau III.3.1.c. Les valeurs de $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ ont été obtenues par itérations successives pour le couple $(\langle P_2 \rangle, \langle P_4 \rangle)$.

Par la suite, nous noterons ce nouveau modèle HJL-MSVP. Les résultats obtenus pour le polymère A pour une valeur de $f(0)E_p = 4MV/cm$ sont résumés dans le Tableau suivant :

Tableau III.3.1.c
modèle MSVP-HJL

κ	-0,3	-0,2	-0,1	0	0,1	0,2	0,3
$-kT_{NI}/u$	0,2164	0,2175	0,2186	0,2203	0,2222	0,2250	0,2285
$\langle P_2 \rangle$	0,67	0,69	0,72	0,74	0,77	0,80	0,83
$\langle P_4 \rangle$	0,28	0,31	0,35	0,40	0,46	0,51	0,56
r	9,2	9,9	10,9	12,2	13,9	16,0	18,5

Comme on peut le constater, r est très sensible à la valeur du κ introduit. Une augmentation de r se traduit également par une augmentation de $\langle P_2 \rangle$.

Pour obtenir pour le polymère A une valeur de r en accord avec les résultats expérimentaux, il faut que κ soit compris entre 0,1 et 0,2. Une étude similaire pour les autres polymères conduit aux mêmes valeurs de κ . Les valeurs de $\langle P_2 \rangle$, $\langle P_4 \rangle$ et r calculées par le modèle MSVP-HJL avec $\kappa=0,2$ pour les polymères A, B, C et D sont données dans le tableau suivant :

polymère	$f(0)E_p$	$\langle P_2 \rangle$	$\langle P_4 \rangle$	r
A	4	0,80	0,51	16
A	5,8	0,82	0,54	17,0
B	4	0,70	0,36	11
C	5,8	0,80	0,50	15
D	4	0,67	0,33	10,2

III.3 1.3 Processus moléculaires d'orientation

o orientation des domaines

Jusqu'à maintenant, nous avons considéré l'état d'orientation d'équilibre, et non le processus d'orientation. Les modèles statistiques utilisés décrivent la polarisation des molécules au sein d'un monodomaine cristal liquide déjà orienté, dont le directeur est parallèle au champ électrique. Tel n'est pas le cas pour les films étudiés, puisqu'ils sont isotropes après dépôt.

Le suivi du paramètre d'ordre en cours de polarisation (représenté par $\langle P_2 \rangle = f(\text{temps de polarisation})$, Fig.II.2.2.j) nous a permis de disposer d'échantillons à des stades intermédiaires du processus d'orientation. Nous avons effectué des mesures de GSH sur chacun d'eux, et les variations de d_{33} et du rapport r sont données en fonction de $\langle P_2 \rangle$ sur les Figs.III.3.1.d et III.3.1.e, respectivement (polymère C).

Fig.III.3.1.d

Valeurs de d_{33} en fonction du paramètre d'ordre macroscopique de films de polymère C polarisés

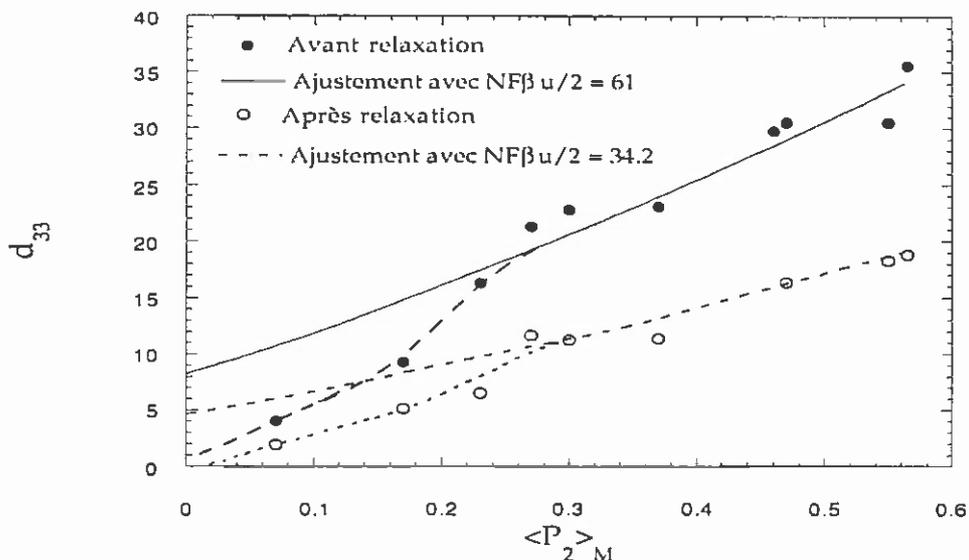
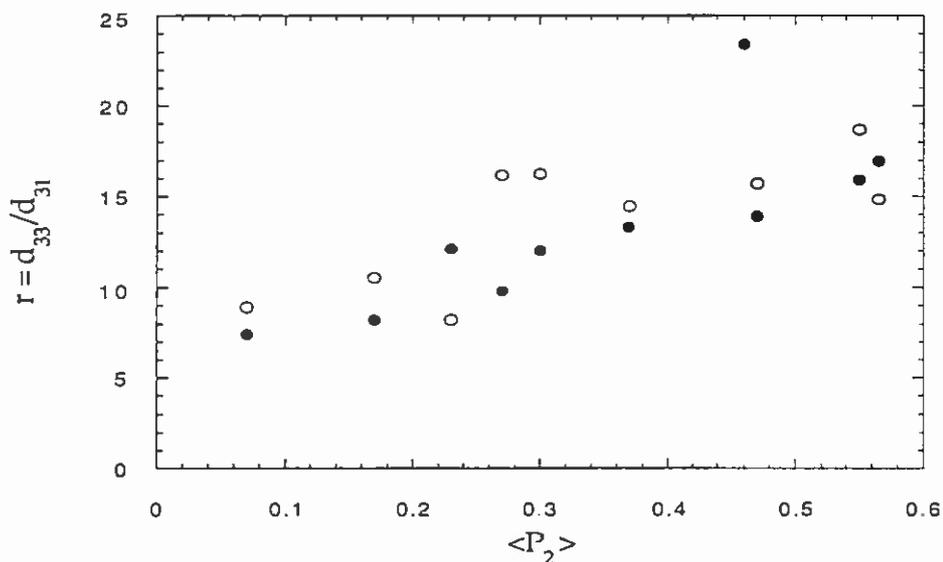


Fig.III.3.1.e

Valeurs du rapport r pour différents films de polymère C correspondant à des paramètres d'ordre différents



Soulignons que l'augmentation du temps de polarisation induit un accroissement du champ corona qui peut intervenir dans l'évolution de d_{33} et r avec $\langle P_2 \rangle$.

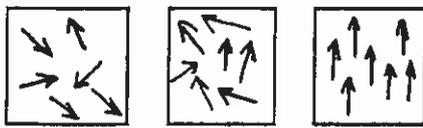
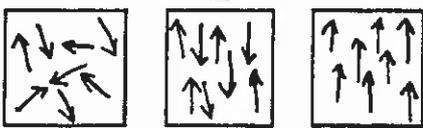
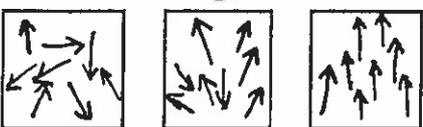
Les courbes $d_{33}=f(\langle P_2 \rangle)$ et $r=f(\langle P_2 \rangle)$ vont nous permettre de choisir entre les différentes hypothèses que l'on peut formuler pour rendre compte du mécanisme de la polarisation des films étudiés. Nous pouvons envisager :

- l'orientation des mésogènes et la polarisation simultanées ou successives,

- une orientation progressive des mésogènes vers l'ordre cristal liquide pour aboutir à un monodomaine homéotrope ou la formation de domaines CL, dont les directeurs vont s'orienter petit à petit.

Pour plus de clarté, les différents cas possibles sont schématisés dans le tableau suivant :

Tableau III.3.1.d
Schématisation des différents processus d'orientation envisagés

	orientation progressive des mésogènes	orientation progressive des domaines
Polarisation puis orientation	1 	4 
Orientation puis polarisation	2 	5 
Orientation et polarisation simultanées	3 	6 

L'observation des spectres d'absorption après un traitement thermique (sans champ) à la température de polarisation a montré que le polymère devenait très rapidement cristal liquide, mais qu'il se formait des domaines non orientés (film diffusant). On peut donc penser que les hypothèses envisageant une orientation progressive vers l'état cristal liquide (1, 2, 3) ne décrivent pas correctement le système. D'autre part, le fait que la réponse en GSH soit non nulle, même pour les paramètres d'ordre faibles, permet d'écarter l'hypothèse 5 (cf. tableau) où l'orientation précéderait la polarisation.

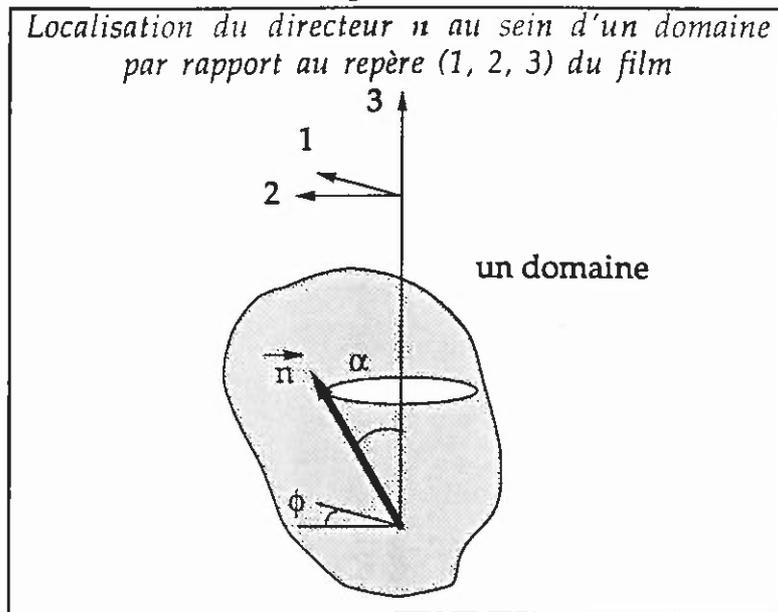
Supposons que la texture soit polydomaine. Le processus d'orientation peut alors se concevoir de la manière suivante : dès que l'échantillon est placé à la température de polarisation (quelques degrés au dessus de T_g), le matériau devient nématique mais présente une texture polydomaine. Au sein d'un domaine, dont le directeur fait un angle α avec le champ électrique E_p , le paramètre d'ordre est élevé ($\langle P_2 \rangle_m$ entre 0,6 et 0,8). Les molécules perçoivent les composantes du champ de polarisation $E_p \cos \alpha$ suivant la direction du vecteur directeur n du domaine et $E_p \sin \alpha$ suivant la perpendiculaire à n dans le plan contenant n et E_p . La polarisation selon n pourrait être décrite dans chaque domaine par les modèles statistiques (MSVP, SVP, ...) en prenant comme champ de polarisation $E_p \cos \alpha$, et en négligeant la modification de la distribution des molécules due à $E_p \sin \alpha$. Ceci impose de considérer des domaines où le degré d'ordre est important.

Les domaines s'orientent sous l'effet du champ et de l'anisotropie diélectrique, et $\langle \cos\alpha \rangle$ augmente. Au cours de ce processus, le champ perçu par les molécules de chaque domaine est donc de plus en plus élevé. Le coefficient d_{33} n'est donc pas augmenté uniquement par l'ordre des directeurs, mais encore par l'accroissement du terme $E_p \cos\alpha$. Le paramètre d'ordre macroscopique que l'on mesure est le produit du paramètre d'ordre microscopique constant de chaque domaine $\langle P_2 \rangle_m$ et du paramètre d'ordre des directeurs $\langle P_2 \rangle_g = (3\langle \cos^2\alpha \rangle - 1)/2$.

Il est possible dans le cadre de cette hypothèse d'effectuer un calcul simple modélisant le processus d'orientation fondé sur le principe adopté dans le modèle SKS.

Soit un domaine, dont le directeur forme un angle α avec la normale au film (notée 3) et dont la projection fait un angle ϕ avec la direction 1 (Fig.III.3.1.f).

Fig.III.3.1.f



Si la modification de la distribution des molécules dans le domaine due à $E_p \sin\alpha$ est négligée, le coefficient $(d_{33})_m$ dans la direction du directeur est proportionnel à $\langle \cos^3\beta \rangle$ et le coefficient $(d_{31})_m$ à $\langle \cos\beta \sin^2\beta \rangle / 2$, où β est l'angle des axes moléculaires individuels par rapport au directeur. La contribution de ce même domaine au coefficient macroscopique $(d_{33})_M$ suivant la normale au film, (d_{33}) , peut se calculer de la même manière que le d_{eff} dans les mesures de GSH. On obtient :

$$\begin{aligned}
 (d_{33}) &= \cos^3\alpha (d_{33})_m + 3 \sin^2\alpha \cos\alpha \cos^2\phi (d_{31})_m = \\
 &= (N F \beta) / 2 \{ \cos^3\alpha \langle \cos^3\beta \rangle + 3 \sin^2\alpha \cos\alpha \cos^2\phi \langle \cos\beta \sin^2\beta \rangle / 2 \} \quad \text{III.3-5}
 \end{aligned}$$

Si on remplace les valeurs moyennes sur le domaine par leurs valeurs calculées à l'aide du modèle SKS en prenant un champ égal à $E\cos\alpha$, on obtient avec u , A et B définis au paragraphe I.3.1.3 et $\langle \cos^2\phi \rangle = 1/2$:

$$(d_{33}) = (N F \beta) / 2 \{ \cos^4\alpha u A + 3 \sin^2\alpha \cos^2\alpha u B / 2 \} \quad \text{III.3-6}$$

En faisant la moyenne sur tous les domaines, on trouve :

$$(d_{33})_M = (N F \beta u) / 2 \{ 3 B / 2 \langle \cos^2\alpha \rangle + (A - 3B / 2) \langle \cos^4\alpha \rangle \} \quad \text{II.3-7}$$

un calcul analogue pour le coefficient d_{31} donne :

$$(d_{31})_M = (N F \beta u) / 2 \{ \langle \cos^2\alpha \rangle (B + A / 2) - A / 2 \langle \cos^4\alpha \rangle \} \quad \text{III.3-8}$$

et, par suite :

$$(r)_M = \{ 3 B / 2 \langle \cos^2\alpha \rangle + (A - 3B / 2) \langle \cos^4\alpha \rangle \} / \{ \langle \cos^2\alpha \rangle (B + A / 2) - A / 2 \langle \cos^4\alpha \rangle \} \quad \text{III.3-9}$$

Dans ces expressions, $\langle \cos^2\alpha \rangle$ et $\langle \cos^4\alpha \rangle$ peuvent s'exprimer à partir des paramètres d'ordre des directeurs des domaines, $\langle P_2 \rangle_g$ et $\langle P_4 \rangle_g$, avec les expressions:

$$\langle \cos^2\alpha \rangle = (2 \langle P_2 \rangle_g + 1) / 3 \quad \text{III.3-10}$$

$$\langle \cos^4\alpha \rangle = (7 + 20 \langle P_2 \rangle_g + 8 \langle P_4 \rangle_g) / 35 \quad \text{III.3-11}$$

On retrouve bien, lorsque tous les directeurs des domaines sont parfaitement alignés suivant la normale à la surface du film, les expressions classiques du modèle SKS : $(d_{33})_M = A(NF\beta u) / 2$ et $(d_{31})_M = B(NF\beta u) / 2$.

En revanche, lorsque les directeurs sont répartis de façon isotrope, et que $\langle P_2 \rangle_g = \langle P_4 \rangle_g = 0$, on obtient : $(d_{33})_M = (A+B)NF\beta u / 10$, et $(d_{31})_M = (A/5+B)NF\beta u / 6$.

L'orientation des domaines se traduit par conséquent par une augmentation de $(d_{33})_M$ d'un facteur $(1/5+B/5A)^{-1}$ et de $(d_{31})_M$ d'un facteur $(1/3+A/15B)^{-1}$ lorsque l'on passe de l'état polydomaine totalement désorienté à l'état monodomaine homéotrope.

Confrontons maintenant ces résultats aux données expérimentales de la Fig.III.3.1.d.

Deux types de comportement sont observés suivant la valeur $\langle P_2 \rangle_M$.

Quand $\langle P_2 \rangle_M$ est supérieur à 0,25, c'est à dire pour des temps de polarisation plus longs que 10 minutes, les molécules ont le temps d'atteindre l'état de polarisation d'équilibre au sein de chaque domaine. La valeur de $\langle \cos^3\beta \rangle$ est donc celle d'équilibre, et les points expérimentaux se situent sur une

même courbe. Celle-ci correspond à l'augmentation de $(d_{33})_M$ par l'orientation des domaines. La combinaison des équations III.3-8, III.3-10 et III.3-11 et des produits $\langle P_2 \rangle_M = \langle P_2 \rangle_g \cdot \langle P_2 \rangle_m$ et $\langle P_4 \rangle_M = \langle P_4 \rangle_g \cdot \langle P_4 \rangle_m$ permet d'écrire son expression en fonction de $\langle P_2 \rangle_M$ et $\langle P_4 \rangle_M$:

$$(d_{33})_M = \frac{NF\beta u}{2} \left[\frac{(A+B)}{5} + \frac{1}{7}(4A+B) \frac{\langle P_2 \rangle_M}{\langle P_2 \rangle_m} + \frac{8}{35} \left(A - \frac{3}{2}B \right) \frac{\langle P_4 \rangle_M}{\langle P_4 \rangle_m} \right] \quad \text{III.3-12}$$

On remarque que le terme $NF\beta u/2$ est l'expression de $(d_{33})_M$ dans le modèle d'Ising ($\langle P_2 \rangle_g = \langle P_2 \rangle_m = \langle P_4 \rangle_g = \langle P_4 \rangle_m = 1$; $A = 1$; $B = 0$).

