

République Algérienne démocratique et populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifiques

Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen –

Faculté des sciences

Mémoire

Présenté par



✍ Mme: TLEMÇANI Samira

Pour obtenir le diplôme de

MAGISTER

En physique des polymères

Sur le thème

REPONSE DYNAMIQUE DES MELANGES

POLYMERE/CRISTAUX LIQUIDES

Soutenue en Décembre 2010 devant la commission d'examen

| | | |
|-------------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| <i>Mr Toufik BOUCHAOUR</i> | <i>Pr. UABB, Tlemcen</i> | <i>Président</i> |
| <i>Mr Abdelkader BERRAYAH</i> | <i>M.C.A. UABB, Tlemcen</i> | <i>Examineur</i> |
| <i>Mr Abdelhak BOUSSAID</i> | <i>M.C.A. UABB, Tlemcen</i> | <i>Examineur</i> |
| <i>Mr Lahcène MECHERNENE</i> | <i>Pr. UABB, Tlemcen</i> | <i>directeur de thèse</i> |

Année Universitaire : 2010/2011

REMERCIEMENTS

*Je tiens à remercier Monsieur **Lahcène MECHERNE**, Professeur à l'université Abou bekr belkaid, mon directeur de thèse. Qu'il trouve en ces mots, toute ma gratitude pour ses précieux conseils et son support constant pendant la durée de mes travaux de recherche et lors de la rédaction de ce mémoire en physique des polymères. J'ai eu à apprendre avec lui, beaucoup de choses dans le domaine des PDL. J'ai appris avec lui la passion pour la recherche, la discipline dans le travail et la logique dans les idées.*

*J'aimerais remercier aussi, Monsieur le professeur **Toufik BOUCHAOUR**, pour avoir accepté la présidence du jury.*

*J'exprime toute ma gratitude à Monsieur **Abdelkader BERRAYAH**, maitre de conférences à l'université de Tlemcen, pour avoir bien voulu juger ce travail.*

*Je suis très reconnaissante envers Monsieur **Abdelhak BOUSSAID** maitre de conférences à l'université de Tlemcen, qui m'a fait l'honneur de participer au jury.*

Afin de n'oublier personne, mes vifs remerciements s'adressent à tous ceux qui m'ont aidé pour réaliser ce modeste manuscrit.

À ma chère mère pour son encouragement et son dévouement

À mon mari pour son support constant

À mes frères et mes sœurs

À tous mes collègues

À tous (tes) ceux (celles) qui me sont chers (es)

SAMIRA

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE

1

Chapitre 1 : Concepts généraux sur les cristaux liquide et matériaux PDLC

| | |
|--|-----------|
| <i>I- Description des cristaux liquides.....</i> | <i>5</i> |
| <i>I-1-Introduction.....</i> | <i>5</i> |
| <i>I-2- Structure.....</i> | <i>7</i> |
| <i>I- 2-1-la phase nématique</i> | <i>8</i> |
| <i>I-2-2-la phase cholestrique</i> | <i>9</i> |
| <i>I-2-3-la phase smectique.....</i> | <i>10</i> |
| <i>I-3- Types de cristaux liquides.....</i> | <i>12</i> |
| <i>I-4- Propriétés optique</i> | <i>13</i> |
| <i>I-5- Application des cristaux liquides.....</i> | <i>14</i> |
| <i>II- Présentation des matériaux PDLC.....</i> | <i>16</i> |
| <i>II-1- Définition.....</i> | <i>16</i> |
| <i>II-2- Méthodes d'élaborations.....</i> | <i>17</i> |
| <i>II-3- Caractéristique électro-optique.....</i> | <i>19</i> |
| <i>II-4- Fonctionnement d'un film PDLC.....</i> | <i>20</i> |
| <i>II-5- Application des matériaux PDLC.....</i> | <i>22</i> |

Chapitre II –Modèle de la réponse optique d'un système PDLC

| | |
|--|-----------|
| <i>I- Introduction.....</i> | <i>24</i> |
| <i>II- Modèle de la réponse optique.....</i> | <i>25</i> |

| | |
|---|-----------|
| <i>II-1- Paramètres d'ordre.....</i> | 25 |
| <i>II-2- Energie de champ appliqué.....</i> | 28 |
| <i>II-3- Effet de la forme de la cavité</i> | 31 |
| <i>III- L'équation dynamique</i> | 36 |
| <i>IV-Expressions théorique de l'intensité de lumière transmise par un système nématique.....</i> | 43 |
| <i>IV-1- Introduction.....</i> | 43 |
| <i>IV-2- Diffusion de lumière et section de diffusion efficace</i> | 45 |
| <i>IV-3- Régime de diffusion de Rayleigh-Gans</i> | 46 |
| <i>IV-4- Régime de diffraction anormale (ADA).....</i> | 49 |

Chapitre III : Application du modèle à l'étude de la transmission des films PDLC

| | |
|--|-----------|
| <i>I- Introduction</i> | 53 |
| <i>II- Matériaux PDLC utilisés dans l'étude théorique et expérimentale</i> | 54 |
| <i>II-1- Constituants de mélange.....</i> | 54 |
| <i>II-1-1-Le cristal liquide(E7)</i> | 54 |
| <i>II-1-2-Le monomère</i> | 55 |
| <i>II-1-3-Le photo amorceur.....</i> | 56 |
| <i>II-2-Méthodes d'élaboration.....</i> | 56 |
| <i>II-2-1- Echantillons élaboré sous bombardement électronique (EB)</i> | 56 |
| <i>II-2-2- Echantillons élaboré sous rayonnement UV</i> | 56 |
| <i>III- Résultats et discussion.....</i> | 57 |
| <i>III-1- Indice de réfraction de la matrice de polymère.....</i> | 57 |
| <i>III-2-Comportement électro-optique.....</i> | 58 |
| <i>IV- Résultats théoriques.....</i> | 61 |
| <i>III-1- Introduction.....</i> | 61 |
| <i>III-2- Effet de la taille des gouttelettes.....</i> | 62 |

| | |
|--|-----------|
| <i>III-3-Effet de l'épaisseur du film.....</i> | 65 |
| <i>III-4- Effet de la constant élastique.....</i> | 67 |
| <i>III-5- Effet de la viscosité.....</i> | 68 |
| <i>V- Comparaison des résultats électro-optique avec la théorie.....</i> | 70 |

CONCLUSION GENERALE

77

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION GENERALE

Ce travail qui porte sur « Réponse dynamique des mélanges polymères/cristaux liquides » poursuit et complète les études déjà entreprises concernant la caractérisation des mélanges polymères/cristaux liquides en apportant une contribution sur la modélisation de la réponse électro-optique de ces matériaux.

Nous nous intéressons particulièrement aux matériaux plus connus sous la nomenclature anglaise de Polymer Dispersed Liquid Crystal [1] en abrégé **PDLC**. Ce sont des matériaux solides plus ou moins flexibles, élaborés par des procédés de séparation de phase, qui se présentent sous la forme de films minces constitués d'une dispersion de domaines micrométriques remplis de molécules de cristal liquide nématique [2], appelées gouttelettes, dans une matrice polymère. Ces matériaux présentent une importance considérable venant des divers problèmes fondamentaux qu'ils soulèvent ainsi que des applications électrooptiques nombreuses auxquelles ils donnent lieu.

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

Dans un premier temps, une étude bibliographique est menée. Le premier chapitre concerne les définitions de base sur les cristaux liquides ainsi que les différentes structures qu'ils peuvent présenter [3-4]. Les matériaux PDLC sont définis et décrits de façon détaillée et l'accent est mis sur leurs préparations ainsi que leurs principales fonctionnalités électro-optiques.

Le deuxième chapitre sera consacré à une description détaillée du modèle théorique basé sur l'anisotropie de forme des gouttelettes, qui décrit la réponse électro-optique des films PDLC. On montre que ce modèle, qui fait introduire une hiérarchie de paramètres d'ordre, explique convenablement le phénomène physique de réponse optique. Ce modèle consiste à

résoudre l'équation dynamique, créé par une gouttelette nématique. On obtient ainsi le comportement théorique de la variation du paramètre d'ordre global du film en fonction du temps. L'expression théorique de l'intensité transmise, par ces films PDLC, dépendra de la section efficace de diffusion totale de ces matériaux. On établira les équations de cette section de diffusion totale dans deux approximations théoriques : Approche de la diffraction anormale [5] (ADA), valide pour des gouttelettes de dimensions grandes devant la longueur d'onde de la lumière, et approche de Rayleigh Gans [6-7-8] (RGA), valable pour des tailles de dimensions plus petites que cette dernière, sont utilisées dans ce modèle.