Si on considère pour le polymère C que l'ordre cristal liquide dans un domaine est décrit par les paramètres d'ordre microscopiques $\langle P_2 \rangle_m = 0,61$ et $\langle P_4 \rangle_m = 0,26$ (sous champ nul, cf. le modèle SKS), on a $A = 0,61$ et $B = 0,07$. Il est alors possible d'effectuer l'application numérique du terme entre crochets :

$$(d_{33})_M = \frac{NF\beta u}{2} \left[0,135 + 0,585 \langle P_2 \rangle_M + 0,447 \langle P_4 \rangle_M \right] \quad \text{III.3-13}$$

On peut en première approximation négliger la contribution de $\langle P_4 \rangle_M$. L'évolution de $(d_{33})_M$ avec $\langle P_2 \rangle_M$ est alors décrite par une droite.

Un calcul plus précis nécessite de connaître, pour chaque valeur de $\langle P_2 \rangle_M$, la valeur de $\langle P_4 \rangle_M$ lui correspondant. Pour cela, nous avons considéré les valeurs obtenues avec les calculs réalisés selon le modèle de Maier et Saupe, et répertoriées dans le tableau suivant :

$\langle P_2 \rangle_M$	0	0,1	0,225	0,345	0,475	0,565	0,625
$\langle P_4 \rangle_M$	0	0	0,033	0,077	0,145	0,210	0,265

Le terme $NF\beta u/2$ permet d'ajuster la courbe donnée par le modèle d'orientation polydomaine avec les points expérimentaux. On trouve :

$$NF\beta u/2 = 61 \pm 1 \text{ avant relaxation}$$

$$NF\beta u/2 = 34 \pm 1 \text{ après relaxation}$$

Plusieurs remarques sont à formuler :

- les résultats dépendent fortement du facteur β , ce qui permet d'estimer sa valeur de manière assez précise, pour des valeurs données du couple ($\langle P_2 \rangle_m$; $\langle P_4 \rangle_m$),

- les paramètres d'ordre introduits permettent de rendre compte des résultats expérimentaux,

- les points expérimentaux obtenus après relaxation suivent bien la même évolution qu'avant relaxation, à un facteur multiplicatif près, qui est de 0,56. Ceci permet de penser que l'ordre dans les domaines reste constant, mais que le nombre de molécules polarisées dans chacun d'eux diminue d'un facteur 0,56.

Quand $\langle P_2 \rangle_M$ devient supérieur à 0,25, l'augmentation de $(d_{33})_M$ ne s'explique pas uniquement par l'orientation des domaines. Elle fait intervenir la cinétique de polarisation des molécules au sein de chaque domaine. Comme les échantillons de paramètres d'ordre inférieur ou égal à 0,25 ont été polarisés pendant moins de 10 minutes à 57°C, il est probable que la polarisation n'a pas atteint sa valeur d'équilibre dans ces domaines. Il y a donc polarisation progressive. Ces résultats laissent penser que le processus d'orientation n°6 proposé dans le tableau III.3.1.d est bien adapté : (orientation progressive des domaines et polarisation simultanées). L'augmentation du champ électrique (terme u) au cours du temps peut également intervenir.

Le fait que la polarisation des molécules dans chaque domaine suive une cinétique différente de celle de l'orientation des domaines, et intervient en début du processus est un élément important. Cette étude montre que le processus d'orientation des cristaux liquides n'est pas simple. L'orientation des domaines implique une cinétique plus lente que l'orientation des molécules dans les polymères classiques isotropes. Le champ électrique, par exemple, doit être appliqué suffisamment longtemps pour permettre d'atteindre l'état d'équilibre correspondant au monodomaine final.

Le coefficient $NF\beta u/2$ n'intervient pas dans le rapport $(r)_M$. Le calcul permettant de décrire son évolution avec $\langle P_2 \rangle_M$ dépend par conséquent fortement de la description choisie pour décrire l'ordre dans le matériau. Les valeurs expérimentales élevées de la Fig.III.3.1.e ne peuvent s'expliquer par le mécanisme d'orientation des domaines tel qu'il est décrit ici, c'est à dire en utilisant le modèle SKS. Les valeurs de $(r)_M$ dérivées de l'équation III.3-9 sont inférieures ou, au plus, égales au rapport $A/B=9,2$ calculé par le modèle SKS, suivant que le paramètre d'ordre des directeurs des domaines est inférieur ou égal à 1. Pour pouvoir décrire l'évolution du rapport $(r)_M$, il faudrait effectuer un calcul numérique des coefficients non-linéaires (équation III.3-5) du même type que ceux des modèles MSVP et MSVP-HJL.

o Influence des chaînes macromoléculaires

Jusqu'à maintenant nous avons considéré les calculs statistiques concernant l'état d'équilibre des mésogènes sous champ. Le rôle joué par les chaînes polymères pendant le processus de polarisation qui s'effectue à une température voisine de T_g est primordial. Il intervient à deux niveaux : dans la distribution d'orientation des mésogènes et dans la cinétique du processus d'orientation.

Modification des modèles orientationnels

Deux modifications du modèle de polarisation d'un polymère isotrope ont été proposées pour tenir compte des contraintes conformationnelles imposées par la chaîne. La première, proposée par Robin (paragraphe I.3), aurait pu expliquer les rapports $r=d_{33}/d_{31}$ plus importants que ceux prédits par le modèle MSVP. L'absence d'ordre dans le film avant polarisation, mise en évidence par les mesures d'indice que nous avons décrites au paragraphe II.2.2.2 nous oblige à écarter cette hypothèse.

La seconde approche développée par Herminghaus *et al.* (1991) (voir les modèles théoriques pour la polarisation sous champ continu) n'est conciliable avec l'organisation cristal liquide que si v est faible, de manière à ce que le paramètre d'ordre puisse atteindre les valeurs de 0,55-0,6 observées expérimentalement pour les polymères A et C à l'état homéotrope. Toutefois, le rapport r calculé dans le cadre de ce modèle devrait être amplifié par rapport aux prédictions MSVP. Notons que ceci ne signifie pas nécessairement une augmentation des coefficients d_{33} et d_{31} , puisque la participation des molécules actives décroît lorsque v augmente. Le calcul des valeurs de $\langle P_2 \rangle$, $\langle \cos^3 \theta \rangle$ et r serait possible en modifiant le modèle de MSVP, en utilisant la nouvelle expression de la valeur moyenne :

$$\langle A(\cos\phi \sin\beta) \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi A(\cos\phi \sin\beta) \exp\left(-\frac{U_E + U_m}{kT}\right) \sin^{1-v} \beta d\beta}{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \exp\left(-\frac{U_E + U_m}{kT}\right) \sin\beta d\beta} \quad \text{III.3-14}$$

où ϕ est l'angle caractérisant la position de la molécule dans son plan de rotation autour de la chaîne, et β l'angle entre l'axe local de rotation le long de la chaîne et le champ électrique. Les potentiels U_E et U_m s'expriment en fonction de $\cos\phi \sin\beta$ au lieu de $\cos\theta$, et la valeur moyenne doit être calculée en intégrant sur ϕ de 0 à 2π et sur β de 0 à π .

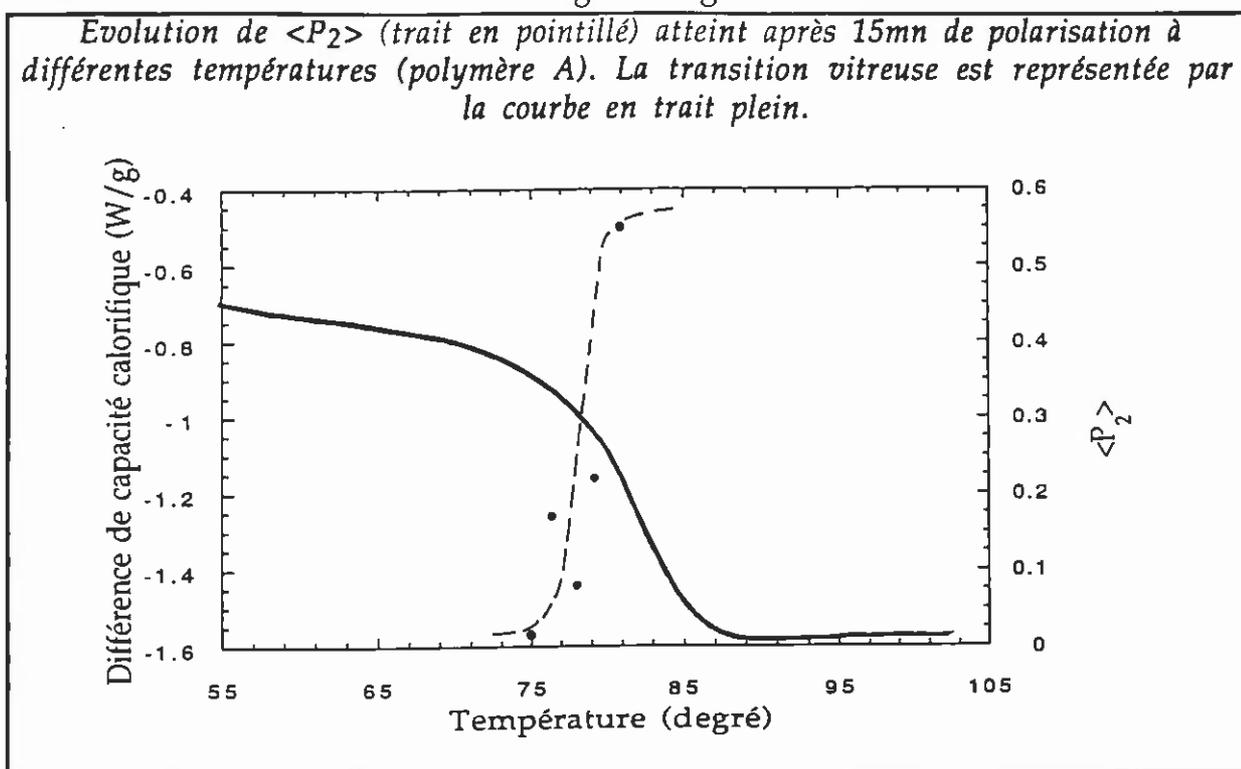
cinétique d'orientation

L'enregistrement des spectres d'absorption de films préparés à partir du polymère A polarisés 15 minutes à différentes températures proches de T_g montre une augmentation brutale de $\langle P_2 \rangle$ au passage de la transition vitreuse (Fig. III.3.1.g). Ceci constitue une différence essentielle avec les polymères isotropes où la polarisation s'effectue le plus souvent en dessous de T_g .

On note un effet marqué de la flexibilité de la chaîne macromoléculaire, le polyéther A s'orientant en 15min alors qu'il faut une heure pour atteindre des paramètres d'ordre comparables avec le polymère C. La rigidité de la chaîne joue

de deux façons. D'une part elle affecte les processus de relaxation α et δ qui peuvent permettre la transition entre l'état isotrope métastable des films obtenus après dépôt à la tournette et l'état nématique, d'autre part elle influe sur les constantes élastiques qui s'opposent à la rotation des domaines nématiques formés.

Fig. III.3.1.g



o Etude de la relaxation

La conservation de l'état polarisé est un critère de qualité du matériau actif en ONL. L'efficacité acquise ne doit pas être perdue par une dépoliarisation excessive du film au cours du temps.

De même que le processus d'orientation est différent dans les cristaux liquides et dans les matériaux isotropes, la relaxation devrait être modifiée. On peut s'attendre à ce que le confinement des chromophores au sein d'un système ordonné réduise son importance. Lors de l'étude de la relaxation, deux aspects sont à considérer : la conservation de l'ordre axial des molécules et la conservation de la polarisation. Pour quantifier ces effets, des films ont été préparés à partir des polymères A et B, polarisés (A : $T_p=81^\circ\text{C}$, $t_p=15\text{min}$; B : $T_p=57^\circ\text{C}$, $t_p=15\text{min}$), stockés à température ambiante et étudiés en fonction du temps.

conservation de $\langle P_2 \rangle$

Le premier résultat important obtenu est l'excellente conservation du paramètre d'ordre au cours du temps. Les spectres d'absorption UV enregistrés régulièrement sont rigoureusement superposables, et ce sur une échelle de temps

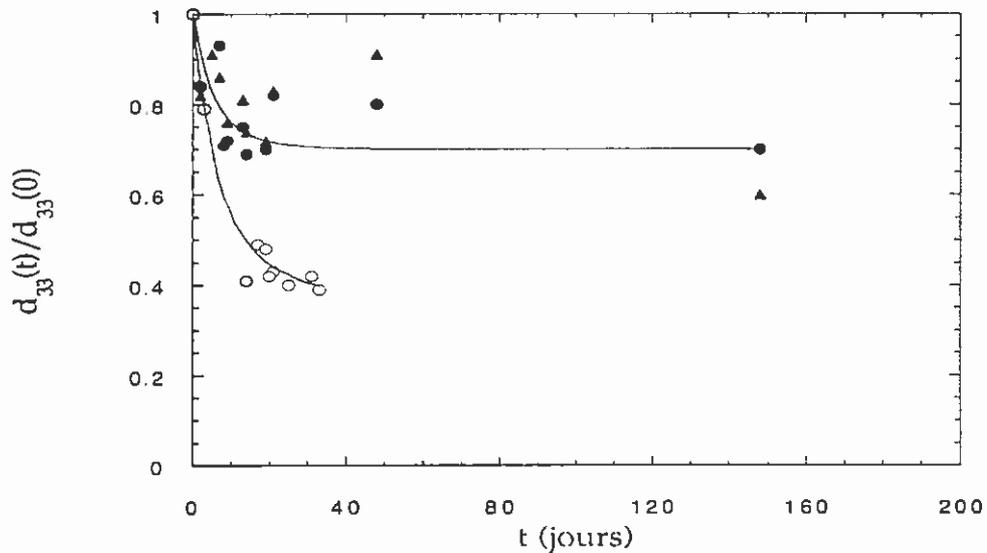
de plusieurs mois. Le rapport r , dépendant uniquement de l'ordre axial présent dans le matériau, ne varie donc pas non plus, comme le montre la Fig.III.3.1.e pour le polymère C. Ainsi, le bénéfice apporté par l'ordre cristal liquide ne diminue pas au cours du temps.

relaxation du coefficient d_{33} et du paramètre d'ordre $\langle P_1 \rangle$

La relaxation à température ambiante du coefficient d_{33} normalisé par rapport à $t=0$ a été suivie sur plusieurs mois pour les polymères A et B (Fig. III.3.1.h). La première mesure de d_{33} (temps zero) a été effectuée un jour après la polarisation, de façon à s'affranchir d'un effet éventuel dû à la disparition des charges de surface résiduelles de la polarisation corona.

Fig. III.3.1.h

*Relaxation du coefficient d_{33} normalisé,
à T ambiante*



Les ronds blancs représentent les points expérimentaux pour le polymère B, et les ronds et les triangles noirs représentent deux échantillons de polymère A.

La première remarque qui s'impose est qu'il y a perte de signal de GSH, alors même que l'ordre reste constant. Après un mois, la courbe de relaxation s'est stabilisée, et on a :

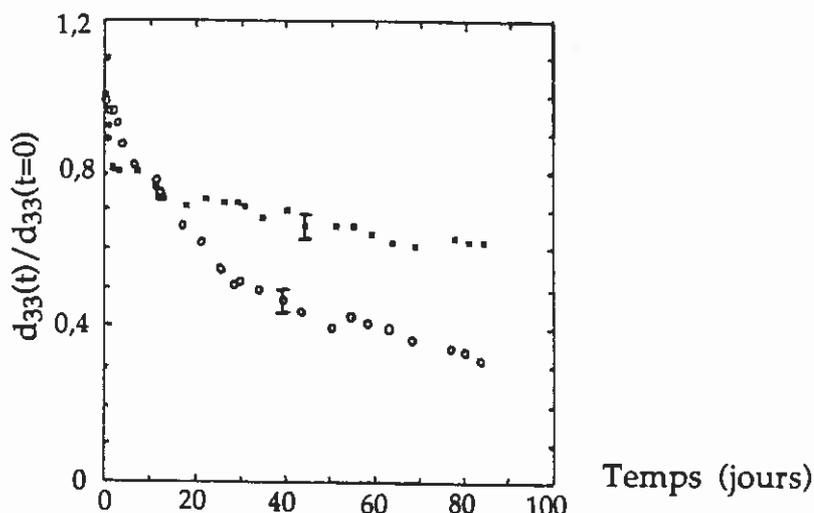
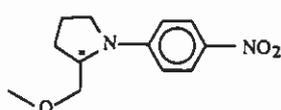
Polymère A	$(d_{33})_{relax} = (0,7) (d_{33})_{initial}$	$T_g - T_{ambiante} = 58^\circ C$
Polymère B	$(d_{33})_{relax} = (0,4) (d_{33})_{initial}$	$T_g - T_{ambiante} = 34^\circ C$

Il est difficile de quantifier l'amélioration apportée par le caractère cristal liquide quant à la conservation du signal de GSH, l'écart de température ($T_g - T_{ambiante}$) jouant un rôle important. Il est néanmoins possible de dire que la relaxation du signal est moins importante que dans les films préparés à partir de polymères greffés isotropes comparables. La relaxation de d_{33} observée pour le

polymère A sur une durée de 100 jours peut être comparée à celle rapportée dans la littérature (Fig.III.3.1.i) pour un poly(*p*-hydroxystyrène) greffé à 25% par du N-(4-nitrophényl)-L-polinol (Fig.III.3.1.i), que l'on notera PHS-NPP (Liet al., 1989). Ce polymère présente une T_g d'environ 105°C ($T_g - T_{\text{ambiante}}=83^\circ\text{C}$).