Dans le troisième et dernier chapitre, on considère l'application du modèle à l'étude de la réponse électro-optique d'un film PDLC. Des courbes théoriques traduisant les variations de la transmission, calculée dans les deux approximations, en fonction du temps sont présentées. et qui montre aussi l'importance et l'influence de certains paramètres cruciaux de ces systèmes, comme la taille des gouttelettes, l'épaisseur du film, les indices de réfraction et le constant élastique, sur la réponse électro-optique. Les calculs obtenus par le modèle, dans les différentes approximations, seront ensuite confrontés aux valeurs expérimentales des réponses électro-optiques obtenues par des échantillons élaborés sous bombardement électronique et en présence d'un rayonnement Ultra Violet [9]. On déterminera à la fin, pour chaque type d'échantillons (EB ou UV), et pour chaque approximation utilisée, les conditions pour lesquelles il y a accord entre le modèle et l'expérience.

Concepts généraux sur les cristaux liquides et matériaux PDLC

I. Description des cristaux liquides

I.1. Introduction

L'étude des cristaux liquides a débuté il y a un peu plus d'un siècle, en 1888 lorsqu'un botaniste autrichien nommé Friedrich Réinitier en fit la découverte. Comme c'est très souvent le cas, celle-ci fût faite tout à fait par hasard...Réinitier étudiait le rôle du cholestérol dans les plantes et c'est en observant le comportement sous l'effet de la température d'une substance organique, le benzoate de cholestéryle, qu'il observa deux points de fusion. En fait, il constata qu'en chauffant son échantillon solide (phase solide), ce dernier se changeait tout d'abord en un liquide trouble (phase cristal liquide), puis s'il continuait d'élever la température le liquide trouble devenait transparent (phase liquide). En même temps qu'il fit cette découverte, un physicien allemand nommé Otto Lehmann [10-12] étudiait le comportement de substances lors de leur cristallisation. Ce dernier fut un des premiers scientifiques à utiliser un microscope polarisant muni d'une platine chauffante. Réinitier fit part de sa découverte à Lehmann, sachant qu'elle l'intéressait beaucoup, et ce dernier fut donc un des premiers scientifiques à étudier ce qu'il appela lui-même les « cristaux liquides ».

Les cristaux liquides sont des matériaux qui présentent des propriétés physiques intermédiaires entre les phases solides et liquides. Le premier cristal liquide réellement stable ne fut synthétisé que vers 1973. Depuis de multiples applications utilisant les cristaux liquides se sont développés (affichage, imagerie, télécommunications, médecine, industrie...).

La physique de base nous enseigne que la matière ne peut se présenter que sous trois états : solide, liquide ou gazeux. Cette classification est en fait incomplète car de nombreuses substances organiques ne présentent pas un changement d'état (ou transition de phase) unique entre le cristal et le liquide, mais plutôt une série de transitions faisant apparaître des états, dont les propriétés physiques sont intermédiaires entre le cristal et le liquide. Ces états baptisés cristaux liquides par Lehmann sont dits aussi mésomorphes (du grec : de forme intermédiaire) ou mésophases.

I.2. Structure

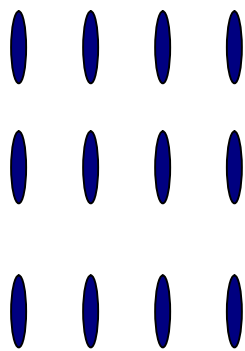
Les cristaux liquides sont des molécules de grand axe moléculaire de type cyanobiphenyle, fortement polarisées, et qui présentent en fonction de la température des états physiques intermédiaires entre l'état cristallin et l'état liquide, appelés mésophases [11]. Un cristal est caractérisé par un ordre

tridimensionnel d'orientation et de position alors qu'il y a à la fois désordre d'orientation et de position dans un liquide.

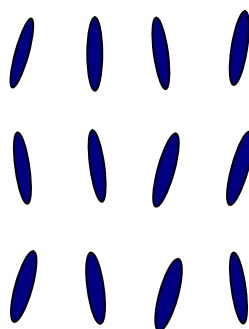
Ainsi une phase cristal-liquide, appelée phase mésomorphe ou mésophase, est caractérisée par un certain ordre d'orientation des molécules et un désordre de position au moins partiel (*figure 1*).

Par conséquent :

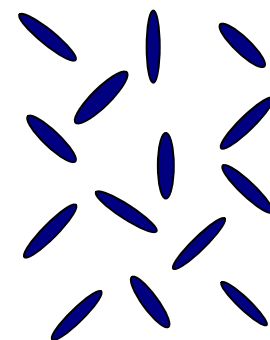
- ✓ Comme dans les solides, les molécules de cristal liquide peuvent s'organiser en domaines monocristallins.
- ✓ Comme dans les liquides, les molécules de cristal liquide peuvent glisser les unes contre les autres jusqu'à prendre la forme du récipient qui les renferme.



Etat solide



Etat cristal liquide



Etat liquide

Figure 1 : l'alignement moyen des molécules dans les états: solide, liquide et cristal liquide.

Les cristaux liquides se classent en trois principaux groupes : Smectiques, nématique et cholestérique [13-14].

I.2.1. La phase nématique

Une phase nématique est une phase dans laquelle les molécules ne présentent pas d'ordre positionnel, c'est-à-dire que leurs centres de gravité sont placés de manière aléatoire dans l'espace, et qu'elles peuvent "couler" librement les unes sur les autres comme dans une phase liquide. Les molécules présentent par contre, en moyenne, un ordre d'orientation de leur grand axe. La direction moyenne locale des axes moléculaires est alors repérée par un vecteur unitaire \vec{n} . En représentant schématiquement les molécules nématogènes (c'est-à-dire pouvant donner une phase nématique) par des formes elliptiques allongées, une "image microscopique" d'une phase nématique parallèle donnerait le schéma de la **figure 2**. Cette phase est la plus connue, la plus simple et aussi celle que l'on retrouve le plus souvent dans les cristaux liquides.



Figure 2 : structure de la Phase nématique : Dans un domaine, les molécules sont orientées suivant une direction privilégiée \vec{n} mais l'ordre de positionnement des molécules est similaire à celui existant dans un liquide normal.

I.2.2. La phase cholestérique

Les cristaux liquides cholestériques sont aussi appelés « nématiques chiraux » étant donné qu'ils sont composés de molécules nématiques ayant la particularité de posséder un centre chiral. Ce centre chiral produit des forces intermoléculaires qui alignent les molécules avec un léger angle entre elles. Ceci mène à la création d'une structure hélicoïdale : l'axe directeur tourne progressivement le long d'un axe perpendiculaire que l'on appelle l'axe hélicoïdal.

Par conséquent en présence de cette chiralité, un ordre nématique acquiert une torsion spontanée de pas p et d'axe perpendiculaire au directeur. C'est cet ordre nématique chiral qui forme cette phase cholestérique (du nom des esters de cholestérol, naturellement chiraux où il fut observé pour la première fois). *figure 3*.

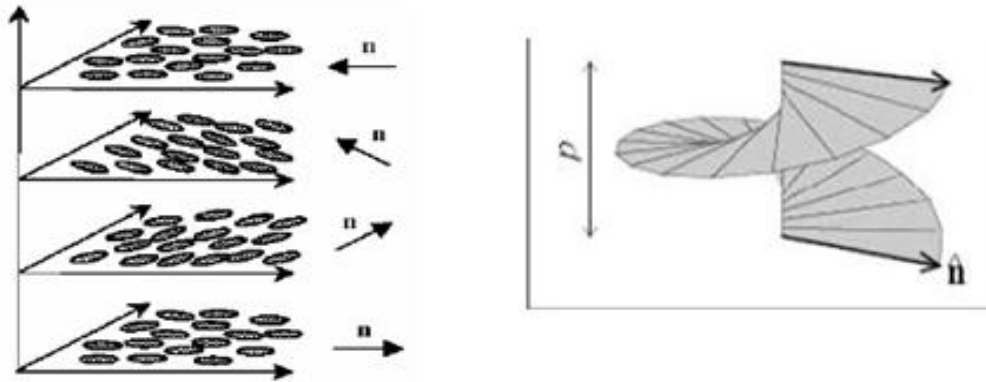


Figure 3: a) structure d'une phase cholestérique b) orientation du directeur dans une phase cholestérique en fonction du bas de l'hélice.