Fig.III.3.1.i
Relaxation à température ambiante du PHS-NPP
(poly(*p*-hydroxystyrène) greffé à 25% par du NPP,
 $T_g = 105^\circ\text{C}$). (Liet al., 1989)

N-(4-nitrophényl)-L-
polinol,
NPP



Les carrés noirs correspondent aux points expérimentaux obtenus avec des films polarisés après un recuit à 100°C, les ronds blancs aux points expérimentaux obtenus avec des films polarisés sans recuit.

On constate une décroissance du coefficient d_{33} sensiblement plus importante pour ce polymère, puisque $(d_{33})_{\text{relax}}/(d_{33})_{\text{initial}} = 0,6$ au lieu de 0,7 pour le polymère A. D'autre part, le palier correspondant à la stabilisation du signal n'est toujours pas atteint après 100 jours, et la forme de la courbe laisse supposer une décroissance supplémentaire du signal.

Notons que la relaxation dépend également d'autres facteurs comme l'environnement des chromophores, qu'il est actuellement difficile de quantifier par manque d'études systématiques.

L'influence de la température sur la relaxation du paramètre d'ordre polaire $\langle P_1 \rangle$ a été étudiée pour le polymère A au cours des mesures EO. Les courbes ont été enregistrées sur une échelle de temps plus courte (une vingtaine d'heures), et le temps zéro correspond ici exactement au moment où le champ a été coupé. Elles sont représentées sur la Fig.III.3.1.j.

La variation de $\langle P_1 \rangle$ en fonction du temps peut être décrite par la relation :

$$\frac{\langle P_1 \rangle(t)}{\langle P_1 \rangle(0)} = A e^{(-t/\tau_1)} + B e^{(-t/\tau_2)} + C \quad \text{III.3-15}$$

avec $A+B+C=1$.

Les constantes de temps τ_1 et τ_2 et les paramètres A, B et C sont donnés dans le tableau III.3.1.e :

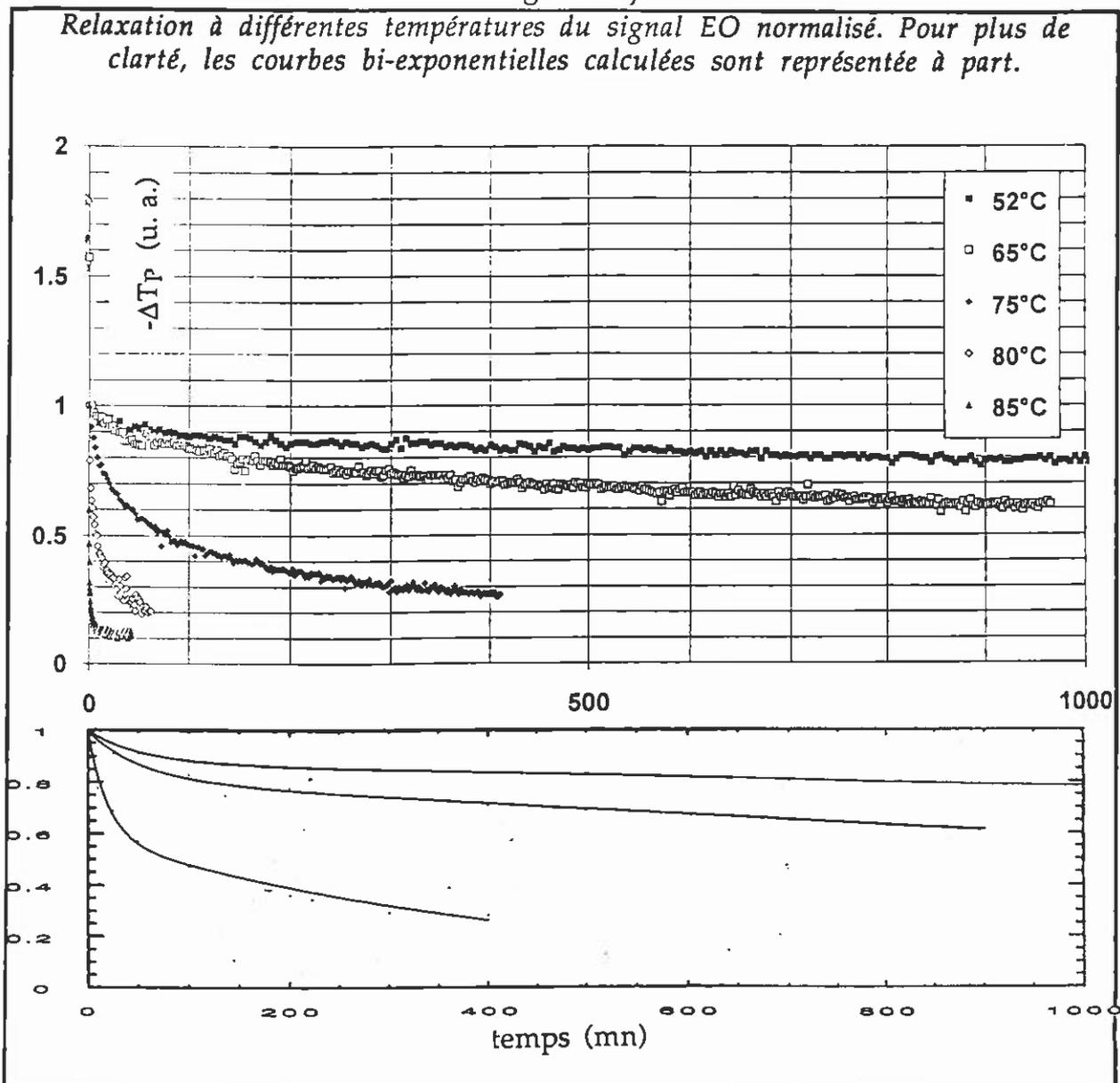
Tableau III.3.1.e

Paramètres τ_1 , τ_2 , A, B et C permettant d'ajuster l'équation III.3-15 aux courbes de relaxation de $\langle P_1 \rangle$ à différentes températures

Température	τ_1 (mn)	τ_2 (mn)	A	B	C
52	50	2800	0,12	0,33	0,55
65	50	3200	0,18	0,82	0
75	20	500	0,42	0,58	0

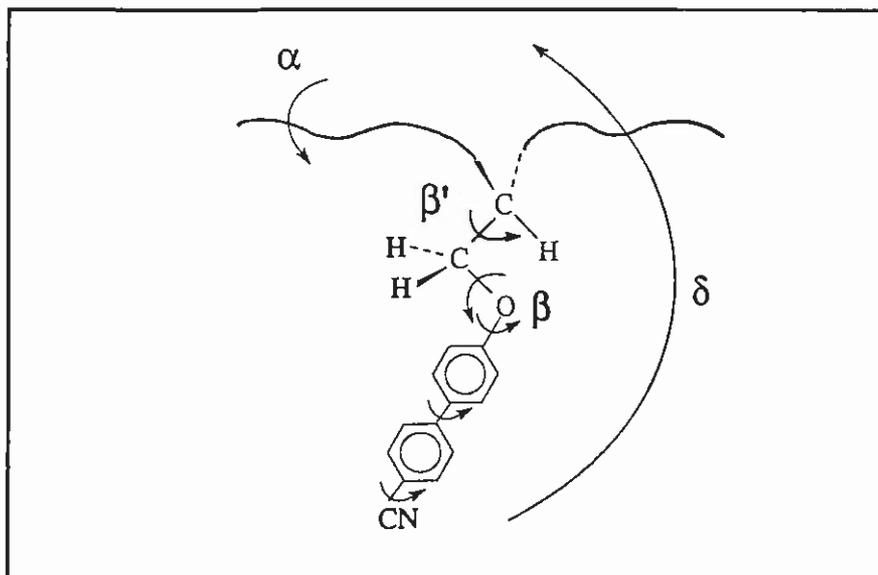
Il apparaît que la courbe de relaxation à 52°C ($T_g-28^\circ\text{C}$) doit être ajustée en introduisant un terme constant, indiquant que le matériau garde une polarisation, puisque $\langle P_1 \rangle$ est non nul aux temps longs.

Fig.III.3.1.j



conclusions

Schématisons tout d'abord les mouvements moléculaires envisageables pour essayer de comprendre les résultats obtenus :



La constance dans le temps du paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ indique que les processus de relaxation secondaire (β , β' ...) qui peuvent se produire en dessous de la température de transition vitreuse, donc à l'ambiante, ne modifient pas l'ordre axial des molécules. Il semble que les mouvements locaux de faible amplitude qui les caractérisent conservent l'orientation moyenne de l'axe moléculaire. Dans ces conditions, l'hypothèse la plus probable permettant de rendre compte de la diminution de la polarisation traduite par la décroissance de $\langle P_1 \rangle$ est de considérer un basculement des mésogènes autour de la chaîne principale, analogue au mouvement de "flip-flop" observé pour les cristaux liquides conventionnels. Un tel retournement des mésogènes a été observé par différentes techniques spectroscopiques comme la RMN et la relaxation diélectrique. Il est couplé à des mouvements de chaîne et se produit normalement à des températures supérieures à T_g . Il faut donc envisager une redistribution du volume libre pour permettre aux molécules de se retourner.

L'ordre cristal liquide conduirait donc à une restriction des pertes par relaxation en interdisant certains mouvements moléculaires. Il est clair cependant que des études complémentaires doivent être conduites sur des polymères de structures chimiques différentes pour mieux comprendre ces phénomènes de relaxation.

Une étude réalisée sur des échantillons polarisés suffisamment longtemps pour accéder à un confinement des mésogènes au sein d'une "cage" formée par la chaîne polymère pourrait se révéler intéressante. On ne peut pas savoir a priori si le mouvement des mésogènes "prisonniers" serait alors fortement limité, ou au contraire si cette configuration serait favorable au "flip-flop" des molécules.

Une remarque supplémentaire peut être formulée, concernant l'hypothèse d'orientation polydomaine. On voit que $d_{33}(t)/d_{33}(0)$ vaut 0,56 ($T_g - T_{\text{ambiante}} = 26^\circ\text{C}$) quelque soit le paramètre d'ordre. Ceci confirme la possibilité d'une orientation polydomaine, car si ce n'était pas le cas la relaxation serait beaucoup plus importante dans les échantillons les moins ordonnés. Au contraire, l'ordre cristal liquide étant présent dans chaque domaine, même dans les échantillons de $\langle P_2 \rangle_M$ faibles, la relaxation est du même type.

D'autre part, les interactions dipôle/dipôle, en plus grand nombre dans les échantillons de d_{33} élevés, ne modifient pas non plus la relaxation.

III.3.2 Evaluation de l'augmentation de l'efficacité par le caractère cristal liquide

III.3.2.1 Par comparaison avec des polymères greffés non cristaux liquides

Il est délicat de comparer les valeurs obtenues pour deux polymères différents, car la valeur du coefficient d_{33} est fonction des conditions de polarisation par l'intermédiaire du facteur $u = \mu E_p / kT$ et du facteur liant microscopique et macroscopique, $N\beta F$ où F dépend du caractère anisotrope du matériau. Ces deux grandeurs n'étant pas déterminées avec forte précision, la comparaison ne fera pas office de valeur quantitative.

Il est intéressant de considérer le polymère PLBP 78 étudié à Thomson-CSF dans le but de réaliser des doubleurs de fréquence (sources laser bleue), et qui comporte des groupements chromophores identiques à celui étudié dans ce travail, greffés sur un polyméthylméthacrylate par l'intermédiaire d'un espaceur comportant 6 carbones (Lemoine *et al.*, 1994). La structure de la chaîne principale est donc identique à celle du polymère D et très proche du polymère C. La moitié des unités monomères sont greffées, et la T_g du polymère est de 79°C. L'efficacité de ce copolymère est caractérisée par un d_{33} à 1,06 μm de 3,4 pm/V après relaxation, obtenu par une polarisation par effet corona. La valeur attendue pour un polymère greffé à 100% serait donc au maximum deux fois plus élevée, soit de 6,8 pm/V.

Cette valeur est à comparer au coefficient d_{33} après relaxation, obtenu pour le polymère A ($T_g = 79,5^\circ\text{C}$) polarisé une heure, multiplié par un facteur 1,25 pour tenir compte du pourcentage de monomères greffés, soit 19,5 pm/V. Il semble donc que le caractère cristal liquide augmente d_{33} d'un facteur 2,9.

La comparaison des polymères PLBP78 et C ($T_g = 51,5^\circ\text{C}$) conduit à un facteur du même ordre de grandeur, soit 2,8, alors que la T_g plus basse du polymère C joue en sa défaveur.

Pour comparaison, le polymère fonctionnalisé transparent dans le visible connu pour posséder le coefficient non-linéaire le plus élevé est le PLBP 80, dont le groupement efficace est le NPP ($-\text{N}(\text{CH}_3)\phi-\phi-\text{CN}$), de λ_{max} plus élevé (0,348 μm), et de β plus grand que l'oxycyanobiphényle. Son efficacité est caractérisée par un d_{33} égal à 12 pm/V (Lemoine *et al.*, 1994), plus faible donc que celui du polymère C après relaxation qui est de 18,8 pm/V.

Une autre manière d'évaluer l'amélioration que donne l'ordre cristal liquide est de comparer les résultats des polymères étudiés avec les résultats des calculs théoriques. C'est ce que nous avons réalisé dans le paragraphe suivant.

III.3 2.2 D'après les prévisions des modèles d'orientation

La démarche consiste à calculer directement le coefficient d_{33} (pm/V) à $1,06\mu\text{m}$ avec les modèles isotrope, d'Ising, SKS, MSVP et HJL-MSVP ($\kappa=0,2$), et évaluer pour chaque calcul, le bénéfice apporté par l'organisation plus grande du matériau, ou sa modification découlant éventuellement d'autres origines. L'augmentation de l'efficacité est quantifiée par le rapport $X = d_{33}/[d_{33}]^{\text{iso}}$ avec $[d_{33}]^{\text{iso}}$ calculé avec le modèle isotrope. On prendra dans les calculs le produit $f(\omega)^2 \cdot f(2\omega)$ calculé au paragraphe II.2.1.2 pour les différents polymères. Le facteur de champ local statique et E_p sont les mêmes que ceux utilisés dans les calculs précédents.

On considère ici uniquement les polymères cristaux liquides A et C, pour lesquels les conditions de polarisation ont été plus étudiées.

$f(0) \cdot E_p$ ($f(0)=2$)	polymère		ISO.	SKS	MSVP	MSVP-HJL	ISI. ($NF\beta u/2$)	EXP.
4	A	d_{33} (pm/V)	7,1	23,7	22,5	24,3	35,8	17,8 *
		X	1	3,3	3,2	3,4	5	2,5
5,8	A	d_{33} (pm/V)	10,0	33,3	37,0	39,15	50,1	23,4
		X	1	3,3	3,7	3,9	5	2,35
5,8	C	d_{33} (pm/V)	10,7	32,3	38,7	41,1	53,2	35,6 *
		X	1	3,0	3,6	3,85	5	3,3

* Moyenne obtenue sur plusieurs mesures. L'erreur peut être estimée à environ 10%.

Plusieurs commentaires découlent de ces données.

Tout d'abord, il est intéressant de noter que le facteur $NF\beta u/2$ calculé pour le polymère C (calculé suivant le modèle d'Ising), est en accord à 13% près avec celui obtenu à partir de l'ajustement par rapport aux données expérimentales de la Fig.III.3.1.d (modèle d'orientation polydomaine). Ce résultat est important, car il permet de confirmer l'évaluation quantitative du d_{33} à partir des différents modèles.

Les résultats expérimentaux obtenus pour le polymère C sont en bon accord avec les prédictions théoriques. Les modèles qui sembleraient les plus appropriés seraient les modèles MSVP et MSVP-HJL, ainsi que le laissait supposer la valeur élevée du rapport $r=d_{33}/d_{31}$ pour ce polymère (cf. paragraphe III.3.1.2).

Le bénéfice apporté par l'ordre cristal liquide par rapport à un matériau isotrope, X, est donc d'environ 3,3, ce qui constitue une amélioration conséquente de l'efficacité du matériau en ONL.

Cette amélioration est moins sensible pour le polymère A, pour lequel le coefficient non-linéaire est plus faible que ne le laissait prévoir les calculs théoriques. L'orientation axiale après polarisation du polymère étant aussi bonne que celle du polymère C, la différence réside dans la polarisation des molécules au sein du film. Le nombre de molécules impliquées dans la réponse non-linéaire est réduite, ce qui peut être le résultat de la présence des dimères dans le matériau. L'estimation de la proportion de dimères à environ 30-40%, d'après la décomposition des spectres d'absorption, pourrait permettre de rendre compte des résultats recueillis. Néanmoins, malgré la participation réduite du nombre de molécules, le coefficient non-linéaire reste 2,4 fois plus élevé que celui du modèle isotrope.

Il est possible également d'invoquer d'autres raisons pouvant expliquer l'efficacité réduite du polymère, comme par exemple la modification du facteur de champ local pour une chaîne de type polyéther, ou la diminution de l'hyperpolarisabilité β due à des phénomènes d'interaction entre les chromophores et la chaîne principale.

III.3.3 Conclusion

Pour résumer les résultats précédents, nous dirons que :

- les matériaux étudiés ont donné des films beaucoup plus efficaces que les matériaux jusqu'alors utilisés en GSH,
- les cristaux liquides permettent effectivement d'améliorer les résultats par l'augmentation de $\langle \cos^3\theta \rangle$ comme les modèles théoriques le prédisent,
- cette amélioration est atténuée s'il y a formation de dimères dans la mésophase, qui demeurent dans des proportions importantes ($\approx 30\%$) après polarisation.

CONCLUSION GENERALE

the 1990s, the number of people who have been employed in the public sector has increased in all countries. The increase in public sector employment has been particularly rapid in the United Kingdom, where the public sector has grown from 10.5% of the total workforce in 1980 to 17.5% in 1997. This increase has been driven by a combination of factors, including the expansion of the welfare state, the growth of the public sector, and the increasing demand for public services.

The expansion of the welfare state has been a major factor in the growth of public sector employment. In the United Kingdom, the welfare state has expanded significantly since the 1950s, with the number of people receiving social security benefits increasing from 1.5 million in 1950 to 10 million in 1997. This expansion has been driven by a combination of factors, including the increasing life expectancy of the population, the increasing demand for social services, and the increasing demand for public services.

The growth of the public sector has also been a major factor in the increase in public sector employment. In the United Kingdom, the public sector has grown from 10.5% of the total workforce in 1980 to 17.5% in 1997. This growth has been driven by a combination of factors, including the expansion of the welfare state, the increasing demand for public services, and the increasing demand for public sector employment.

The increasing demand for public services has also been a major factor in the increase in public sector employment. In the United Kingdom, the demand for public services has increased significantly since the 1950s, with the number of people receiving public services increasing from 1.5 million in 1950 to 10 million in 1997. This increase has been driven by a combination of factors, including the increasing life expectancy of the population, the increasing demand for social services, and the increasing demand for public services.

The increasing demand for public sector employment has also been a major factor in the increase in public sector employment. In the United Kingdom, the demand for public sector employment has increased significantly since the 1950s, with the number of people employed in the public sector increasing from 1.5 million in 1950 to 10 million in 1997. This increase has been driven by a combination of factors, including the expansion of the welfare state, the growth of the public sector, and the increasing demand for public services.

The expansion of the welfare state, the growth of the public sector, and the increasing demand for public services have all contributed to the increase in public sector employment in the United Kingdom. This increase has been particularly rapid in the 1990s, and is likely to continue in the future. The expansion of the welfare state, the growth of the public sector, and the increasing demand for public services are all factors that are likely to continue to drive the increase in public sector employment in the United Kingdom.

The increasing demand for public sector employment has also been a major factor in the increase in public sector employment. In the United Kingdom, the demand for public sector employment has increased significantly since the 1950s, with the number of people employed in the public sector increasing from 1.5 million in 1950 to 10 million in 1997. This increase has been driven by a combination of factors, including the expansion of the welfare state, the growth of the public sector, and the increasing demand for public services.

The expansion of the welfare state, the growth of the public sector, and the increasing demand for public services have all contributed to the increase in public sector employment in the United Kingdom. This increase has been particularly rapid in the 1990s, and is likely to continue in the future. The expansion of the welfare state, the growth of the public sector, and the increasing demand for public services are all factors that are likely to continue to drive the increase in public sector employment in the United Kingdom.

The increasing demand for public sector employment has also been a major factor in the increase in public sector employment. In the United Kingdom, the demand for public sector employment has increased significantly since the 1950s, with the number of people employed in the public sector increasing from 1.5 million in 1950 to 10 million in 1997. This increase has been driven by a combination of factors, including the expansion of the welfare state, the growth of the public sector, and the increasing demand for public services.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif de ce travail de thèse était d'étudier l'influence de l'ordre sur la réponse de polymères en peigne en optique non-linéaire.

Le travail présenté dans ce mémoire a donc porté sur des matériaux unissant aux deux caractéristiques - chaîne polymère et activité en optique non-linéaire - la particularité d'être "cristal liquides". Deux polymères ont été étudiés : un copolyéther greffé à 80% par le groupement oxycyanobiphényle à la fois mésogène et efficace en optique non-linéaire (polymère A), et un polyacrylate renfermant le même groupement (polymère C). Le maximum d'absorption situé aux environs de $0,292\mu\text{m}$ rend ces motifs mésogènes intéressants pour certaines applications liées à la génération de second harmonique (laser bleu, ...), bien que l'hyperpolarisabilité β soit assez faible ($\beta(1,06\mu\text{m})=16,3 \cdot 10^{-30}\text{esu}$).

Deux polymères isotropes au repos, mais présentant une température de transition nématique/isotrope virtuelle, de formules chimiques semblable à celles des polymères A et C et porteurs des mêmes unités actives ont été étudiés en parallèle : un polyéther greffé à 55% (polymère B) et un polyméthacrylate (polymère D).

Les caractéristiques linéaires (λ_{max} , μ , $\Delta\mu$, μ_{01}) et non-linéaire (β) du mésogène ont été déterminées de manière rigoureuse, dans le but de pouvoir relier ultérieurement les propriétés macroscopiques des matériaux à des grandeurs moléculaires.

La synthèse des copolyéthers A et B a été effectuée en collaboration avec le Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, à l'Université Pierre et Marie Curie.

L'observation au microscope polarisant et une étude par analyse thermique différentielle ont permis d'identifier la phase nématique des polymères A et C. Les clichés de diffraction des rayons X ont de plus mis en évidence l'existence de groupes cybotactiques caractéristiques du développement d'un ordre local de type S_{Ad} . Celui-ci est associé à la formation de dimères dans lesquels les molécules sont antiparallèles.

La température de transition nématique/isotrope virtuelle a pu être déterminée pour les polymères B et D au moyen de diagrammes de phase des mélanges de polymères A/B et C/D.

La densité en chromophores dans chaque polymère a été estimée par des méthodes indépendantes d'absorption optique et de densité.

Des films minces ($0,2-1\mu\text{m}$) homogènes, de bonne qualité optique, ont été obtenus par dépôt à la tournette.

L'étude par spectrométrie ultraviolette de l'orientation des polymères par effet thermique a montré que les groupements mésogènes tendaient naturellement à s'orienter de manière homéotrope. Deux bandes d'absorption de longueurs d'onde différentes ont été observées, l'une correspondant aux

molécules "monomères", l'autre due à la présence de dimères, dont la proportion a été estimée approximativement à 30-50%.

Les films ont été polarisés par la méthode corona, et l'état d'orientation résultant a été évalué par des mesures du paramètre d'ordre et de l'efficacité en optique non-linéaire. Les résultats importants déduits de ces analyses sont les suivants :

- L'effet Stark est augmenté par l'ordre induit lors de la polarisation. Les résultats expérimentaux obtenus pour le polymère C sont en accord avec nos calculs.

- Les polymères B et D, isotropes au repos, subissent une transition nématique/isotrope sous champ. Une telle transition, prédite par le modèle théorique de Maier et Saupe étendu par Van der Vorst et Picken, n'avait jamais été mise en évidence auparavant. Elle montre l'importance de la forme anisotrope des molécules impliquées dans le processus d'orientation. Nous avons noté qu'un phénomène de synergie apparaissait lorsque le paramètre d'ordre atteignait la valeur de 0,2, et était très fortement amplifié lorsque le paramètre d'ordre devenait supérieur à 0,4.

- La cinétique d'orientation des polymères cristaux liquides est beaucoup plus lente que celle des polymères isotropes conventionnels, et ceci bien que la polarisation soit effectuée quelques degrés au dessus de T_g . L'hypothèse d'une texture de départ en domaines justifierait un tel comportement. Les conditions optimales de polarisation des polymères cristaux liquides se distinguent donc de celles des polymères isotropes par des temps plus longs ou/et des températures plus élevées.

L'importance de la nature de la chaîne macromoléculaire est illustrée par la différence de comportement des polymères A et C. Le polyacrylate, plus rigide, se polarise moins rapidement. La flexibilité de la chaîne peut intervenir à deux niveaux : modifier les constantes élastiques du matériau, qui contrôlent pour une large part la réorientation des domaines nématiques les uns par rapport aux autres, et affecter les processus de relaxation α et β qui régissent l'orientation des mésogènes.

- Les polymères polarisés suffisamment longtemps pour atteindre un degré d'ordre élevé sont caractérisés par des coefficients d'optique non-linéaire ($d_{33}=19\text{pm/V}$ à $1,06\mu\text{m}$ après relaxation) plus élevés que ceux des matériaux organiques les plus efficaces mis au point pour la génération de second harmonique ($d_{33}=12\text{pm/V}$ à $1,06\mu\text{m}$ après relaxation).

- Le modèle de Maier et Saupe étendu par Van der Vorst et Picken a été modifié à partir de la théorie de Humphrie, James et Luckhurst afin de rendre compte du rapport d_{33}/d_{31} très élevé observé expérimentalement ($\approx 15-17$ pour les polymères A et C et $11-10$ pour les polymères B et D).

La comparaison des coefficients de génération de second harmonique mesurés avec ceux calculés par les différents modèles (isotrope, Ising, ...) et en

introduisant des facteurs de champ locaux optiques décrits pour des milieux anisotropes, permet d'évaluer le bénéfice apporté par l'ordre .

- L'étude des phénomènes de relaxation a montré que l'ordre axial caractérisé par $\langle P_2 \rangle$ restait rigoureusement constant au cours du temps.

Une diminution de la polarisation est cependant observée. Nous l'avons attribuée au processus de relaxation δ ("flip-flop"). La dépolarisation du film ne peut donc avoir lieu que dans le cadre d'une redistribution du volume libre au sein du polymère.

- Des mesures préliminaires de coefficient électro-optique ont montré la prédominance du caractère piézoélectrique dans les films "cristal liquide" polarisés ($d^P \approx -1 \text{ pm/V}$).

Pour résumer, nous dirons donc que l'ordre peut permettre d'augmenter le coefficient non-linéaire d'un matériau par un facteur au moins 3, et de limiter la dépolarisation par relaxation en empêchant certains mouvements de type β . De telles performances ne peuvent cependant être atteintes qu'avec la mise en oeuvre d'un mode opératoire de polarisation approprié, au sein d'un polymère ne favorisant pas la présence de dimères.

CONSIDÉRATIONS, PERSPECTIVES

Les sphères d'utilisation des polymères cristaux liquides en peigne sont incontestablement en pleine expansion, et l'année 1991 a marqué dans ce sens une étape importante, puisqu'elle a vu la société Merck-BDH commercialiser les premiers polymères de ce type. Quoique très nombreuses, toutes leurs applications ne sont cependant que potentielles, et leurs propriétés fonctionnelles encore non optimisées. Une des raisons premières de la difficulté quant à l'essor de ces polymères mésomorphes, aux propriétés souvent remarquables, est la nécessité d'un travail de symbiose entre polyméristes et spécialistes des cristaux liquides, dans le but de contrôler leur synthèse, de maîtriser, voire de prédire, leurs propriétés physicochimiques.

Il est clair que la complexité de la physique des cristaux liquides conventionnels ne peut être qu'amplifiée par sa conjugaison avec celle des polymères. Il est donc possible d'imaginer à quel point l'utilisation de tels systèmes dans le domaine de l'optique non-linéaire a pu se révéler délicate.

Néanmoins, l'étude parallèle dans les domaines a priori disjoints des polymères, des cristaux liquides et de l'optique non-linéaire a fait apparaître de nombreux points communs, même si ceux-ci sont parfois masqués par des terminologies ou des outils mathématiques différents. La notion de fonction d'orientation, sur laquelle repose le principal du travail de cette thèse, en est un exemple.

Les domaines d'étude privilégiés dans chaque secteurs divergent pourtant souvent. La complémentarité des connaissances développées dans chacun d'eux nous a permis par là même de bénéficier de leurs apports respectifs. L'utilisation de cristaux liquides à la place de polymères greffés conventionnels a permis, de part leur caractère fortement anisotrope, non seulement d'augmenter l'efficacité des matériaux, mais également d'exacerber certaines propriétés d'optique non-linéaire. La capacité d'une molécule à s'orienter, liée à ses caractéristiques de forme, est décrite par un potentiel, qui, s'il comporte un terme anisotrope, permet de faire apparaître un phénomène de synergie d'orientation au delà d'un certain seuil. Cet aspect n'est nullement pris en compte dans la conception des polymères conventionnels. Il est pourtant important, puisqu'il permet d'augmenter l'ordre dans le matériau, et partant, son efficacité, sans atteindre obligatoirement une organisation de type cristal liquide.

Les théories développées pour les polymères conventionnels et faisant intervenir des fonctions d'orientation, comme par exemple l'effet Stark, le modèle de Robin,... peuvent être adaptées au cas des matériaux fortement anisotropes. La grande variété de polymères disponibles, donnant accès à une large palette de températures de transition nématique/isotrope, doit permettre ainsi de tester ces modèles sur toute une gamme de paramètres d'ordre différents.

La complexité de ces systèmes, si elle est certainement enrichissante, a cependant été source de nombreux problèmes, et dénouer l'écheveau où se mêlent les origines de tous les phénomènes physiques intervenant est parfois difficile. Il va sans dire que tous les problèmes sont loin d'avoir été résolus.

Ce travail constitue la première étude approfondie sur les polymères cristaux liquides en optique non-linéaire quadratique.

Les difficultés expérimentales liées au caractère cristal liquide ont conduit à la nécessité de modifier chaque étape des modes opératoires mis en oeuvre habituellement pour les polymères isotropes (séchage des films, polarisation, exploitation des données expérimentales). Pour chaque résultat expérimental (β , $\Delta\mu$, μ_0 , N ,...), nous nous sommes attachés à estimer aussi précisément que possible l'erreur expérimentale et à comparer les résultats obtenus avec les différents modèles théoriques.

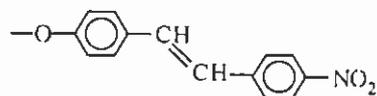
L'objet de cette étude était plus de comprendre les phénomènes physiques intervenant que de chercher à atteindre une efficacité du matériau maximale. Cependant, les résultats obtenus sont suffisamment intéressants pour inciter à poursuivre les recherches dans ce domaine. Les limites de chaque technique pour l'étude des polymères cristaux liquides étant maintenant établies, la voie s'ouvre à une approche systématique pour des séries de polymères d'architectures différentes et des conditions de polarisation variables.

Plusieurs voies de recherche pourraient être envisagées :

- étendre les études à d'autres polymères afin d'obtenir des informations sur les relations structure/propriétés. Il semble particulièrement intéressant de regarder la réponse :

..... Conclusion

- de polymères préparés à partir de chaînes macromoléculaires de rigidités différentes pour mieux comprendre les rôles joués par celles-ci,
- de polymères comportant un groupement chiral dans l'unité mésogène ou dans l'espaceur, afin de limiter la tendance à former des dimères,
- de polymères conduisant à des phases smectiques A plus ordonnées que les phases nématiques,
- de polymères renfermant un groupement mésogène possédant une hyperpolarisabilité plus élevée que l'oxycyanobiphényle, comme par exemple l'oxynitrostilbène :



- tester différentes conditions de polarisation. Par exemple :

- o polariser des échantillons après avoir réalisé au préalable un ancrage homéotrope. Le paramètre d'ordre serait ainsi optimal, les films seraient sous forme de monodomains, et la polarisation se ferait par un processus δ , sans faire intervenir la réorientation de domaines. Il serait alors intéressant de suivre l'évolution de la polarisation par des mesures *in situ* de génération de second harmonique, et de contrôler l'homogénéité de l'orientation par conoscopie.

- o effectuer des recuits en phase nématique homéotrope (polarisée ou non) afin d'induire une conformation des chaînes la plus favorable possible au développement de cet alignement et de se rapprocher de l'état d'équilibre. Les pertes ultérieures par relaxation devraient par suite s'en trouver amoindries.

- poursuivre les mesures électro-optiques sur des films plus épais, ou en fonction de la longueur d'onde. L'application d'une tension à plus haute fréquence pourrait également être envisagée pour augmenter ou supprimer l'effet piézoélectrique.

- effectuer des mesures de pertes optiques après polarisation pour vérifier que le champ corona est suffisamment intense pour rendre négligeable les pertes découlant des fluctuations du directeur.