Le pas d'une structure cholestérique est typiquement de l'ordre du micromètre, ce qui confère à la structure cholestérique des propriétés optiques remarquables.

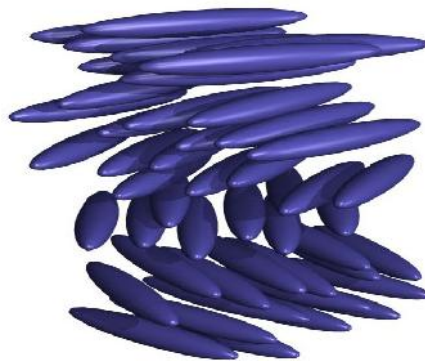


Figure 3: c) Positionnement et orientation des molécules dans la phase cholestérique.

I.2.3. La phase smectique

La phase smectique est semblable à la phase nématique en ce sens que dans les deux cas les molécules sont alignées suivant un même axe directionnel. Par contre, dans la phase smectique, il y a un certain niveau d'ordre translationnel qui est absent de la phase nématique. Les molécules tendent à former des plans ou des couches, ce qui crée un ordre positionnel (ou translationnel).

Dans les smectiques, les molécules sont davantage ordonnées : leurs centres de gravité sont dans des plans parallèles les uns aux autres.

Il existe une douzaine de variétés de cette phase smectique. Sans toutes les mentionner et les décrire, disons que les trois plus fréquentes sont:

- ✓ La phase "*smectique-A*" où le directeur est perpendiculaire au plan smectique et il n'y a aucun ordre positionnel particulier dans la couche (voir figure 4 (a)).

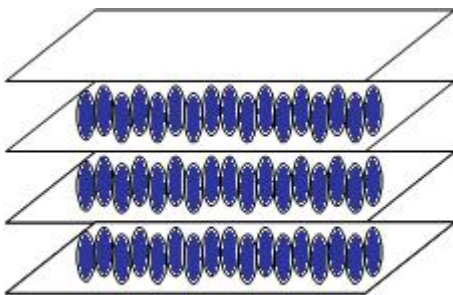


Figure 4: a) structure de la phase smectique A

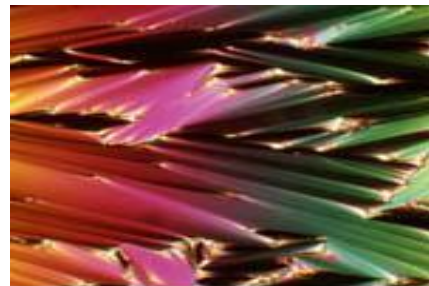


Photo courtesy of
Dr. Mary Neubert LCI-KSU

b) Photo de la phase smectique A par microscope polarisant

- ✓ La phase "*smectique-B*" où le directeur est aussi perpendiculaire au plan smectique, mais les molécules dans ce cas sont arrangées dans un réseau d'hexagones dans chaque couche (voir figure 5).

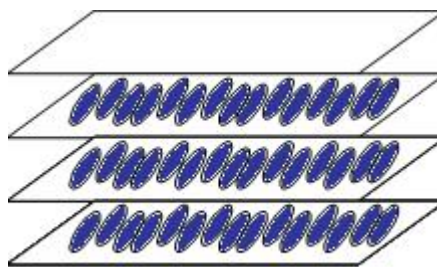


Figure 5 : Structure de la phase smectique B

- ✓ Dans la phase " *smectique-C* ", les molécules sont arrangées comme dans une mésophase smectique-A, mais le directeur est incliné d'un angle constant par rapport au plan smectique (*figure 6.a*).

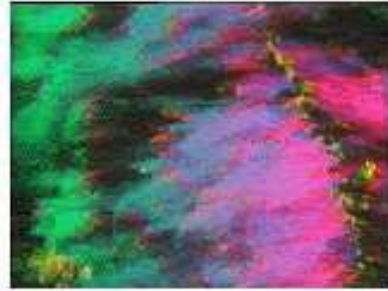
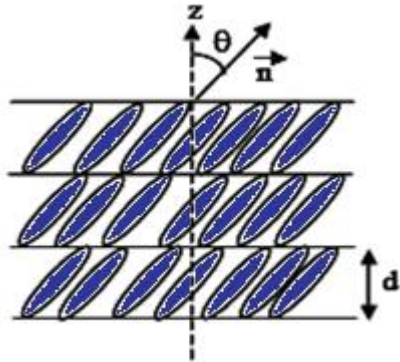


Photo courtesy Dr. Mary Neubert LCI-KSU

Figure 6 : a) structure de la phase smectique C

*b) Photo de la phase smectique C
(extraite à partir du microscope de polarisation).*



Figure 6 : c) Positionnement et orientation des molécules dans la phase smectique. À gauche, un smectique A et à droite un smectique C.

Les trois phases qui viennent d'être exposées sont les principales et de loin les plus utilisées. Cependant des travaux récents ont permis de dévoiler de nouvelles phases telles que la phase colonnaire qui consiste en un empilement colonnaire de molécules en forme de disque. Cette phase promet de nouvelles applications, de part sa grande conductivité, par exemple pour réaliser des cellules photovoltaïques colonnaires. Il existe aussi des variantes de cellules utilisant les phases présentées plus haut, en modifiant soit l'ancrage dans la cellule, soit la technique d'adressage électrique [14].

Pour les PDLC, la technologie n'est pas, à proprement parler, un type de cellule. Elle consiste à encapsuler un cristal liquide nématique dans un matériau polymère (qui se présente en général sous forme de film). En l'absence de champ, le cristal liquide est enfermé dans une multitude de petites bulles, sans orientations préférentielles entre chacune d'elles. Dans cette situation, une lumière incidente n'est pas transmise suivant une direction fixe, on dit qu'elle est diffusée et le film est translucide. Lorsqu'un champ est appliqué, le nématique s'oriente selon le champ à l'intérieur de chaque bulle, la lumière est alors transmise sans diffusion et le film est transparent. Notons que pour ce type de matériaux, il n'est pas nécessaire de polariser la lumière.

I.3. Types de Cristaux Liquides

Il existe plusieurs types de cristaux liquides [12-15] dont les principaux sont :

- ✓ Les substances qui présentent des propriétés de cristaux liquides dans un certain domaine de température s'appellent **les cristaux liquides thermotropes**. La phase d'un cristal liquide thermotrope change du solide cristallin au cristal liquide quand la température est augmentée au dessus de son point de fusion T_M . Quand on augmente davantage la température, la phase de ces matériaux change de l'état cristal liquide à l'état liquide isotrope.
- ✓ Les composés qui manifestent une phase cristal liquide dépendant de la concentration du mélange sont appelés **les cristaux liquides lyotropes**. Les molécules amphiphiles dans l'eau forment une phase qui se range dans cette catégorie.
- ✓ On peut citer aussi les cristaux liquides polymériques, qui sont des polymères possédant un état cristal liquide.

I.4. Propriétés optiques

La forte anisotropie des cristaux liquides (géométrie des molécules, présence de groupement polaires) [16] est à l'origine de l'anisotropie des propriétés physiques des cristaux liquides (anisotropie optique, diélectrique, électrique, magnétique, etc....) [17]

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

En raison du caractère généralement uniaxial de certaines de ces mésophases on peut définir pour chacune des propriétés deux composantes, l'une parallèle (notée //), l'autre perpendiculaire (notée \perp) au directeur (axe optique du milieu).

La biréfringence est définie par $\Delta n = n_{//} - n_{\perp}$ où $n_{//}$ et n_{\perp} représentent les indices de réfraction dans les mésophases. La biréfringence Δn est généralement positive ($\Delta n > 0$) à cause de la forme allongée de la molécule de cristal liquide.

L'anisotropie diélectrique est définie par $\Delta \varepsilon = \varepsilon_{//} - \varepsilon_{\perp}$ où $\varepsilon_{//}$ et ε_{\perp} représentent les deux composantes réelles de la permittivité dans la mésophase, le signe de $\Delta \varepsilon$ dépend de la position relative des dipôles engendrés par la structure chimique de la molécule.

Cette anisotropie diélectrique est à l'origine de l'orientation des molécules sous l'effet d'un champ électrique ou magnétique externe.

- Si $\Delta \varepsilon > 0$ les molécules s'orientent parallèlement au champ électrique.
- Si $\Delta \varepsilon < 0$ les molécules s'orientent perpendiculairement au champ électrique [18].

A l'état liquide, les molécules sont réparties arbitrairement tandis qu'en phase cristalline les molécules forment un réseau tridimensionnel. Le cristal liquide possède plusieurs phases ordonnées dont la phase nématique N, la phase smectique A, la phase smectique C et la phase cholestérique N*.

I.5. Applications des cristaux liquides

Les cristaux liquides, comme nous l'avons vu précédemment possèdent des propriétés spectaculaires, ils sont donc des composants électrooptiques très efficaces. Les diverses méthodes de mise en œuvre de ces matériaux sont le fruit d'une recherche intense qui a réussi à s'imposer, particulièrement dans le domaine de l'affichage et des écrans plats. L'écran LCD est effectivement l'application la plus courante, la plus utilisée, mais aussi celle qui a suscité le plus d'intérêt auprès de la communauté scientifique.

On utilise pour l'affichage, des cellules TN « twisted nematic » [19] constitués d'un cristal liquide chiral (torsadé) en imposant par exemple un ancrage différent sur les deux faces de la cellule. Ce qui donne une structure hélicoïdale des molécules de cristal liquide le long de l'épaisseur de cette cellule.

Cette torsion naturelle forme un guide pour la lumière polarisée. Si le pas de l'hélice est assez grand par rapport à la longueur d'onde de la lumière une lumière polarisée qui entre avec son champ électrique le long des grands axes des molécules voit sa direction de polarisation tourner comme les molécules : c'est l'effet guide d'onde.

On construit de cette façon des cellules à phase nématique torsadée TN. Elles contiennent des molécules formant un guide d'onde qui force la lumière polarisée à tourner d'un angle droit sur l'épaisseur de la cellule. La lumière est polarisée à l'entrée de la cellule, puis analysée à la sortie. Quand les cristaux liquides sont au repos, leur phase est chirale par l'ancrage aux faces de la cellule, le guide d'onde existe, et la lumière passe. Si on applique un champ électrique entre les faces de la cellule, la phase nématique bascule, elle se « détache » des parois, *et* le guide d'onde est détruit en une petite fraction de seconde, si bien que la lumière polarisée ne tourne plus en traversant la cellule, et se fait intercepter par l'analyseur en sortie. La **figure 7** décrit la disposition des molécules de cristal liquide dans de telles cellules.

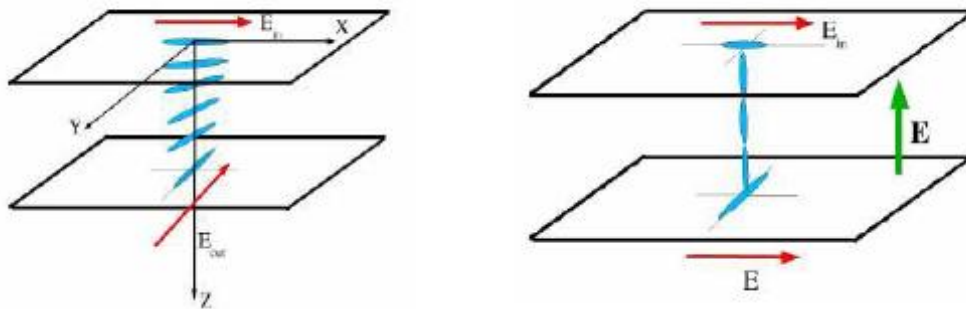


Figure 7 : Disposition des molécules de cristal liquide dans une cellule TN.

Parmi les technologies les plus répandues et les plus étudiées, on peut citer:

- ✓ la technologie des écrans multiplexes classiques utilisant principalement des cristaux liquides en phase nématique et au nombre desquelles on trouve les technologies TN, STN (Twisted Nematic, Super Twisted Nematic).
- ✓ la technologie utilisant des matrices actives (de dipôles non linéaires ou de transistors) qui visent à réduire les limitations des écrans à multiplexage direct.
- ✓ la technologie plus récente des cristaux liquides ferroélectriques (smectiques C chiraux) qui tire parti des propriétés de bi stabilité.

Les cristaux liquides sont présents dans la vie de tous les jours et continuerons à être largement utilisés dans le futur. En effet, ils ont su s'imposer dans de nombreuses applications telles que:

- ✓ L'utilisation des cristaux cholestériques comme détecteurs de température.

- ✓ En médecine, les cristaux liquides se révèlent très efficaces pour réaliser une vraie " carte de températures "du corps, en transformant les rayons infrarouges émis par la chaleur corporelle en couleurs visibles. On peut ainsi détecter des tumeurs, qui ont une température élevée, ou de visualiser le parcours du sang lorsque l'organisme est soumis à des conditions extrêmes.

Les cristaux liquides sont largement utilisés dans l'industrie parce qu'ils peuvent aisément être mis sous forme de films très fins mais néanmoins très efficaces pour des températures élevées, car les influences extérieures sont alors négligeables. Appliqué sur un circuit électronique ou sur un métal il permet d'en visualiser les défauts « points chauds » pour les circuits électroniques ou vice de conductivité thermique pour un métal.

- ✓ Les cristaux liquides sont utilisés de manière un peu plus légère pour fabriquer des tissus, des peintures ou de l'encre qui change de couleur en fonction de la température environnante. Si cela n'apporte pas réellement de réponse à un besoin technologique, on peut considérer que c'est caractéristique de la banalisation de ces nouveaux matériaux.

- ✓ La cagoule de soudage:
L'extinction obtenue par le système polariseur/analyseur est de l'ordre de 90 % de la lumière. Le filtre obtenu est donc d'un pourcentage équivalent aux filtres de soudure classiques. De plus, le système passe de l'état clair à l'état obscur rapidement.

Nous avons vu un large éventail d'applications des cristaux liquides d'utilité publique mais aussi au service de l'industrie ou de la médecine. Leurs extraordinaires propriétés optiques leur permettent de s'introduire dans de nombreux autres domaines techniques.

II. Présentation des matériaux PDLC

II.1. Définitions

Les PDLC sont des matériaux électrooptiques relativement nouveaux. Ce sont des matériaux hétérogènes constitués d'une dispersion de microgouttelettes de cristal liquide dans une matrice de polymère solide et plus ou moins flexible [20]. Ces matériaux présentent un intérêt considérable grâce à leurs propriétés électro-optiques [21]. Ils peuvent en effet commuter entre un état opaque fortement diffusif (état off) et un état transparent (état on) après application d'un champ électrique.

Les systèmes PDLC qui sont toujours étudiés pour maintes applications (valves optiques, affichage, fenêtres commutables, polariseurs, filtres optiques, holographie...) comportent plusieurs avantages tels la facilité de fabrication, la facilité d'utilisation à grande échelle, la stabilité, la vitesse de leur temps de réponse et le fait de ne pas nécessiter l'emploi de polariseurs qui absorbent près de la moitié de la lumière incidente.

L'opacité (ou la transparence) d'un film PDLC est relié aux indices de réfraction du polymère et du cristal liquide : lorsque les deux concordent, il en résulte de la transparence. Les gouttelettes de cristaux liquides sont anisotropes et ont ainsi des indices de réfraction différents selon qu'on les mesure parallèlement (indice de réfraction extraordinaire, n_e) ou perpendiculairement (indice de réfraction ordinaire, n_o) à l'axe directeur nématique. Notons que généralement n_e est d'environ 1.7 tandis que n_o et n_p , ce dernier étant l'indice de réfraction du polymère, sont d'environ 1.5. La matrice de polymère est choisie généralement en vue d'avoir un indice de réfraction le plus près possible de n_o . Il peut être bon de mentionner que les indices de réfraction du cristal liquide ainsi que du polymère sont dépendants de la température: l'indice de réfraction ordinaire du cristal liquide, n_o augmente avec la température tandis que celui du polymère, n_p diminue lorsqu'on augmente la température. Par conséquent il est impossible d'avoir une concordance parfaite entre les deux indices dans un grand intervalle de la température [22].

II.2. Méthodes d'élaborations

La préparation des matériaux PDLC peut s'effectuer en deux manières : par encapsulation ou par séparation de phases.