REFERENCES

..... Références

- Amano (1990) : M. Amano, T. Kaino, F. Yamamoto et Y. Takeuchi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **182A**, 81 (1990)
- Averyanov (1984) : E. M. Averyanov, V. A. Zhuikov, V. Y. Zyryanov, V. F. Shabanov, *Sov. Phys. JETP*, **59**, 1227 (1984)
- Bakhshiev (1968) : N. G. Bakhshiev, M. I. Knyazhanskii, V. I. Minkin, O. A. Osipov, G. V. Saidov, *Russian Chemical Review*, n°9, **38**, 740 (1968)
- Bautista (1992) : M. O. Bautista, W. T. Ford, R. S. Duran et M. Naumann, *ACS, Am. Chem. Society*, n°1, **33**, 1172 (1992)
- Blinov (1983) : L. M. Blinov dans *Electro-Optical and Magneto-Optical Properties of Liquid Crystals*, Wiley-Interscience, New York (1983)
- Bloembergen (1962) : N. Bloembergen et P. S. Pershan, *Phys. Rev.* **128**, 606 (1962)
- Boeffel (1986) : C. Boeffel, H. W. Spiess, B. Hisgen, H. Ringsdorf, H. Ohm et R. G. Kirste, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **7**, 777 (1986)
- Boeffel (1983) : C. Boeffel, B. Hisgen, H. Ringsdorf, U. Pschorn, H. W. Spiess, *Israel J. Chem.*, **23**, 388 (1983)
- Böttcher (1973) : Böttcher dans *Theory of Electric Polarisation*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1973)
- Buckingham (1953a) : A. D. Buckingham, *Aust. J. Chem.*, **6**, 93 (1953a)
- Buckingham (1953b) : A. D. Buckingham, *Aust. J. Chem.*, **6**, 323 (1953b)
- Carr (1993) : P. L. Carr, G. R. Davies et I. M. Ward, *Polymer*, n°1, **34**, 5 (1993)
- Chatelain (1948) : P. Chatelain, *Acta Crystallogr.* **1**, 315 (1948)
- Cheng (1989) : L. T. Cheng, W. Tam, G. R. Meredith, G. L. J. A. Rikken et E. W. Meijer, *Proc. SPIE*, **1147**, 61 (1989)
- Comizzoli (1987) : R. B. Comizzoli, *J. Electrochem. Soc.* , n°2, **134**, 424 (1987)
- Cotter (1979a) : M. A. Cotter dans *The Molecular Physics of Liquid Crystals*, ed G. R. Luckhurst et G. W. Gray, Academic Press, London, 169 (1979a)
- Cotter (1979b) : M. A. Cotter dans *The Molecular Physics of Liquid Crystals*, ed G. R. Luckhurst et G. W. Gray, Academic Press, London, 181 (1979b)
- Cser (1985) : F. Cser, K. Nyitrai, J. Horvath et G. Hardy, *Eur. Polym. J.*, **21**, 259 (1985)
- Davidson (1992) : P. Davidson et A. M. Levelut, *Liquid Crystal*, n°4, **11**, 469 (1992)

..... Références

de Gennes (1974) : P. G. de Gennes, dans *The Physics of Liquid Crystals*, ed P. G. de Gennes, Clarendon press, Oxford (1974)

de Gennes (1964) : P. G. de Gennes, *C. R. Hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris*, **226**, 15 (1968)

J. Fergason, *J. Scient. Am.* **211**, 77 (1964)

de Vries (1970) : A. de Vries, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **10**, 31 et 219 (1970)

DeMartino (1987) : R. N. DeMartino, *European Patent Application*, EP 0271 730 A2 (1987)

Demus (1978) : D. Demus et L. Richter dans *Textures of Liquid Crystals*, Verlag Chemie eds., Weinheim (1978)

Dubois (1993) : J. C. Dubois, P. le Barny, P. Robin, V. Lemoine et H. Rajhenbach, *Liquid Crystal*, n°1, **14**, 197 (1993)

Dubois (1990) : J. C. Dubois dans *Conjugated Polymeric Materials: Opportunities in Electronics, Optoelectronics and Molecular Electronics*, eds. J. L. Brédas et R. R. Chance, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 321 (1990)

Dumont (1991) : M. Dumont, Y. Levy et D. Morichere, dans *Organic Molecules for Nonlinear Optics and Photonics*, Messier et al, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 461 (1991)

Fergason (1966) : J. Fergason, *Mol. Cryst.* **1**, 309 (1966)

Findlay (1990) : R. Findlay, T. Lemmon et A. Windle, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **175**, 305 (1990)

Findlay (1991) : R. B. Findlay, T. J. Lemmon et A. H. Windle, *J. Mater. Res.* n°3, **6**, 604 (1991)

Finkelmann (1983) : H. Finkelmann, H. Beuthack, G. Rehage, *J. de Chimie Physique*, **80**, 163 (1983)

Finkelmann (1978a) : H. Finkelmann, M. Happ, M. Portugal et H. Ringsdorf, *Makromol. Chem.*, **179**, 2541 (1978a)

Finkelmann (1978b) : H. Finkelmann, H. Ringsdorf, W. Siol et J. H. Wendorff dans *Mesomorphic Order in Polymers and Polymerization in Liquid Crystalline Media*, ACS Symp. Ser. **74**, ed A. Blumstein, American Chemical Society, Washington DC, 22 (1978b)

Ford (1991) : W. T. Ford, M. Bautista, M. Zhao, R. J. Reeves et R. C. Powell, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **198**, 351 (1991)

- Frank (1958) : F. C. Frank, *Disc. Faraday Soc.* **25**, 19 (1958)
- Friedel (1931a) : G. Friedel, *Z. Kristallogr.*, **79**, 26 (1931a)
- Friedel (1931b) : G. Friedel, et E. Fridel, *J. Phys. Radium (VII)*, **2**, 133 (1931b)
- Geib (1982) : H. Geib, B. Hisgen, U. Pschorn, H. Ringsdorf et H. W. Spiess, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 917 (1982)
- Gadret (1993) : G. Gadret, *Thèse Université Paris Sud, Centre d'Orsay*, (1993)
- Gadret (1991) : G. Gadret, F. Kajzar et P. Raimond, *SPIE Proc.*, **1560**, 226 (1991)
- Gonin (1994) : D. Gonin, C. Noël et F. Kajzar, *Nonlinear Optics* , **8**, 37 (1994)
- Gonin (1993) : D. Gonin, G. Gadret, C. Noël, F. Kajzar, in "*Nonlinear Optical Properties of Organic Materials VI*", G. R. Möhlmann, Ed., *Proc. SPIE*, **2025**, 129 (1993)
- Gonin(1992) : D. Gonin, C. Noël, A. le Borgne, G. Gadret et F. Kajzar, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **13**, 537 (1992)
- Griffin (1989) : A. C. Griffin et A. M. Bhatti, *Org. Mater. Non-linear Opt.* **69**, 285 (1989)
- Griffin (1988a) : A. C. Griffin, A. M. Bhatti et R. S. L. Hung, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **155**, 129 (1988a)
- Griffin (1988b) : A. C. Griffin, A. M. Bhatti et R. S. L. Hung dans *Nonlinear Optical and Electroactive Polymers*, eds. P. N. Prasad a,d D. R. Ulrich, Plenum Publishing Corp., New York, 375 (1988b)
- Griffin (1987) : A. C. Griffin, A. M. Bhatti et R. S. L. Hung, *Proc. SPIE*, **682**, 65 (1987)
- Guggenheim (1949) : E. A. Guggenheim, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 714 (1949)
- Hampch (1990) : H. L. Hampch, *J. Appl. Phys.*, n°2, **67**, 1990
- Hanemann (1993) : T. Hanemann, E. A. Soto Bustamante, T. Weyrauch et W. Haase, *Liquid Crystals*, n°3, **14**, 635 (1993)
- Hartman (1992) : D. H. Hartman dans *Polymers for Lightwave and Integrated Optics, Technology and Applications*, eds. L. A. Hornak et M. Dekker Inc. New York, 267 (1992)
- Heflin (1991) : J. R. Heflin et A. F. Garito dans *Electroresponsive Molecular and Polymeric Systems*, vol 2, eds. T. A. Skotheim et M. Dekker Inc, New York, 1 (1991)

Herminghaus (1991) : S. Herminghaus, A. B. Smith et J. D. Swalen, *J. Opt. Soc. Am. B*, n°11, 8, 2311 (1991)

Heflin (1991) : J. R. Heflin, Y. M. Cai et A. F. Garito, *J. Opt. Soc. Am. B*, n°10, 8, 2132 (1991)

Hill (1987) : J. R. Hill, P. Pantelis et G. J. Davies, *Ferroelectrics*, 76, 435 (1987)

Huijts (1989) : R. A. Huijts, G. K. L. Hesselink dans *Non Linear Optical in Organic Polymers*, eds. J. Messier *et al*, Kluwer Academic Publishers, 101 (1989)

Jen (1977) : S. Jen, N. A. Clark, P. S. Pershan, E. B. Priestly, *J. Chem. Phys.*, 66, 4635 (1977)

Jerphagnon (1970) : J. Jerphagnon et S. K. Kurtz, *J. Appl. Phys.*, 41, 1667 (1970)

Kajzar (1991) : F. Kajzar, P. A. Chollet, I. Ledoux, J. le Moigne, A. Lorin et G. Gadret dans *Nonlinear Optical Effects in Organic Polymers*, eds. J. Messier, F. Kajzar, P. Prasad, NATO ASI serie E, 194, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 403 (1991)

Kajzar (1987) : F. Kajzar et J. Messier, *Rev. Sci. Instrum.* 58, 2081 (1987)

Kapitza (1991) : H. Kapitza, H. Poths, R. Zentel, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 44, 117 (1991)

Kapitza (1990) : H. Kapitza, R. Zentel, R. J. Twieg, C. Nguyen, S. U. Vallerien, F. Kremer et C. G. Willson, *Adv. Mater.*, n°11, 2, 539 (1990)

Kelker (1980) : H. Kelker et R. Hatz, *Handbook of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim (1980)

Kleinman (1962) : D. A. Kleinman, *Phys. Rev.* 126, 1977 (1962)

Koide (1991) : N. Koide, S. Ogura, Y. Aoyama, M. Amano et T. Kaino, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 198, 323 (1991)

Khoo (1993) : I. C. Khoo, S. T. Wu dans "*Optics and Nonlinear Optics of Liquid Crystals*", Series in Nonlinear Optics, vol.1, WC World Scientific, Singapore (1993)

Lacoudre (1988) : N. Lacoudre, A. Leborgne, N. Spassky, J. P. Vairon, P. le Barny, J. C. Dubois, S. Esselin, C. Friedrich et C. Noël, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 155, 113 (1988)

Le Barny (1986) : P. Le Barny, G. Ravaux, J. C. Dubois, J. P. Parneix, R. Njeumo, C. Legrand et A. M. Levelut, *Proc. SPIE*, 682, 56 (1986)

..... Références

- Ledoux (1993) : I. Ledoux dans *Optoelectronique Moléculaire*, OFTA série Arago n°13, Masson, Paris, 347 (1993)
- Legrand (1990) : C. Legrand, C. Brunel, A. le Borgne, N. Lacoudre, N. Spassky, J. P. Vairon, *Makromol. Chem.*, **191**, 2971 (1990)
- Lemoine (1994) : V. Lemoine, J. P. Pocholle, P. le Barny et P. Robin dans "*Molecular Nonlinear Optics, Materials, Physics and Devices*", ed. J. Zyss, Academic Press, Inc, Boston, 379 (1994)
- Leslie (1987) : T. M. Leslie, R. N. DeMartino, E. W. Choe, G. Khanarian, D. Haas, G. Nelson, J. B. Stamatoff, D. E. Stuetz, C. C. Teng, H. N. Yoon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **153**, 451 (1987)
- Lety (1974) : A. Lety, *Thèse, Université Paris VI*, n°A.0.10078, 17 Juin (1974)
- Li (1989) : D. Li, N. Minami, M. A. Ratner, C. Ye, T. J. Marks, J. Yang et G. K. Wong, *Synthetic Metals*, **28**, D585 (1989)
- Lindsay (1992) : G. A. Lindsay, R. A. Henry, J. M. Hoover, A. Knoesen, M. A. Mortazair, *Macromolecules*, **25**, 4888 (1992)
- Liptay (1968) : W. Liptay, *Angew. Chem. Internat. Edit.* n°3, **8**, 177 (1968)
- Liu (1990) : J. Y. Liu, M. G. Robinson, K. M. Johnson et D. Doroski, *Optics Letters*, n°5, **15**, 267 (1990)
- Luckhurst (1979) : G. R. Luckhurst dans *The Molecular Physics of Liquid Crystals*, eds. G. R. Luckhurst et G. W. Gray, Academic Press, London, 85 (1979)
- Martinaud (1972) : J. L. Martinaud et G. Durand, *Solid State Commun.* **10**, 815 (1972)
- Mattoussi (1986) : H. Mattoussi, R. Ober, M. Veyssié et H. Finkelmann, *Europhys. Lett.*, **2**, 233 (1986)
- McRae (1957) : E. G. McRae, *J. Phys. Chem.* **61**, 562 (1957)
- Meredith (1983a) : G. R. Meredith, B. Buchalter et C. Hanzlik, *J. Chem. Phys.* **78**, 1533 (1983a)
- Meredith (1983b) : G. R. Meredith, J. G. VanDusen et D. J. Williams dans *Molecular Optical Properties of Organic and Polymeric Materials*, eds. D. J. Williams, ACS Symp. Ser. 233, American Chemical Society, Whashington DC, 109 (1983b)
- Meredith (1982) : G. R. Meredith, J. G. VanDusen et D. J. Williams, *Macromolecules*, **15**, 1385 (1982)

..... Références

- Meyrueix (1993) : R. Meyrueix et O. Lemonnier, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **26**, 1 (1993)
- Meredith (1981) : G. R. Meredith, *Phys. Rev. B*, **24**, 5522 (1981)
- Meyrueix (1994) : R. Meyrueix, Y. P. Chan, J. P. Lecomte et G. Tapolsky, *ICONO'1 Val Thorens* Jan.9-13, (1994)
- Messier (1992) : J. Messier, F. Kajzar, C. Sentein, M. Barzoukas, J. Zyss, M. Blanchard-Besce et J. M. Lehn, *Nonl. Optics*, vol.2, 53 (1992)
- Minami (1989) : N. Minami, C. Ye, T. J. Marks et G. K. Wong, *Polymer Preprint, Japan (English Edition)*, n°5-12, **38**, E421 (1989)
- Möhlmann (1989) : G. R. Möhlmann et C. P. J. M. Van der Vorst dans *Side Chain Liquid Crystal Polymers*, eds. C. B. McArdle, Blackie, Glasgow, 330 (1989)
- Moore (1987) : J. S. Moore, S. I. Stupp, *Macromolecules*, **20**, 273 (1987)
- McCulloch (1991) : I. A. McCulloch et R. T. Bailey, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **200**, 157 (1991)
- McCulloch (1990) : I. A. McCulloch et R. T. Bailey, *Proc. SPIE*, **1147**, 134 (1990)
- McCulloch (1991) : I. A. McCulloch et R. T. Bailey, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **200**, 157 (1991)
- Nicoud (1993) : J. F. Nicoud et P. Le Barny dans *Optoelectronique Moléculaire*, OFTA série Arago n°13, Masson, Paris, 95 (1993)
- Njeumo (1986) : R. Njeumo, *Thèse, Université des Sciences et des Techniques de Lille Flandres Artois, Spécialité Electronique*, n°389 (1986)
- Noël (1989a) : C. Noël dans *Side Chain Liquid Crystal Polymers*, eds. C. B. McArdle, Blackie, Glasgow, 159 (1989)
- Noël (1989b) : C. Noël, C. Friedrich, V. Leonard, P. le Barny, G. Ravaux et J. C. Dubois, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **24**, 283 (1989)
- Norwood (1992) : R. A. Norwood, T. Findakly, H. A. Goldberg, G. Khanarian, J. B. Stamatoff et H. N. Yoon, dans *Polymers for Lightwave and Integrated Optics, Technology and Applications*, eds. L. A. Hornak et M. Dekker Inc. New York, 287 (1992)
- Onsager (1949) : L. Onsager, *N. Y. Ann, Acad. Sci.* **51**, 627 (1949)
- Onsager (1936) : L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1456 (1936)
- Orr (1971) : B. J. Orr et J. F. Ward, *Molecular Physics*, n°3, **20**, 513 (1971)