- ✓ **L'encapsulation** : appelée émulsion, au mérite d'être la première technique à avoir été utilisée pour fabriquer des PDLC. Elle consiste à mélanger un cristal liquide avec un polymère dissous dans l'eau. Puis, en laissant l'eau s'évaporer, les gouttelettes de cristal liquide restent prises dans la matrice de polymère dans laquelle elles sont insolubles.
- ✓ **La séparation de phase** : Il existe trois principales méthodes de préparation des films PDLC, aboutissant toutes à une séparation de phase entre les cristaux liquides et la matrice polymère.

C'est la méthode la plus utilisée qui peut se faire de trois manières différentes [23].

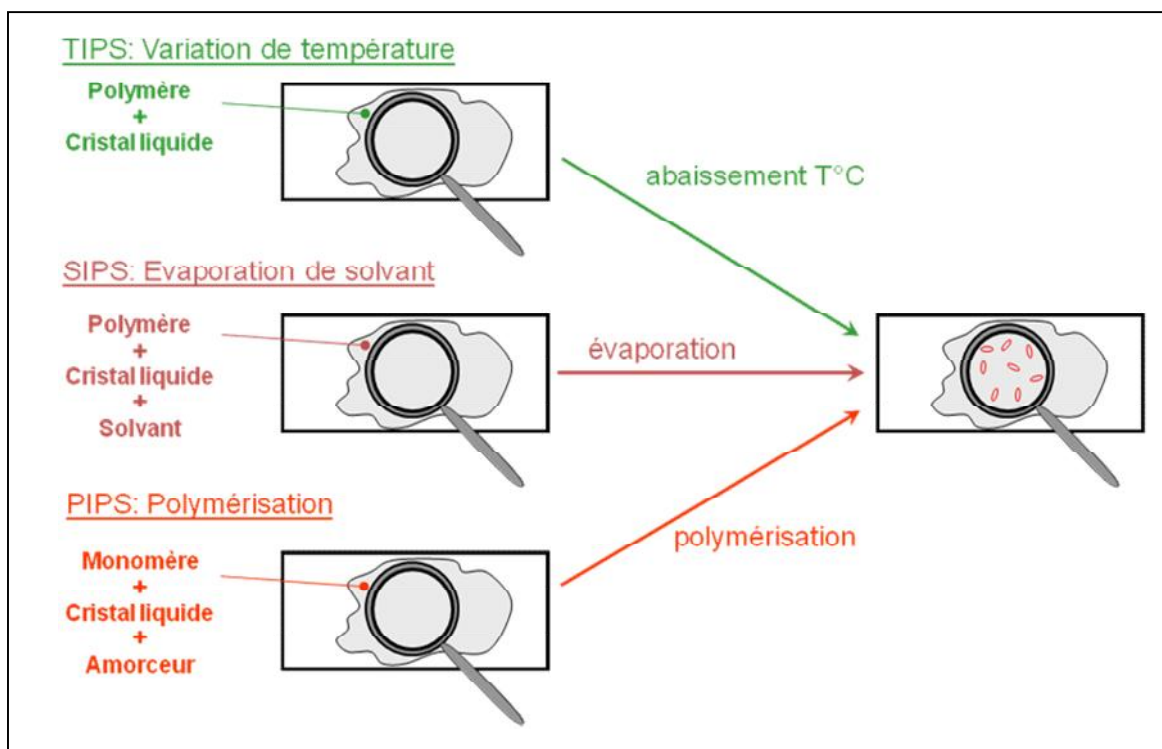


Figure 8 : Les trois voies de préparation d'un film composite polymère/cristal liquide.

Dans le mode « **PIPS** » (**P**olymerization **I**nduced **P**hase **S**eparation), [24-25] le cristal liquide (CL) est mélangé avec un monomère ou une oligomère servant de solvant face au CL. La séparation de phases est induite par une polymérisation du monomère (ou d'oligomère) amorcée soit par un chauffage, par la lumière ou par une radiation quelconque. La séparation de phases se produit soit par décomposition spinodale ou par germination et croissance des gouttelettes. La croissance des chaînes de polymère crée une matrice où les gouttelettes de CL sont isolées, en très grande partie, de celle-ci. En ce qui concerne le mode « **TIPS** » (**T**hermally **I**nduced **P**hase **S**eparation) [24-25-26-27-28], le CL est d'abord miscible avec un polymère thermoplastique fondu à une température élevée.

Le refroidissement de cette dernière solution, comme pour beaucoup de mélanges binaires formés d'un polymère et de petites molécules, provoque une séparation de phases entre le CL et le polymère. Cette méthode est la moins utilisée pour la préparation de films de PDLC. Les propriétés des films obtenus par le mode « *TIPS* » sont souvent difficiles à produire et très instables à haute température, là où le CL et le polymère sont en fait miscibles.

Finalement, le dernier mode « *SIPS* » (Solvent Induced Phase Separation) [24-25-29-30] se réfère à une situation où le CL et le polymère sont mélangés et dissous ensemble dans un solvant organique dans le but de former une seule phase. L'évaporation du solvant lors de la formation du film provoque une séparation de phases entre les gouttelettes de CL et la matrice. Un fait intéressant est que si le polymère utilisé dans le mode « *SIPS* » est un polymère thermoplastique, il est possible de jouer sur la taille des gouttelettes de CL en utilisant le mode « *TIPS* ». Le film mince est chauffé jusqu'à ce que le CL soit miscible avec le polymère. Par la suite, le refroidissement contrôlé provoque la séparation de phases voulue et par le fait même, un contrôle sur la taille des gouttelettes de CL formées.

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

II.3. Caractéristiques électro-optiques

L'effet électro-optique [31] de ces nouveaux matériaux repose, non plus sur le contrôle de la polarisation de lumière comme c'est le cas pour l'effet nématique en hélice dans les cristaux liquides nématiques purs, mais sur la diffusion de lumière provoquée par les variations d'indice de réfraction entre les microgouttelettes de cristal liquide et la matrice polymère.

Pour une bonne compréhension du principe de fonctionnement d'une cellule PDLC, nous schématisons un film PDLC de façon suivante: des gouttelettes de cristal-liquide nématique de l'ordre du micron sont dispersées dans une matrice continue de polymère d'indice de réfraction n_p . Chaque gouttelette est équivalente à un milieu uniaxe caractérisé par deux indices de réfraction: l'indice ordinaire n_0 dans une direction quelconque perpendiculaire à l'axe d'orientation moyenne des

molécules et l'indice extraordinaire n_e parallèlement à cet axe. On identifie l'indice n_0 à l'indice n_{\perp} et l'indice extraordinaire n_e à l'indice $n_{//}$ (figure 9.a).

Si un rayon lumineux incident arrive sur la gouttelette, en faisant un angle α avec l'axe nématique \vec{n} de la gouttelette, il voit un indice de réfraction apparent $n(\alpha)$ qui est la combinaison des deux indices et n_0 et n_e et tel que (figure 9.b):

$$n(\alpha) = \frac{n_0 n_e}{\left(n_e^2 \cos^2 \alpha + n_0^2 \sin^2 \alpha \right)^{1/2}}$$

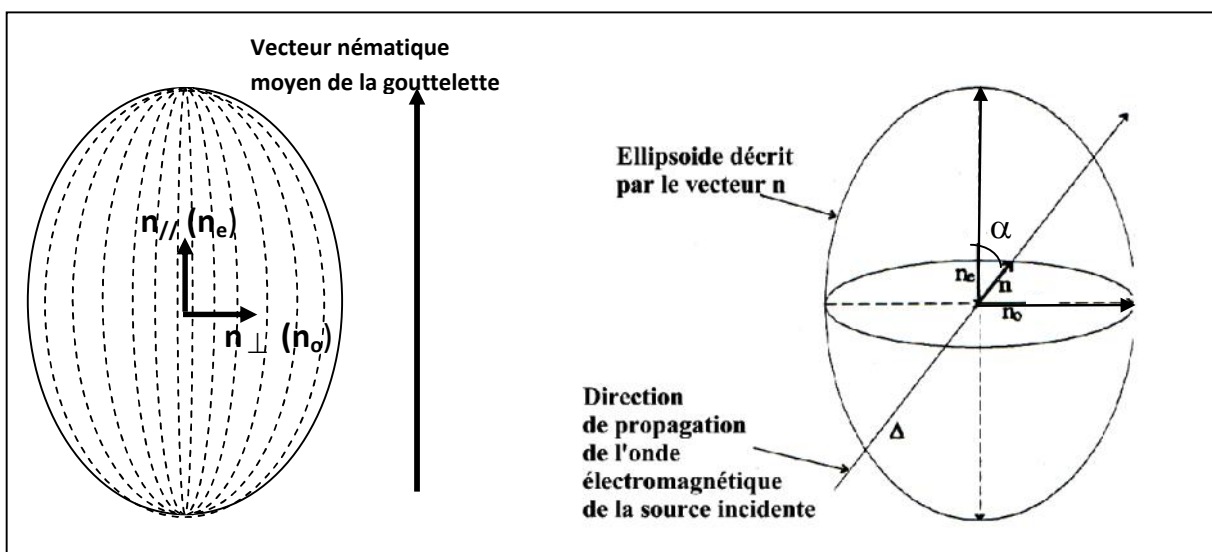


Figure 9: a) Directeur nématique moyen d'une gouttelette de cristal liquide

b) Ellipsoïde des indices de réfraction.

II.4. Fonctionnement d'un film PDLC

Le montage présenté ci-dessous est un film mince de PDLC inséré entre deux lamelles de verre recouvertes d'une couche d'électrode transparente. La mince couche d'électrode est constituée d'un oxyde d'indium-étain (ITO). Il est par la suite possible d'appliquer un champ électrique d'un certain gradient à l'intérieur du montage. En se référant à la figure 10, voici les deux situations se présentant et dont le principe de fonctionnement est maintenant bien connu [32, 33, 34]. Sans la présence d'un champ électrique «état OFF», il y a une forte diffusion de la lumière et le film mince présente un aspect opaque. Par contre, lorsque le montage est soumis à un champ électrique «état ON», celui-ci a pour effet d'aligner le champ de vecteurs directeurs (toutes les molécules CL) parallèlement à la direction du champ appliqué.

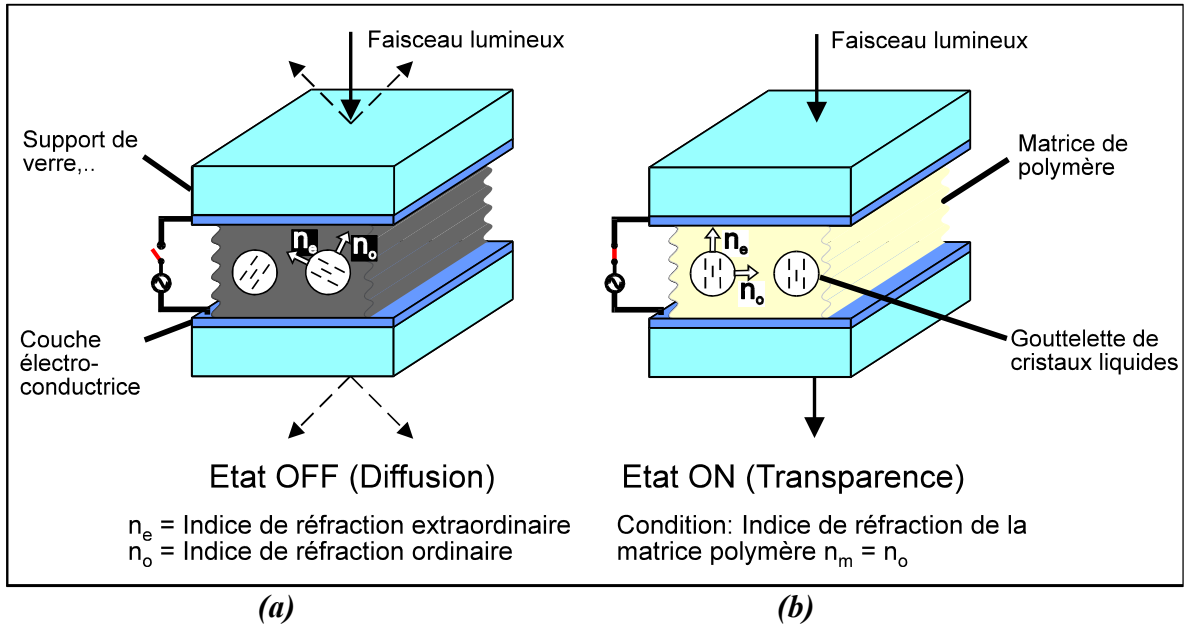


Figure 10 : Principe de fonctionnement du mode électrooptique.

✓ Absence du champ appliqué "état OFF" (figure 10(a)):

Les gouttelettes de cristal liquide ont, dans cet état non adressé, une orientation aléatoire. Elles présentent, par conséquent, des indices de réfraction \bar{n} différents entre elles par rapport au faisceau de lumière incident (perpendiculaire à la surface du film PDLC). Il en résulte une diffusion de celle-ci dans le milieu et donc une transmission limitée de la lumière à travers la cellule. Cet état OFF est caractérisé par l'opacité de la cellule.

✓ Application du champ électrique "état ON" (figure 10(b))

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

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

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

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

La figure 11 montre un exemple typique de réponse électro-optique d'un film PDLC qui donne le pourcentage de lumière transmise en fonction de la tension appliquée à la cellule. La tension V_{90} est définie comme la tension correspondant à 90 % de lumière totale transmise et V_{10} comme celle correspondant à 10 % de lumière totale transmise. Un autre paramètre crucial est la tension de seuil V_s , tension à partir de laquelle les molécules de cristal liquide commencent à s'orienter, qui est recherchée à être la plus faible possible.

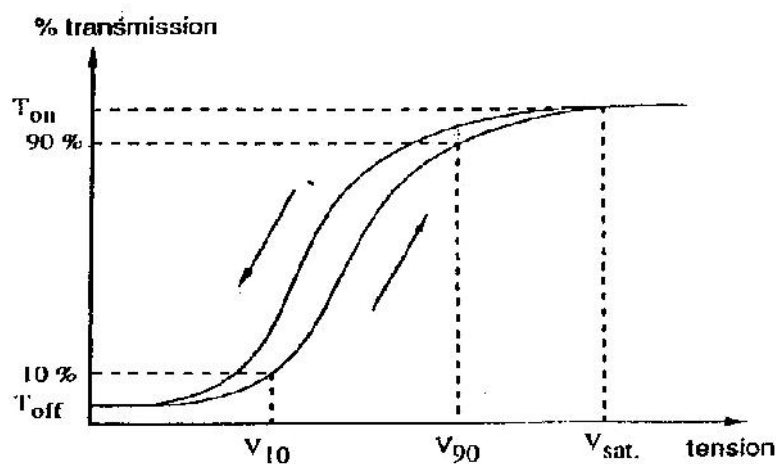


Figure 11 : Exemple de réponse électro-optique d'un film PDLC mesurée en transmission.

Notons qu'il existe un décalage entre les courbes électro-optique évaluées en augmentant ou en diminuant la tension. Cet hystérésis qui est plus ou moins important selon le composite étudié, la

méthode d'élaboration utilisée ainsi que les conditions de mesures, est dû à un effet de mémoire provenant d'une relaxation plus ou moins lente des molécules se trouvant près de l'interface [13].

II.4. Applications des matériaux PDLC

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

✓ *Visualisation*

Dans la réalisation des écrans de visualisation à base de PDLC deux procédés optiques entrent en jeu : le procédé électro-optique diffusif et la modulation de l'absorption par un colorant dichroïque incorporé en faible pourcentage dans le film permettant d'avoir une visualisation en couleur [35-36].

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

✓ *Vitrage à opacité variable*

La seconde grande application des PDLC est la fabrication de vitrages [37] à opacité contrôlable électriquement. En fonction de l'utilisation souhaitée on peut utiliser le mode normal (stores extérieurs ou partition de bureaux) ou le mode inverse (pare-brise d'automobile par exemple). Les contraintes électro-optiques sont différentes de celles imposées par la visualisation : la tension seuil et les temps de réponse ont peu d'importance alors que l'angle de vue, la simplicité de la mise en œuvre sur de très grandes surfaces et le coût des matériaux sont cruciaux.

Des études ont été menées pour contrôler l'atténuation des rayons infrarouges provenant du soleil à travers ces vitrages dans l'état diffusant. Différents paramètres sont ajustables pour augmenter l'atténuation solaire par ces composites :

✓ La taille des gouttelettes : Montgomery. montre à l'aide d'un calcul tenant compte de l'approximation de Rayleigh-Gans, que la rétrodiffusion des rayons visibles ainsi que leur absorption par réflexion interne totale est maximale si le rayon des gouttelettes est de l'ordre de $\lambda/7$: dans ce cas, l'atténuation solaire est maximale.