..... Références

- Osborn (1945) : J. A. Osborn, *Phys. Rev.*, **62**, 351 (1945)
- Oudar (1977) : J. L. Oudar, *J. Chem. Phys.* **67**, 446 (1977)
- Ozaki (1992) : M. Ozaki, Y. Sadohara, Y. Uchiyama, M. Utsumi et K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 3189 (1992)
- Page (1990) : R. H. Page, M. C. Jurich, B. Reck, A. Sen, R. J. Twieg, J. D. Swalen, G. C. Bjorklund et C. G. Willson, *J. Opt. Soc. Am. B*, n°7, **7**, 1239 (1990)
- Paley (1989) : M. S. Paley, J. M. Harris, H. Looser, J. C. Baumert, G. C. Bjorklund, D. Jundt et R. J. Twieg, *J. Org. Chem.*, **54**, 3774 (1989)
- Penz (1971) : P. A. Penz, *mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **15**, 141 (1971)
- Percec (1991) : V. Percec et M. Lee, *Polymer*, n°15, **32**, 2862 (1991)
- Piercourt (1992) : S. Piercourt, N. Lacoudre, A. le Borgne et N. Spassky, *Makromol. Chem.*, **193** (1992)
- Pinsard-Levenson (1992) : R. Pinsard-Levenson, *Thèse, spécialité Optique, Optoélectronique et Microondes, Institut National Polytechnique de Grenoble*, (14 décembre 1992)
- Prasad (1990) : P. N. Prasad et D. J. Williams dans *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, J. Wiley and sons Inc, New York, 35 (1990)
- Puccetti (1991) : G. Puccetti, E. Toussaere, I. Ledoux, J. Zyss, P. Griesmar et C. Sanchez, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, **32**, 61 (1991)
- Pugh (1986) : C. Pugh, V. Persec, *Polym. Bull. (Berlin)* **16**, 521 (1986)
- Reck (1985) : B. Reck et H. Ringsdorf, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **6**, 291 (1985)
- Ringsdorf (1984): H. Ringsdorf, *Makromol. Chemie*, **185**, 1327 (1984)
- Robello (1990) : D. R. Robello, *Journal of Polymer Science: Part A*, **28**, 1 (1990)
- Robin (1991) : P. Robin, P. Le Barny, D. Broussoux, J. P. Pocholle, V. Lemoine dans *Nonlinear Optical Effects in Organic Polymers*, eds. J. Messier, F. Kajzar, P. Prasad, NATO ASI serie E, 194, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 481 (1991)
- Roe (1965) : J. Roe, *J. Appl. Phys.*, **36**, 2004 (1965)
- Sagiv (1980) : J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 92 (1980)

..... Références

- Schmitt (1993) : K. Schmitt, R. P. Herr, M. Schadt, J. Fünfschilling, R. Buchecker, X. H. Chen et C. Benecke, *Liquid Crystals*, n°6, 14, 1735 (1993)
- Sen (1993) : S. Sen, P. Brahma, S. K. Roy, D. K. Mukherjee et S. R. Roy, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 100, 327 (1993)
- Singer (1981) : K. D. Singer et A. F. Garito, *J. Chem. Phys.*, n°7, 75, 3572 (1981)
- Singer (1986) : K. D. Singer, J. E. Sohn, S. J. Lalama, *Appl. Phys. Lett.*, 49, 248 (1986)
- Singer (1987) : K. D. Singer, M. G. Kuzyk, J. E. Sohn, *J. Opt. Soc. Am. B*, n°6, 4, 968 (1987)
- Singer (1989) : K. D. Singer, J. E. Sohn, L. A. Kin, H. M. Gordon, H. E. Katz et C. W. Dirk, *J. Opt. Soc. Am. B*, n°7, 6, 1339 (1989)
- Singer (1991) : K. D. Singer et J. E. Sohn dans *Electroresponsive Molecular and Polymeric Systems*, eds. T. A. Skotheim, M. Dekker, Inc., New York, 2, 49 (1991)
- Smith (1993) : D. A. McL. Smith et H. J. Coles, *Liquid Crystals*, n°4, 14, 937 (1993)
- Sohn (1989) : J. E. Sohn, K. D. Singer, M. G. Kuzyk, W. R. Holland, H. E. Katz, C. W. Dirk, M. L. Schilling et R. B. Comizzoli dans *Nonlinear Optical Effects in Organic Polymers*, eds. J. Messier, F. Kajzar, P. Prasad, NATO ASI serie E, 194, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 291 (1989)
- Stegeman (1991) : G. I. Stegeman dans *Frontiers of Polymer Research*, eds. P. N. Prasad et J. K. Nigam, Plenum Press, New York, 63 (1991)
- Stevenson (1986) : S. Stevenson et G. Meredith dans *Molecular and Polymeric Optoelectronic Materials*, G. Khanarian eds., Proc. Soc. Photo. Opt. Instrum. Eng. 682, 147 (1986)
- Stupp (1992) : S. I. Stupp, H. C. Lin et D. R. Wake, *Chem. Mater.*, n°4, 4, 947 (1992)
- Sudo (1990) : S. Sudo, *Nonlinear Optics*, 1, 213 (1990)
- Tournilhac (1991) : F. Tournilhac, J. Simon, M. Barzoukas, D. Josse et Z. Belarbi, *J. Phys. Chem.*, 95, 7858 (1991)
- Uchiki (1988) : H. Uchiki et T. Kobayashi, *J. Appl. Phys.* 64, 2625 (1988)
- Ulrich (1973) : R. Ulrich et R. Torge, *Appl. Opt.*, 12, 2901 (1973)
- Van der Vorst (1993) : C. P. J. M. Van der Vorst et S. J. Picken, *Proc. SPIE*, 2025, 243 (1993)
- Van der Vorst (1990) : C. P. J. M. Van der Vorst et S. J. Picken, *J. Opt. Soc. Am. B*, n°3, 7, 320 (1990)

- Van der Vorst (1987) : C. P. J. M. Van der Vorst et S. J. Picken, *Proc. SPIE*, **866**, 99 (1987)
- Vuks (1966) : M. F. Vuks, *Optics and Spectroscopy*, **20**, 361 (1966)
- Wadati (1972) : M. Wadati et A. Isihara, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **17**, 95 (1972)
- Walba (1991) : D. M. Walba, M. B. Ros, N. A. Clark, R. Shao, K. M. Johnson, M. G. Robinson, J. Y. Liu, D. Doroski dans *Materials for Nonlinear Optics, Chemical perspectives*, ed. S. R. Marder, J. E. Sohn, G. D. Stucky, ACS Symposium series, American Chemical Society, Washington, Chap 32, 484 (1991)
- Wang (1987) : X. J. Wang et M. Warner, *J. Phys.*, **A20**, 713 (1987)
- Wassmer (1982) : K. H. Wassmer, E. Ohmes, G. Kothe, M. Portugale, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **3**, 281 (1982)
- Wassmer (1985) : K. H. Wassmer, E. Ohmes, M. Portugal, H. Ringsdorf et G. Kothe, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1511 (1985)
- Weinberg (1975) : Z. A. Weinberg, D. L. Matthies, W. C. Johnson et M. A. Lampert, *Rev. Sci. Instrum.*, n°2, **46**, 201 (1975)
- Wendorff (1989) : J. H. Wendorff et M. Eich, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **169**, 133 (1989)
- Wijekoon (1992) : W. M. K. P. Wijekoon, Y. Zhang, S. P. Karna, P. N. Prasad, A. C. Griffin et A. M. Bhatti, *J. Opt. Soc. Am. B*, n°10, **9**, 1832 (1992)
- Yoshino (1993) : K. Yoshino, M. Utsumi, Y. Morita, Y. Sadohara et M. Ozaki, *Liquid crystals*, n°4, **14**, 1021 (1993)
- Zannoni (1979) : C. Zannoni dans *The Molecular Physics of Liquid Crystals*, ed G. R. Luckhurst et G. W. Gray, Academic Press, London, 191 (1979)
- Zernike (1991) : F. Zernike et J. E. Midwinter dans *Applied Nonlinear Optics*, Wiley, New York, 3ff (1991)
- Zhao (1991) : M. Zhao, M. Bautista et W. T. Ford, *Macromolecules*, **24**, 844 (1991)
- Zyss (1987) : J. Zyss et I. Ledoux, *L'écho des RECHERCHES*, n°127, **9** (1987)
- Zyss (1991) : J. Zyss, *Nonlinear Optics*, **1**, 3 (1991)
- Zyss (1993) : J. Zyss, *J. Chem. Phys.* (1993)

ANNEXES

CONSIDERATIONS THERMODYNAMIQUES, THEORIE DU CHAMP MOLECULAIRE DANS LES NEMATIQUES (MAIER-SAUPE)

Lorsque les molécules constituant un matériau sont énergétiquement indépendantes, la connaissance de la fonction de distribution d'orientation G permet de calculer les valeurs moyennes orientationnelles. Dans un milieu de symétrie $D_{\infty h}$, G ne dépend que de l'angle θ et la valeur moyenne orientationnelle d'une fonction $f(\theta)$ est donnée par la relation suivante :

$$\langle f \rangle = \int_0^{\pi} f(\theta) G(\theta) 2\pi \sin\theta d\theta \quad \text{A-1}$$

$G(\theta)$ peut être calculée dans le cadre de la statistique de Boltzmann avec :

$$G(\theta) = \frac{e\left[-\frac{U}{kT}\right]}{\int_0^{\pi} e\left[-\frac{U}{kT}\right] 2\pi \sin\theta d\theta} = \frac{e\left[-\frac{U}{kT}\right]}{\tilde{Z}} \quad \text{A-2}$$

où U est l'énergie interne.

On a vu au paragraphe I.2.2.1 que l'ordre présent dans les mésophases était lié au caractère anisotrope des forces d'interaction entre molécules. La description thermodynamique des cristaux liquides (l'état d'orientation, les transitions cristal liquide/isotrope) est donc possible en faisant apparaître l'anisotropie de l'énergie d'interaction dans les calculs de thermodynamique statistique par l'intermédiaire de la fonction de partition Q . Cependant, Q ne peut être exprimé comme le produit des fonctions de partition de chaque molécule, comme dans un gaz, puisque celles-ci ne sont pas indépendantes. L'approximation de champ moyen consiste à considérer chaque molécule comme répondant à un champ généré par ses interactions avec les autres molécules. Pour décrire le potentiel d'interaction entre la molécule et le champ moyen, il est possible de décomposer l'énergie potentielle en la somme de potentiels de paires (équation A-3). La fonction de partition est alors le produit de fonctions de partition simples.

$$U = \sum_{i < j} U(x_i, x_j) \quad \text{A-3}$$

Maier et Saupe ont décrit les forces intermoléculaires en termes de forces de dispersion à longue distance d'origine dipolaire, mais une forme plus générale du potentiel a été proposée par Luckhurst *et al.* (1979) :

$$U_a(r_{12}, \theta_{12}) = - u(r_{12}) P_2(\cos \theta_{12}), \quad \text{A-4}$$

où U_a est la partie anisotrope du potentiel, r_{12} est la distance entre les molécules 1 et 2, et θ_{12} est l'angle défini entre les axes moléculaires. Le terme $u(r_{12})$ est positif de façon à ce que les grands axes moléculaires s'alignent parallèlement les uns aux autres. Un mésogène est sensible à l'ensemble des interactions avec les autres molécules, et le potentiel doit être moyenné sur les coordonnées de la deuxième molécule. L'expression du "pseudo-potential" moléculaire ainsi obtenu pour la molécule 1 est de la forme :

$$U_m(\theta) = -\xi \langle P_2 \rangle P_2(\cos \theta) \quad \text{A-5}$$

Le paramètre ξ est une valeur moyenne fonction de la distribution radiale des molécules et de la nature des forces intermoléculaires anisotropes. Il dépend uniquement du type de molécules qui interagissent, et est, par conséquent, une constante caractéristique d'un matériau cristal liquide donné. Si les seules forces prises en compte dans le potentiel moléculaire anisotrope sont les forces de dispersion, comme c'est le cas dans la théorie de Maier et Saupe, ξ est proportionnel à la quantité :

$$\xi \propto \frac{\Delta \alpha_2^2 \Delta W}{\langle r_{12}^2 \rangle} \quad \text{A-6}$$

où $\Delta \alpha_2$ est une composante du tenseur de l'anisotropie de polarisabilité et ΔW est une moyenne des énergies de transitions électroniques.

La grandeur thermodynamique permettant de caractériser l'état d'équilibre du système en atteignant sa valeur minimum peut être l'énergie libre de Helmholtz (si on considère que le volume est constant) ou l'enthalpie libre de Gibbs (à pression constante). La contribution orientationnelle à l'énergie libre de Helmholtz est :

$$F = \left(N \xi \frac{\langle P_2 \rangle^2}{2} \right) - T (N k \ln \tilde{Z}) \quad \text{A-7}$$

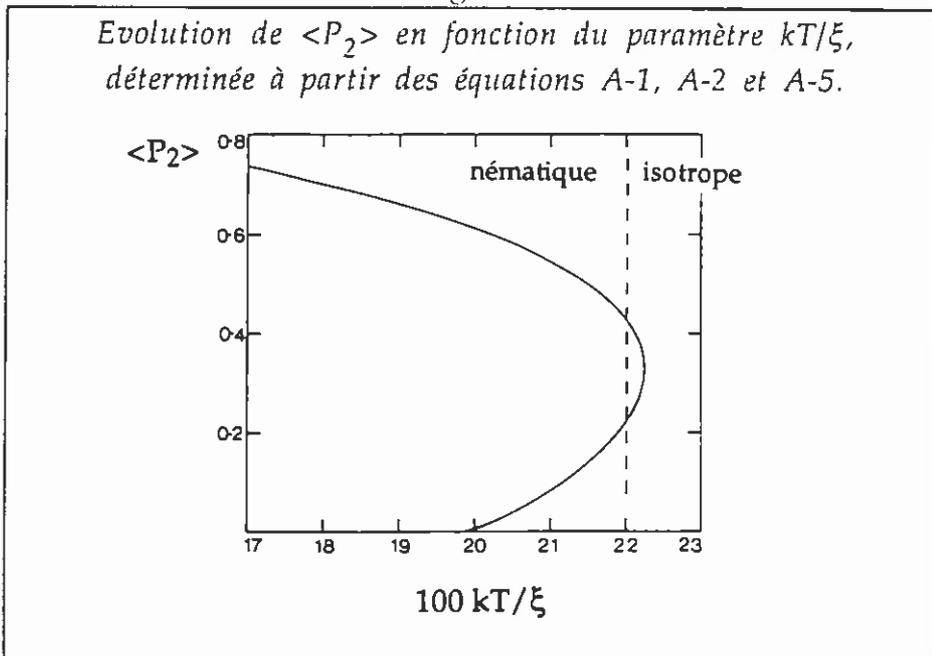
$\langle P_2 \rangle$ peut être calculé en fonction du paramètre kT/ξ en remplaçant U par l'expression du pseudopotential dans l'équation A-2, et en effectuant un calcul itératif. Le résultat est donné dans la figure A.1. La solution $\langle P_2 \rangle = 0$ caractéristique de l'état isotrope est obtenue quelle que soit la valeur de kT/ξ , mais une seconde solution apparaît lorsque $kT/\xi < 0,222$. Dans le domaine de température $0,195 < kT/\xi < 0,222$, une troisième solution, associée à une valeur plus faible du paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ est observée. L'énergie libre évaluée en utilisant dans l'équation I.2-12 la valeur appropriée de $\langle P_2 \rangle$

permet de connaître la stabilité des phases correspondant à chacune de ces solutions. L'état isotrope ($\langle P_2 \rangle = 0$) est stable lorsque $kT/\xi > 0,2203$ tandis que la phase nématique est stable en dessous de cette valeur. La phase caractérisée par un état d'ordre intermédiaire est toujours métastable. Aussi, la température T_{NI} , telle que $kT_{NI}/\xi = 0,2203$, correspond-elle à la température de clarification associée à la transition nématique/isotrope. A cette température, le paramètre d'ordre subit une discontinuité, et prend la valeur 0,429. La détermination expérimentale de T_{NI} donne aisément accès à la grandeur ξ grâce à la relation :

$$kT_{NI} \approx 0,2203 \xi \quad \text{A-8}$$

Connaissant ξ , toutes les valeurs moyennes orientationnelles peuvent être obtenues.

Fig.A.1



Pour être comparées aux valeurs théoriques, les données expérimentales doivent être mesurées à volume constant, étant donné que ξ dépend de la fonction de distribution radiale et donc du volume. Dans la théorie de Maier et Saupe, où les forces de dispersion de London sont les seules considérées, $\xi = \xi_0 V^{-2}$. En fait, l'exposant égal à -2 n'est pas toujours vérifié, et peut être ajusté à partir des mesures expérimentales de $\langle P_2 \rangle$.

L'évolution de $\langle P_2 \rangle$ en fonction de la température est en bon accord avec les résultats expérimentaux, mais les valeurs absolues prédites sont en général trop grandes. Luckhurst propose des modifications du modèle, qui consistent soit à donner une formulation plus complète du potentiel de paire (introduction du $\langle P_4 \rangle$), soit à faire intervenir le caractère non strictement cylindrique des molécules symétriques.

GEOMETRIE DE CELLULES ET DISPOSITIFS UTILISES POUR L'ETUDE DES PCLs POUR L'ONL

- les cellules coplanaires (Fig.B.1).

Elles sont réalisées à partir d'un substrat en verre ou en silice sur lequel est déposé par évaporation sous vide un film mince (0,1-0,2 μ m environ) d'aluminium, de chrome, d'argent ou d'or. La géométrie des électrodes est obtenue en interposant un masque lors de l'évaporation métallique, ou bien en éliminant une partie du dépôt par microlithographie. Les électrodes peuvent être carrées (aux coins parfois arrondis pour éviter les claquages dus aux effets de pointe), ou interdigitées. L'espacement entre les deux bornes varie alors de 150 μ m à 1mm. Le polymère est en général déposé à la tournette, ce qui permet d'accéder à des films dont l'épaisseur varie de 0,2-0,5 microns à quelques centaines de micron. Une seconde plaque de verre peut être posée sur l'ensemble afin de conserver une épaisseur de couche constante. La polarisation est réalisée soit à l'air libre, soit en immersion dans un liquide inerte.

L'inconvénient de ces cellules est de ne pas permettre l'application de champs de polarisation élevés, sous peine de dégradation du film. La valeur maximum du champ pouvant être appliqué sans détérioration est de 100 à 150KV/cm. Une telle intensité ne peut être maintenue longtemps, et les durées de polarisation sont nécessairement courtes (quelques minutes).