✓ La polydispersité : le même auteur a montré que l'atténuation solaire est maximale lorsque le film est polydisperse. De plus, cette polydispersité permet de contrôler à la fois le rayonnement dans le visible et dans l'infrarouge.

Ils existent d'autres applications potentielles telles que les filtres optiques, les capteurs optiques, l'holographie et le stockage optique.

***Modèle de la Réponse Optique d'un système
PDLC***

I. Introduction

Les matériaux PDLC sont des matériaux hétérogènes, constitués d'une dispersion de très petites gouttelettes (micrométriques ou sub-micrométriques) de cristal liquide, de faible poids moléculaire et de larges anisotropies diélectriques, dans un polymère [38-39-40]. Ces matériaux sont en général élaborés par des méthodes de séparation de phase à partir d'un mélange homogène de cristal liquide et de polymère [30-29-41]. Ils s'avèrent former une importante classe de nouveaux matériaux qui sont des systèmes très intéressants aussi bien d'un point de vue fondamental qu'appliqué.

Ils présentent un grand intérêt pour leurs nombreuses et intéressantes applications en tant qu'éléments électro-optiques ayant des caractéristiques qualitativement élevées. Ces matériaux ont, en effet, fait l'objet de beaucoup de recherches de par le monde car ils peuvent trouver une large utilisation dans les systèmes de visualisation, les télécommunications, l'optoélectronique, la photonique, les fenêtres à opacité contrôlée, les valves optiques et beaucoup d'autres applications [42].

Une grande variété de structures est possible, selon les propriétés matérielles du polymère et du cristal liquide, de leurs concentrations ainsi que du procédé utilisé pour leur élaboration. Ces matériaux sont prometteurs pour des applications électro-optiques suite à l'orientation possible des molécules de cristal liquide à l'intérieur des gouttelettes sous l'effet de champs externes, électrique ou magnétique, modestement appliqués au film PDLC.

La compréhension de la réponse optique de ces matériaux est importante du point de vue de leurs applications. De nombreux travaux ont été faits dans ce domaine en mesurant et en comprenant la réponse optique à des champs électriques [43-44-45] ou magnétiques [46]. La complexité structurale des molécules à l'intérieur des cavités pose un obstacle considérable à la modélisation de la réponse optique.

Les films PDLC se composent en plus de cavités irrégulières plus ou moins aléatoirement distribuées. Le cœur du problème est de déterminer le champ et la configuration du cristal liquide partout dans le film. C'est une tâche compliquée pour un cristal liquide même dans les géométries les plus simples, et une solution exacte pour des films PDLC semble difficile. Dans ce travail nous présentons une approche simpliste, basée sur l'hypothèse que quand le champ appliqué réoriente le

cristal liquide dans des inclusions, la configuration de la gouttelette ne subit pas un changement significatif.

Dans ce modèle, nous présentons une hiérarchie de paramètres d'ordre [47], et nous exprimons la réponse dynamique en termes de ces derniers. Ceci peut être déterminé par la résolution de l'équation du mouvement obtenue pour une gouttelette de forme ellipsoïdale. Ce calcul a été effectué par Wu [43] en utilisant une approche moins générale que celle présentée ici. Cependant le résultat est essentiellement le même. La notion du directeur nématique de la gouttelette a été qualitativement présentée par Zumer et Doane [48].

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

II. Modèle de la réponse optique

Les propriétés d'anisotropie des nématiques proviennent de l'ordre d'orientation des molécules. Celles du matériau PDLC peuvent être liées à cet ordre d'orientation par l'intermédiaire d'une hiérarchie de paramètres d'ordre.

II.1. Paramètres d'ordre

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

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

Où encore :

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

Ce qui peut s'écrire par :

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

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

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

$$\begin{cases} \varepsilon_m = \frac{2\varepsilon_{\perp} + \varepsilon_{//}}{3} \\ \varepsilon_a = \varepsilon_{//} - \varepsilon_{\perp} \end{cases} \quad (4)$$

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

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \varepsilon_m \delta_{\alpha\beta} + \frac{2\varepsilon_a}{3} \frac{1}{2} \langle 3l_{\alpha} l_{\beta} - \delta_{\alpha\beta} \rangle \quad (5)$$

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

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

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

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

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \rho \varepsilon_m \delta_{\alpha\beta} + \rho \frac{2\varepsilon_a}{3} \frac{1}{2} \langle 3l_{\alpha} l_{\beta} - \delta_{\alpha\beta} \rangle \quad (7)$$

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

L'équation 7 montre clairement que l'ordre nématique des molécules de cristal liquide, possédant une symétrie uni-axiale, peut être décrit par un paramètre d'ordre approprié $Q_{\alpha\beta}$ défini par :

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

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

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

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

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

\vec{n} est le directeur nématique local
et

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

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

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

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

II. 2 . Energie de champ appliqué

Si notre système est soumis à l'action d'un champ électrique statique externe \vec{E}_{app} , la contribution à la densité d'énergie libre du système provenant de l'interaction du cristal liquide nématique avec ce champ est :

$$F_E = -\frac{\epsilon_0}{2} \vec{D} \cdot \vec{E}_{app} \quad (12)$$

ϵ_0 est le constant diélectrique du vide

\vec{D} est le vecteur déplacement électrique définie par :

$$\vec{D} = \hat{\epsilon} \vec{E}_{app} \quad (13)$$

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

$$\mathbf{F}_E = -\frac{1}{2} \epsilon_{\alpha\beta} E_{App\alpha} E_{App\beta} \quad (14)$$

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

$$\mathbf{F}_E = -\frac{1}{3} \epsilon_a E_{App\alpha} E_{App\beta} \mathbf{Q}_{\alpha\beta} \quad (15)$$

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

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

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

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

$$\mathbf{F}_E = -\frac{1}{3} \varepsilon_a \left[\mathbf{S} \frac{1}{2} \left(3 \mathbf{n}_\alpha E_{App\alpha} \mathbf{n}_\beta E_{App\beta} - 1 \right) \right] \quad (16)$$

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

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

Ou encore :

$$\mathbf{F}_E = -\frac{1}{3} \varepsilon_a E_{App}^2 \mathbf{SP}_2(\vec{u} \cdot \vec{n}) \quad (18)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Dans la théorie d'Oseen et Frank [49], qui est valide dans la limite des déformations de grandes longueurs d'onde, le champ du directeur $\vec{n}(\mathbf{r})$ varie lentement si bien qu'on peut supposer que le paramètre d'ordre orientationnel S est constant. Pour la simplicité, nous supposons également, qu'à l'exception des lignes et des points défauts dans les régions très près de l'interface, S peut être considéré comme constant à l'intérieur des gouttelettes. Ainsi la valeur propre λ_d peut

être écrite par $\lambda_d = SS_d$ où $S_d = \langle \frac{1}{2} (3 (\vec{N}_d \cdot \vec{n}(r))^2 - 1) \rangle_d$ est le paramètre d'ordre scalaire de la gouttelette.

La signification physique de ce directeur de gouttelette \vec{N}_d est qu'il est parallèle à la direction de l'orientation moyenne du directeur nématique \vec{n} alors que le paramètre d'ordre S_d de la gouttelette donne une mesure du degré d'ordre d'orientation du directeur nématique local \vec{n} dans le volume V_d de la gouttelette.