Par contre, ces cellules présentent un intérêt certain pour l'étude simultanée des propriétés non linéaires et de l'anisotropie du polymère cristal liquide. En effet, il est possible de mesurer directement la biréfringence par microscopie optique entre polariseurs croisés, et d'évaluer ainsi l'état d'orientation du matériau (Amano *et al.*, 1990)

Avec ce type de cellules, il est possible d'effectuer des mesures de GSH en incidence normale, si l'on tient compte de quelques corrections (Meredith *et al.*, 1982). Elles donnent directement accès à la composante principale $\chi^{(2)}$ de la susceptibilité suivant le champ électrique. La différence des coefficients électro-optiques r_{33} - r_{31} peut être également déterminée à partir de la modulation de la biréfringence Δn lors de l'application d'un champ alternatif superposé au champ de polarisation, et de fréquence égale à quelques centaines de Hertz (Van der Vorst *et al.*, 1993).

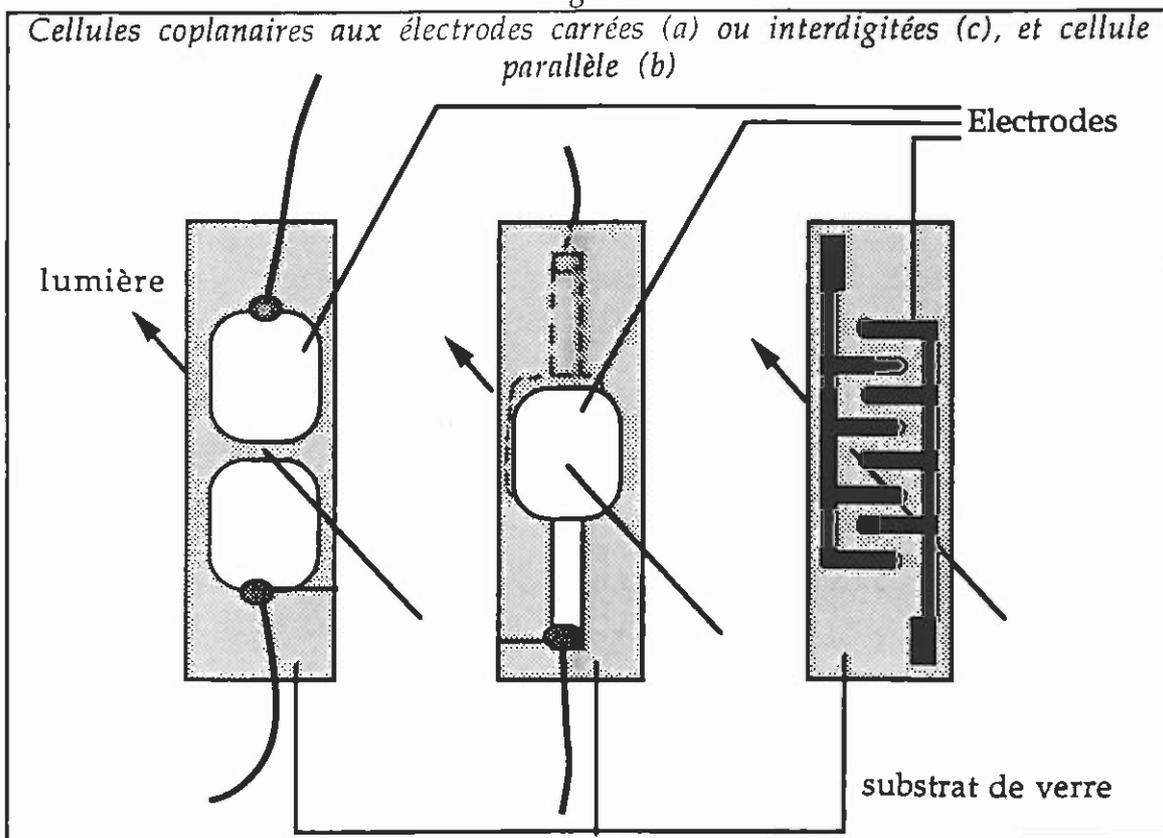
- les cellules parallèles.

Elles sont obtenues en déposant à la tournette un film d'environ 1 μ m d'épaisseur, sur un substrat conducteur : une lame de verre, de polycarbonate ou de silice recouverte d'ITO ou de tout autre dépôt métallique, en couche mince (~10nm) afin d'être semi-transparent. Une deuxième électrode du même type recouvre le film de polymère. L'utilisation de ces cellules est délicate. En effet, des phénomènes de courts circuits locaux interviennent au voisinage des impuretés, ou si l'épaisseur entre les électrodes ne demeure pas constante. Ce dernier effet est souvent

observé au dessus de la température de transition vitreuse lorsque la viscosité du polymère devient trop faible pour résister à l'attraction des électrodes. D'autre part il est nécessaire d'éliminer toute trace de solvant par un séchage poussé du polymère. Il n'en demeure pas moins que la dégradation due à la conductivité des PCLs reste fréquente (Carr *et al.*, 1992; Mc Culloch *et al.*, 1991). Le dépôt d'une couche tampon de polymère inactif peut éviter le claquage dû à l'électrostriction, mais pas celui résultant de la conduction. D'autre part, la présence de dépôts tampons ne permet d'accéder qu'à des valeurs relatives des coefficients d'ONL (Van der Vorst *et al.*, 1993). Avec ces cellules on peut réaliser des mesures de coefficient électro-optique ou des mesures de polarisation macroscopique (mesure du coefficient pyroélectrique et CST : courant stimulé thermiquement, Carr *et al.*, 1992).

- un simple dépôt à la tournette d'un film de polymère sur une plaque de verre recouverte ou non d'ITO permet d'utiliser la technique de polarisation corona selon le processus décrit au paragraphe II.2.2.4, et d'accéder à des tensions élevées tout en limitant les phénomènes de claquage. Wijekoon *et al.* (1992) donnent une estimation du champ de polarisation d'environ 4MV/cm. Avec de tels champs, on conçoit que l'orientation des mésogènes soit meilleure que dans les cellules parallèles. D'autres travaux font état de champs plus faibles ($E_p=0,125\text{MV/cm}$, Koide *et al.*, 1991).

Fig.B.1



CONDITIONS DE POLARISATION DES PCLs POUR L'ONL

Dans tous les cas, les polymères sont déposés à partir de solutions, donc dans un état isotrope qui se trouve figé si le séchage du film s'effectue en dessous de la transition vitreuse. Certains auteurs font donc subir un traitement thermique particulier aux films pour induire la transition isotrope/cristal liquide. Il ne semble pas y avoir de méthodologie particulière. Une orientation préalable de la phase cristal liquide peut être réalisée en appliquant un champ alternatif à une température peu inférieure à T_{NI} , puis figée par trempe thermique. Le champ de polarisation E_p est alors appliqué dans un deuxième temps quelques degrés en dessous de T_g (McL. Smith *et al.*, 1993). L'orientation de la mésophase est le plus souvent obtenue pendant la polarisation. Le processus peut consister à appliquer le champ de polarisation à $T > T_{NI}$, puis à diminuer la température graduellement soit jusqu'à la température ambiante (Koide *et al.*, 1991 ; Van der Vorst *et al.*, 1993), soit quelques degrés en dessous de T_g pendant un certain temps pour figer ensuite l'état d'orientation par trempe dans l'état vitreux (Ford *et al.*, 1991). L'échantillon peut être aussi refroidi continûment sous champ. Il est également possible d'effectuer la polarisation dans la phase cristal liquide, à une température supérieure (Amano *et al.*, 1990 ; Wijekoon *et al.*, 1992 ; Meredith *et al.*, 1982) ou égale à T_g (Carr *et al.*, 1992). La matrice constituée d'un polymère cristal liquide linéaire dopé étudiée par Stupp *et al.* (1992) a été orientée par application d'un champ magnétique (4,7 Tesla) dans l'état nématique. L'orientation a ensuite été figée en dessous de la température de fusion du mélange "hôte/invité" ($135^\circ\text{C} < T_f < 145^\circ\text{C}$) et la polarisation des chromophores dissous dans la matrice a été effectuée à 100°C .

DIFFUSION DE LA LUMIERE DUE AUX FLUCTUATIONS D'ORIENTATION DANS LES NEMATIQUES. EFFET D'UN CHAMP ELECTRIQUE

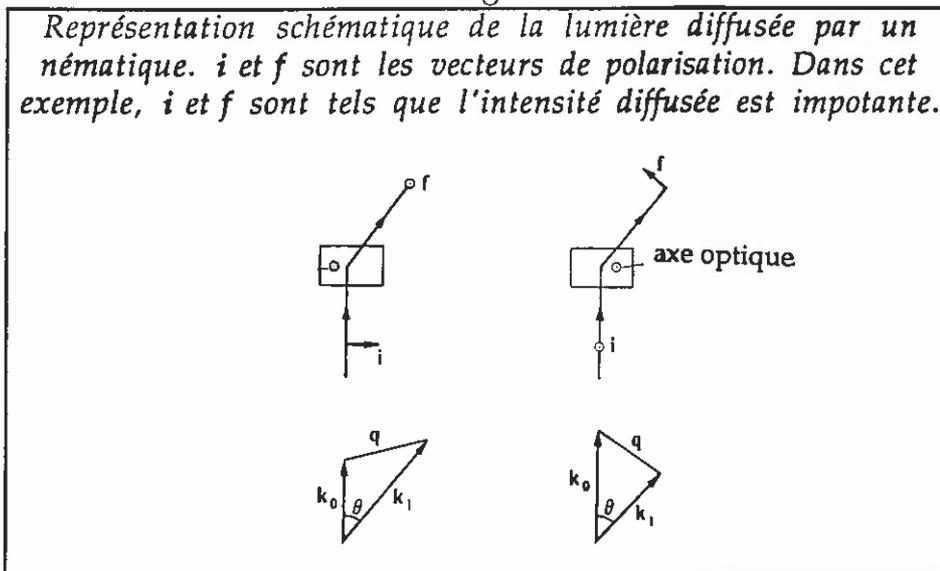
Il est connu que les phases nématiques diffusent la lumière dans le domaine de longueur d'onde du visible. Un nématique diffuse environ 10^6 fois plus la lumière qu'un liquide isotrope classique. Cette diffusion est la conséquence directe des phénomènes de fluctuations thermiques spontanées de l'orientation. Elle a été étudiée principalement par Chatelain (1948), et peut être utilisée comme moyen de détermination des constantes élastiques de Frank. Néanmoins, dans le cadre de notre travail, les applications potentielles des cristaux liquides étudiés mettent en jeu la transmission de la lumière en optique guidée. La diffusion de la lumière est alors cause de pertes optiques qui peuvent s'avérer rédhibitoires. Cependant, il ne faut pas négliger le fait que ces variations d'orientation importantes sont occasionnées lorsque le matériau ne subit pas l'effet d'un champ électrique ou magnétique. Or, ce n'est pas le cas des échantillons étudiés par la suite, puisque au contraire ceux-ci sont polarisés sous l'action d'un champ électrique intense (voir Chap. II.2.2.4). Nous allons donc expliciter à travers quelques formules simplifiées l'influence sur la diffusion d'un champ électrique appliqué parallèlement à l'axe optique du nématique.

o Fluctuations d'orientation dans un nématique homogène (de Gennes, P. G., 1968 ; 1974)

Soit q , le vecteur d'onde de diffusion pour un angle donné représenté Fig.C.1, k_0 et k_1 , les vecteurs d'onde entrant et sortant de l'échantillon, respectivement, et i et f les vecteurs spécifiant la polarisation.

Fig.C.1

Représentation schématique de la lumière diffusée par un nématique. i et f sont les vecteurs de polarisation. Dans cet exemple, i et f sont tels que l'intensité diffusée est importante.



On considère un échantillon nématique monodomaine, d'axe optique porté par z. La valeur moyenne n_0 du vecteur directeur sera donc parallèle à z. Les fluctuations de l'axe optique en un point r seront données par les composantes $n_x(r)$ et $n_y(r)$ (à ne pas confondre avec les composantes du vecteur directeur et les indices optiques qui pourraient être notés de la même manière). Au deuxième ordre en n_x et n_y , l'énergie de torsion en présence d'un champ électrique continu E_c , définie par les équations I.2-1 et I.2-8, est de la forme :

$$F = \frac{1}{2} \int \left\{ K_{11} \left(\frac{\partial n_x}{\partial x} + \frac{\partial n_y}{\partial y} \right)^2 + K_{22} \left(\frac{\partial n_x}{\partial y} - \frac{\partial n_y}{\partial x} \right)^2 + K_{33} \left[\left(\frac{\partial n_x}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial n_y}{\partial z} \right)^2 \right] + \epsilon_0 \Delta \epsilon E_c^2 (n_x^2 + n_y^2) \right\} d\mathbf{r} \quad \text{C-1}$$

Le passage aux transformées de Fourier des termes $n_x(r)$ et $n_y(r)$ suivant la définition classique :

$$n_x(\mathbf{q}) = \int n_x(\mathbf{r}) \exp(i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{C-2}$$

et le nouveau repère déterminé par les vecteurs unitaires \mathbf{e}_1 et \mathbf{e}_2 contenus dans le plan (x,y) et tels que, pour chaque q, \mathbf{e}_2 soit perpendiculaire à q et \mathbf{e}_1 perpendiculaire à \mathbf{e}_2 , permet d'écrire une formule simplifiée de F :

$$F = F_0 + \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\alpha=1,2} |n_{\alpha}(\mathbf{q})|^2 (K_{33} q_{\parallel}^2 + K_{\alpha\alpha} q_{\perp}^2 + \epsilon_0 \Delta \epsilon E_c^2) \quad \text{C-3}$$

avec V le volume de l'échantillon, $n_1(\mathbf{q})$ et $n_2(\mathbf{q})$ les composantes de $n(\mathbf{q})$ suivant \mathbf{e}_1 et \mathbf{e}_2 , $q_{\parallel} = q_z$ et $q_{\perp} = q \cdot \mathbf{e}_1$ les composantes du vecteur d'onde de diffusion parallèle et perpendiculaire à l'axe optique, respectivement. Les différents degrés de liberté étant découplés dans l'équation (C-3), le théorème de l'équipartition peut être appliqué, conduisant à l'expression de la valeur thermique moyenne de $n_1(\mathbf{q})$ et de $n_2(\mathbf{q})$:

$$\langle |n_{\alpha}(\mathbf{q})|^2 \rangle = \frac{VkT}{K_{33} q_{\parallel}^2 + K_{\alpha\alpha} q_{\perp}^2 + \epsilon_0 \Delta \epsilon E_c^2} \quad \text{C-4}$$

Dans l'hypothèse où toutes les constantes de Frank sont prises égales, la valeur thermique moyenne de $n_1(\mathbf{q})$ et de $n_2(\mathbf{q})$ est grossièrement donnée par :

$$\langle |n_{\alpha}(\mathbf{q})|^2 \rangle = \frac{VkT}{Kq^2 + \epsilon_0 \Delta \epsilon E_c^2} \quad \text{C-5}$$

o Diffusion de la lumière visible due aux fluctuations d'orientation (de Gennes, 1968, 1974). Influence d'un champ électrique

La propagation de la lumière dans un milieu diélectrique est fonction de l'état de polarisation du matériau, qui est de la forme :

$$P(r) = P_0 + \epsilon_0 \chi^{(1)}(r) E_c(r) \tag{C-6}$$

où $E_c(r) = E \cdot i \exp(ik_0 \cdot r)$ (i : vecteur unitaire spécifiant la polarisation) est le champ électromagnétique entrant. Elle sera donc sensible aux fluctuations du tenseur $\chi^{(1)}$ induites par les fluctuations d'orientation de n . Pour simplifier les calculs, on considère que les faisceaux entrant et sortant se propagent comme dans un milieu isotrope ($k = \bar{n}\omega/c$, \bar{n} étant l'indice de réfraction moyen). Les relations de Maxwell étendues à l'échelle macroscopique permettent de dériver la formule donnant le champ électromagnétique généré au point r' par un dipôle P oscillant à la fréquence angulaire ω et localisé au point r .

$$E(r') = \left(\frac{\omega^2}{c^2 R} \right) P_n(r) \exp(i k R) \tag{C-7}$$

P_n est la composante de la polarisation normale à la direction d'observation $R = r' - r$. Le champ $E_s(r')$ sortant de l'échantillon est la somme de toutes les contributions données par l'équation C-7. Si r' est suffisamment grand devant r , $1/R$ peut être sorti de l'intégrale. On peut également écrire $kR = k_1 \cdot R = k_1 \cdot (r' - r)$ où k_1 est le vecteur d'onde dans la direction du faisceau sortant. La projection de $E_s(r')$ sur la direction de polarisation f (f normal à k_1) considérée en sortie est alors donnée par :

$$f \cdot E_s(r') = \alpha \frac{E}{R} \exp(i k_1 r') \tag{C-8}$$

où α est l'amplitude de diffusion. L'expression de la transformée de Fourier $\chi^{(1)}(q)$, avec q le vecteur de diffusion $q = k_0 - k$, permet de donner une forme simple de α :

$$\alpha = \frac{\omega^2}{c^2} i \cdot \chi^{(1)}(q) \cdot f \tag{C-9}$$

La section efficace différentielle par unité d'angle solide du faisceau sortant autour de la direction k_1 est $\sigma = \langle i \alpha^2 \rangle$ (moyenne thermique). Considérons maintenant les fluctuations thermiques du directeur n intervenant dans le terme $\chi^{(1)}(q)$. En posant $n = n_0 + dn$ et $dn = n_1(q) e_1 + n_2(q) e_2$ avec les vecteurs e_1 et e_2 définis précédemment, σ peut s'écrire :

$$\sigma = \left(\Delta\chi^{(1)} \frac{\omega^2}{c^2} \right)^2 \sum_{\alpha=1,2} \langle |n_{\alpha(q)}|^2 \rangle (i_{\alpha} f_z + i_{\alpha} f_{\alpha})^2 \quad \text{C-10}$$

où $i_{\alpha} = \mathbf{e}_{\alpha} \cdot \mathbf{i}$, etc ... En remplaçant la moyenne thermique des fluctuations de \mathbf{n} par sa valeur (équation C-4), on peut expliciter σ . Dans l'hypothèse simplifiée de l'équation C-5, on obtient :

$$\sigma \sim \left(\Delta\chi^{(1)} \frac{\omega^2}{c^2} \right)^2 \frac{V k T}{Kq^2 + \epsilon_0 \Delta\epsilon E_c^2} \quad \text{C-11}$$

Il apparaît donc clairement que la diffusion de la lumière résultant des fluctuations de \mathbf{n} diminue lorsqu'un champ électrique intense est appliqué. Pour pouvoir évaluer cet effet, comparons la section efficace σ obtenue précédemment pour un nématique sous champ et celle d'un liquide isotrope (De Gennes, 1974) découlant uniquement des fluctuations dues à des variations locales de densité et de température et donnée par la relation :

$$\sigma_{\text{iso}} = \left(\Delta\chi'_{\text{iso}} \frac{\omega^2}{c^2} \right)^2 \frac{V k T (f.i)^2}{W} \quad \text{C-12}$$

où $1/W$ est la compressibilité isotherme et $\chi^{(1)}_{\text{iso}} = \overline{\chi^{(1)}_{\text{iso}}} + \chi'^{(1)}_{\text{iso}} \theta(\mathbf{r})$ avec $\theta(\mathbf{r})$ la dilatation locale. Les équations C-11 et C-12 conduisent au rapport :

$$\frac{\sigma}{\sigma_{\text{iso}}} \sim \left(\frac{\Delta\chi^{(1)}}{\Delta\chi'_{\text{iso}} \chi^{(1)}_{\text{iso}}} \right)^2 \frac{W}{Kq^2 + \epsilon_0 \Delta\epsilon E_c^2} \quad \text{C-13}$$

De Gennes propose les approximations suivantes : $\Delta\chi^{(1)}/\chi'^{(1)}_{\text{iso}} \sim 1$, $K \sim U/a$ ($\sim 10^{-12}$ SI) et $W \sim U/a^3$, où U est une énergie de liaison classique, a est de l'ordre de grandeur de la dimension d'une molécule ($\sim 10^{-9}$ m) et $2\pi/q$ est comparable à une longueur d'onde optique ($q \sim 10^6 \text{ m}^{-1}$), voire supérieur pour la diffusion aux petits angles. En l'absence de champ électrique, $\sigma/\sigma_{\text{iso}} \sim 1/(qa)^2$, et une phase nématique est 10^6 fois plus diffusante qu'une phase isotrope. En présence d'un champ électrique intense, on trouve en prenant $\Delta\epsilon \approx 5$ pour les dérivés cyanobiphényles :

$$\frac{\sigma}{\sigma_{\text{iso}}} \approx \frac{10^6}{1 + 44 E_c^2 10^{-12}} \approx \frac{10^{18}}{44 E_c^2} \quad \text{C-14}$$

Le rapport $\sigma/\sigma_{\text{iso}}$ évolue comme l'inverse du carré de E_c . Le champ à appliquer pour que la diffusion d'une phase nématique devienne équivalente à celle d'un liquide isotrope est d'environ 1 à 2MV/cm. Sachant que l'ordre de grandeur des champs de polarisation avec la méthode corona est le MV/cm, on peut considérer que les pertes optiques par diffusion liées au caractère nématique, sont fortement amoindries, voire supprimées. Il est sûr que les approximations conduisant à ce résultat sont assez grossières, et appellent à une confirmation expérimentale. Soulignons également que le champ à appliquer est inversement proportionnel à $(\Delta\epsilon)^{1/2}$, et que le groupement terminal doit être par conséquent le plus fort possible.

Formules

o FONCTIONS DE LANGEVIN

$$\mathcal{L}_n(u) = \frac{\int_0^\pi \cos^n(\theta) \exp(u \cos\theta) \sin\theta \, d\theta}{\int_0^\pi \exp(u \cos\theta) \sin\theta \, d\theta} \quad \text{D-1}$$

$$u \leq 1$$

$$\mathcal{L}_1(u) = \coth u - \frac{1}{u} \approx \frac{u}{3}$$

$$\mathcal{L}_2(u) = \left(1 + \frac{2}{u^2}\right) - \frac{2}{u} \coth u \approx \frac{1}{3} \left(1 + \frac{2u^2}{15}\right)$$

$$\mathcal{L}_3(u) = \left(1 + \frac{6}{u^2}\right) \coth u - \frac{3}{u} \left(1 + \frac{2}{u^2}\right) \approx \frac{u}{5}$$

o CALCUL DU MOMENT DIPOLAIRE

Méthode d'extrapolation à dilution infinie

Après avoir dérivé les équations II.1-6 et II.1-7 par rapport à la fraction en poids w , les équations résultantes, suivant le formalisme choisi, pour exprimer le champ local sont les suivantes :

Formulation d'Onsager

$$\frac{v_0}{4\pi} \left[\frac{\partial n^2}{\partial w} \right]_0 - \frac{n_0^2 - 1}{4\pi} \frac{v_0}{3n_0^2} \left[\frac{\partial n^2}{\partial w} \right]_0 + (n_0^2 - 1) \frac{v_0}{4\pi} = \frac{N_A}{M_1} \alpha_1^0 \frac{n_0^2 (n_1^2 + 2)}{2n_0^2 + n_1^2} \quad \text{D-2}$$

$$\begin{aligned} & \frac{v_0}{4\pi} \left[\frac{\partial \epsilon}{\partial w} \right]_0 + (\epsilon_0 - 1) \frac{v_0}{4\pi} - \left(\frac{n_0^2 - 1}{4\pi} \left(\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{2}{2\epsilon_0 + n_0^2} \right) \left[\frac{\partial \epsilon}{\partial w} \right]_0 + \frac{\epsilon_0 - n_0^2}{4\pi} v_0 \left(\frac{1}{\epsilon_0} + \frac{2}{2\epsilon_0 + 1} - \frac{4}{2\epsilon_0 + n_0^2} \right) \left[\frac{\partial \epsilon}{\partial w} \right]_0 \right) \\ & = \frac{N_A}{M_1} \left\{ \alpha_1 \frac{\epsilon_0 (n_1^2 + 2)}{2\epsilon_0 + n_1^2} + \frac{\mu_1^2}{3kT} \left(\frac{\epsilon_0 (2\epsilon_0 + 1) (n_1^2 + 2)^2}{3 (2\epsilon_0 + n_1^2)^2} \right) \right\} \end{aligned} \quad D-3$$

Formulation de Debye

$$\frac{4\pi N_A}{3} \alpha_i^0 = 3 v_0 M_1 \left[\frac{\partial n^2}{\partial w} \right]_0 \frac{1}{n_0^2 + 2} + M_1 v_0 \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 - 2} \quad D-4$$

$$\frac{4\pi N_A}{3} \left(\alpha_i^0 + \frac{\mu_1^2}{3kT} \right) = 3 v_0 M_1 \left[\frac{\partial \epsilon}{\partial w} \right]_0 \frac{1}{(\epsilon_0 + 2)^2} + M_1 v_0 \frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 - 2} \quad D-5$$

o MODELES A DEUX NIVEAUX

Les termes F_1 et F_2 intervenant dans l'expression donnant la dispersion de $\gamma(-2\omega ; \omega, \omega, 0)$ (équation II.1-18) sont les suivants (Orr *et al.*, 1971) :

$$\begin{aligned} F_1(\omega, \omega_0, \Delta) = & \frac{1}{(\Omega_0 - 2\omega)^2 (\Omega_0 - \omega)} + \frac{1}{(\Omega_0 - 2\omega)(\Omega_0 - \omega)^2} + \frac{1}{(\Omega_0 - 2\omega)(\Omega_0 - \omega)\Omega_0} + \\ & \frac{1}{(\Omega_0 - 2\omega)(\Omega_0 - \omega)\Omega_0^*} + \frac{1}{(\Omega_0^* + 2\omega)(\Omega_0^* + \omega)\Omega_0} + \frac{1}{(\Omega_0^* + \omega)(\Omega_0^* - \omega)\Omega_0^*} + \\ & \frac{1}{(\Omega_0^* + \omega)(\Omega_0 - \omega)^2} + \frac{1}{(\Omega_0^* + \omega)^2 (\Omega_0 - \omega)} + \frac{1}{(\Omega_0^* + \omega)^2 (\Omega_0^* + 2\omega)} + \\ & \frac{1}{(\Omega_0^* + \omega)(\Omega_0 - \omega)\Omega_0} + \frac{1}{(\Omega_0^* + \omega)(\Omega_0^* + 2\omega)^2} + \frac{1}{(\Omega_0^* + \omega)(\Omega_0^* + 2\omega)\Omega_0^*} \end{aligned} \quad D-6$$

$$\begin{aligned}
 F_2(\omega, \omega_0, \Delta) = & \frac{1}{(\Omega_0 - 2\omega)(\Omega_0 - \omega)\Omega_0} + \frac{1}{(\Omega_0 - \omega)(\Omega_0^* + \omega)\Omega_0} + \frac{1}{(\Omega_0^* + 2\omega)(\Omega_0^* + \omega)\Omega_0^*} + \\
 & \frac{1}{(\Omega_0 - \omega)(\Omega_0^* + \omega)\Omega_0^*} + \frac{1}{(\Omega_0 - 2\omega)^2(\Omega_0 - 2\omega)} + \frac{1}{(\Omega_0 - \omega)^2\Omega_0^*} + \\
 & \frac{1}{(\Omega_0^* + 2\omega)(\Omega_0^* + \omega)^2} + \frac{1}{(\Omega_0^* + \omega)^2\Omega_0} + \frac{1}{(\Omega_0 - 2\omega)(\Omega_0 - \omega)\Omega_0} + \\
 & \frac{1}{(\Omega_0^* + \omega)(\Omega_0 - \omega)\Omega_0} + \frac{1}{(\Omega_0^* + \omega)(\Omega_0 - \omega)^2\Omega_0^*} + \frac{1}{(\Omega_0^* + \omega)(\Omega_0^* + 2\omega)\Omega_0^*}
 \end{aligned} \quad \text{D-7}$$

où $\Omega_0 = \omega_0 + i\Delta$ et $\Omega_0^* = \omega_0 - i\Delta$.

De même, les termes introduits dans l'expression de la dispersion de $\gamma(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ (équation II.1-19) sont (Orr *et al.*, 1971) :

$$\begin{aligned}
 G_1(\omega, \omega_0, \Delta) = & \frac{1}{(\Omega_0 - 3\omega)(\Omega_0 - 2\omega)(\Omega_0 - \omega)} + \frac{1}{(\Omega_0 - 2\omega)(\Omega_0^* + \omega)(\Omega_0 - \omega)} + \\
 & \frac{1}{(\Omega_0^* + 2\omega)(\Omega_0^* + \omega)(\Omega_0 - \omega)} + \frac{1}{(\Omega_0^* + \omega)(\Omega_0^* + 2\omega)(\Omega_0^* + 3\omega)}
 \end{aligned} \quad \text{D-8}$$

$$\begin{aligned}
 G_2(\omega, \omega_0, \Delta) = & \frac{1}{(\Omega_0 - 3\omega)(\Omega_0 - \omega)^2} + \frac{1}{(\Omega_0^* + \omega)(\Omega_0^* - \omega)^2} + \\
 & \frac{1}{(\Omega_0^* + 3\omega)(\Omega_0^* + \omega)^2} + \frac{1}{(\Omega_0^* + \omega)^2(\Omega_0 - \omega)}
 \end{aligned} \quad \text{D-9}$$

o GTH ET GSHICE EN SOLUTION

On prendra dans les équations qui suivront $i=2$ pour les mesures de GSHICE et $i=3$ pour les mesures de GTH. Les termes intervenant dans les équations décrivant l'intensité normalisée de troisième harmonique, l'intensité de second harmonique induit par champ électrique et l'intensité normalisée de second harmonique induit par champ électrique, en fonction de la fraction en poids w (équations II.1-26, II.1-28 et I.1-29) sont les suivants :

$$\delta_{i\omega} = e^{(i\omega k_{i\omega} l(x)/c)} \quad \text{D-10}$$

$k_{i\omega}$ est la partie imaginaire de l'indice de réfraction à $i\omega$, et $l(x)$ est donné par l'expression suivante, avec θ l'angle du dièdre formé par la cellule et l_0 l'épaisseur à l'origine :

$$l(x) = 2x \tan \theta/2 + l_0$$

$$A = t_{3\omega}^{sl} t_{3\omega}^{ls} - \delta_{3\omega} \delta' \exp[i\Delta\phi] (t_{\omega}^{sl} t_{\omega}^{ls})^3 \quad \text{D-11}$$

avec

$$\delta' = e^{(3\omega k_{\omega} l(x)/c)}$$

$$t_{i\omega}^{jk} = (2n_{i\omega}^j) / (n_{i\omega}^j + n_{i\omega}^k)$$

avec j et k pouvant s'écrire o pour l'air, s pour la silice et l pour le liquide.

$$B(\omega) = (1 - w) \frac{\rho(\omega)f(\omega)N_A}{\chi_s^{(3)}} \frac{\Delta\epsilon_s}{\Delta\epsilon_l} (\delta_{i\omega} \delta' \exp[i\Delta\phi] - 1) C_{GTH(GSHICE)} \quad \text{D-12}$$

où $f(\omega)$ et $\rho(\omega)$ sont le facteur de champ local et la densité de la solution dépendants de la fraction en poids, et C est donné pour les mesures GTH par :

$$C_{GTH} = (t_{\omega}^{sl})^3 t_{\omega}^{ls}$$

et pour les mesures GSHICE par :

$$C_{GSHICE} = T_2 / T_1$$

avec

$$T_1 = (n_{\omega}^s + n_{2\omega}^s) / (n_{2\omega}^s + n_{2\omega}^l) \quad \text{D-13}$$

$$T_2 = (n_{2\omega}^s + n_{\omega}^l) / (n_{2\omega}^s + n_{2\omega}^l) \quad \text{D-14}$$

$$T_s = (n_{2\omega}^l + n_{\omega}^s) / (n_{2\omega}^l + n_{2\omega}^s) \quad \text{D-15}$$

$$T_l = (n_{\omega}^l + n_{2\omega}^l) / (n_{2\omega}^l + n_{2\omega}^s) \quad \text{D-16}$$

On donne également pour les mesures de GSHICE :

$$r(\omega) = \Gamma / \chi_s^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0) \quad \text{D-17}$$

$$V = \delta_{2\omega} (t_{\omega}^{sl} t_{\omega}^{ls}) T_s T_l t_{2\omega}^{ls} \quad \text{D-18}$$

$$W = \delta_{2\omega} T_l / \{T_2 t_{2\omega}^{ls}\} \quad \text{D-19}$$

RESUME

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse a trait à la réponse en Optique Non-Linéaire (ONL) de films minces organiques. Dans ce domaine, la plupart des études ont concerné des polymères renfermant des molécules organiques efficaces en ONL, orientées sous un champ électrique continu. L'originalité de l'étude effectuée au cours de ma thèse a consisté à utiliser des polymères du même type, mais possédant un caractère cristal liquide. Mon travail a porté sur deux couples de polymères : (A, B) et (C, D), constitués chacun d'un polymère cristal liquide et d'un polymère isotrope de structure chimique comparable. Les polymères A et B sont des copolyéthers caractérisés par un pourcentage différent de chaînes pendantes actives (motif oxy-4-4'-cyanobiphényle OCB) ; les polymères C et D sont un polyacrylate et un polyméthacrylate porteurs du même chromophore.

Les paramètres microscopiques et macroscopiques des systèmes ont été déterminés de manière rigoureuse, afin de comparer les résultats expérimentaux à ceux prédits par les modèles théoriques. Une transition de phase isotrope/nématique a été mise en évidence pour les polymères B et D en cours de polarisation. Les polymères cristaux liquides A et C se sont révélés particulièrement efficaces par rapport aux matériaux conventionnels (19pm/V à 1,06µm après relaxation pour le polymère C). Les résultats obtenus sont en bon accord avec les prédictions théoriques. L'augmentation du coefficient non-linéaire par le caractère cristal liquide a pu être estimée à un facteur de trois au minimum, lorsqu'il n'y a pas formation de dimères.

Mots clés :

Polymères cristaux liquides
Oxy-4-4'-cyanobiphényle OCB
Ordre cristal liquide
Polarisation sous champ continu
Optique non-linéaire
Génération de second harmonique
Coefficient piézoélectrique
Modèles théoriques