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

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

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

$$\mathbf{F}_E = -\frac{1}{3} \varepsilon_a E_{App\alpha} E_{App\beta} \mathbf{Q}_{\alpha\beta} = -\frac{1}{3} \varepsilon_a E_{App}^2 SS_d \mathbf{P}_2(\vec{u} \cdot \vec{N}_d) \quad (24)$$

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

II. 3. Effet de la forme de la cavité : énergie élastique

Nous intéressons maintenant à la détermination de l'énergie élastique liée à la déformation du champ directeur nématique local $\vec{n}(r)$ à l'intérieur de la gouttelette. Cette densité d'énergie libre élastique, appelée aussi énergie de Frank, pour un tel champ arbitraire et en négligeant les termes de surface, est donnée par:

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

Où K_1 , K_2 et K_3 sont les constantes élastiques de Franck associées aux trois déformations propres Splay, Twist et Bend respectivement (Figure 12)

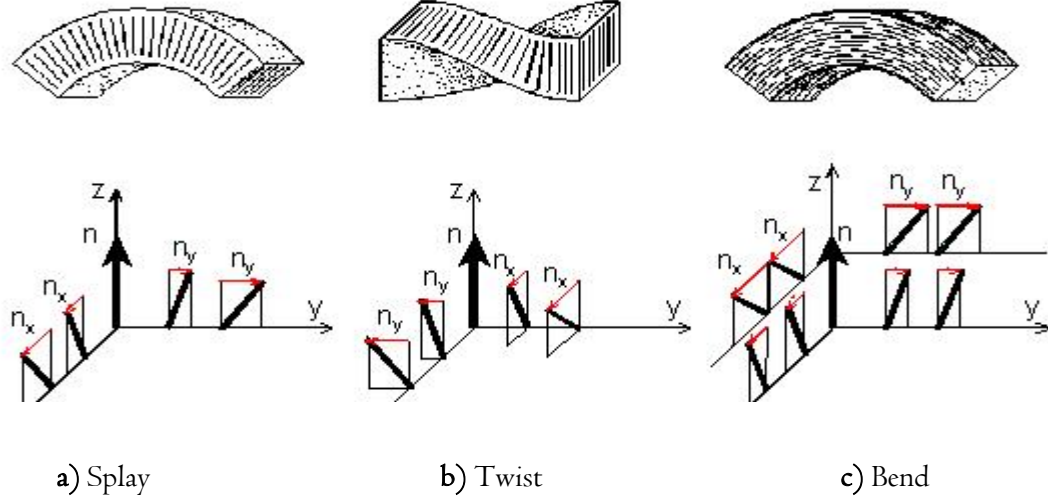


Figure 12: Les déformations propres dans un système nématique (a) Splay, (b) Twist et (c) Bend.

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

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

Où $R_1 = |\nabla \cdot \vec{n}|^{-1}$ et $R_2 = |\nabla \times \vec{n}|^{-1}$ sont les rayons de courbure du champ directeur associée à la divergence et au rotationnel de \vec{n} respectivement. En principe, en absence de champs externes, la configuration du directeur du cristal liquide nématique dans l'inclusion peut être déterminée en minimisant F_{el} en tenant compte des conditions aux limites (à l'interface) [50]. Dans la pratique, un tel calcul est difficile, et nous nous contentons donc d'une description analytique approximative.

Pour simplifier, nous supposons que la forme de la cavité contenant le cristal liquide est légèrement ellipsoïdale possédant une symétrie de révolution autour de son axe principal repéré par le vecteur unitaire \vec{L} (figure 13). Soit $\vec{r} = r \cdot \vec{r}_0$ le vecteur position d'un point M de sa surface par rapport à son centre, \vec{r}_0 est un vecteur unitaire le long de \vec{r} (figure 13) :

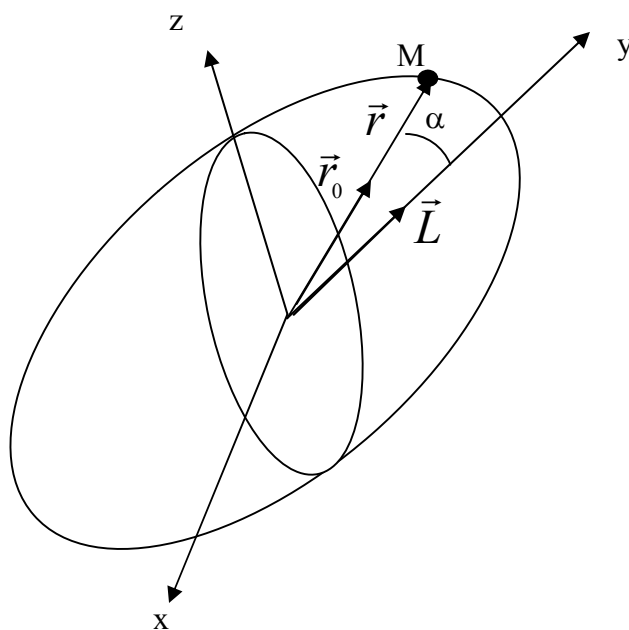


Figure 13: La forme ellipsoïdale de la gouttelette de cristal liquide

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

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

Cette équation peut s'écrire sous la forme :

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

Ou encore

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

L'équation 32 s'écrit sous la forme :

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

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

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

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

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

Où $R_c^{-2} = \frac{1}{2} \langle R_1^{-2} + R_2^{-2} \rangle_d$ est la moyenne du carré de la courbure du champ de directeur à l'intérieur

de la cavité et a_1 est une constante de l'ordre de l'unité.

Le premier terme du membre de droite de l'équation 36 est la densité d'énergie élastique relative à une inclusion sphérique. Cette contribution est indépendante de l'orientation du directeur de la gouttelette.

Le deuxième terme représente la contribution due à la forme non sphérique de la cavité. En ignorant le premier terme et en posant:

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

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

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

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

Ce résultat a été confirmé dans le cas de certaines configurations de directeurs [51]. La forme de la densité d'énergie élastique, exprimée par l'équation 38, montre ainsi, qu'aux premiers ordres, l'effet de la forme de la cavité sur le paramètre d'ordre de gouttelette est analogue à celui d'un champ externe. Ainsi pour une cavité à forme ellipsoïdale possédant une symétrie de révolution, le directeur nématique \vec{N}_d de la gouttelette préfère s'aligner parallèlement à l'axe \vec{L} de la cavité.

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

III. L'équation dynamique

La réponse dynamique d'un système PDLC à un champ électrique variable dans le temps peut être obtenue par la considération des divers couples agissant sur le cristal liquide contenu à l'intérieur des gouttelettes. Ainsi puisque l'énergie libre d'une gouttelette peut être exprimée en termes de l'orientation du directeur nématique de gouttelette \vec{N}_d , l'équation dynamique pour \vec{N}_d , est obtenue en supposant que les deux couples, élastique et induit par le champ, sont équilibrés par un couple d'amortissement visqueux [43]. Ceci se traduit par l'équation :

$$\Gamma \dot{\theta} = \frac{\partial}{\partial \theta} (F_{el} + F_E) \quad (39)$$

Où θ est l'angle entre le directeur de gouttelette et le champ appliqué, et Γ est un coefficient de viscosité du cristal liquide confiné à l'intérieur des gouttelettes.

F_E et F_{el} sont les énergies libres élastique et électrique respectivement.

En remplaçant ces énergies électriques par leurs expressions (équations 24 et 38) on obtient :

$$\frac{R_{eff}^2}{K \varepsilon^2 S S_d} \Gamma \dot{\theta} = -\frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[P_2(\vec{L}, \vec{N}_d) + e^2 P_2(\vec{E}_{App}, \vec{N}_d) \right] \quad (40)$$

Où e est appelé champ réduit défini par ;

$$e = \frac{E_{App} R_{eff}}{\xi} \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_a}{K}} \quad (41)$$

E_{App} est la valeur du champ électrique appliqué au film PDLC et R_{eff} est le rayon de courbure effectif défini en terme de coefficient de courbure C par

$$R_{eff} = \frac{1}{2} \vec{D} \xi C \quad (42)$$

Une analyse détaillée du mécanisme d'amortissement pendant la réorientation n'a pas été considérée ici ; on suppose que ce mécanisme est provoqué par la réorientation du directeur nématique local \vec{n} quand la configuration globale de la gouttelette tourne. Les déformations élastiques dans une gouttelette à configuration bipolaire, comme celle qu'on ici, sont essentiellement de type **bend** et **splay**, et nous supposons que Γ est une moyenne des coefficients de viscosité associés à ces deux déformations.

En introduisant le paramètre τ appelé temps caractéristique d'une gouttelette et défini par :

$$\tau = \frac{R_{eff}^2}{K \varepsilon^2 S S_d} \Gamma \quad (43)$$

L'équation du mouvement peut se mettre sous la forme :

$$\tau \dot{\theta} = -\frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial \theta} [P_2(\vec{L}, \vec{N}_d) + e^2 P_2(\vec{E}_{App}, \vec{N}_d)] \quad (44)$$

Par ailleurs puisque, comme on le montre la figure 14:

$$P_2(\vec{L}, \vec{N}_d) = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \beta - 1) \quad (45)$$

et $P_2(\vec{E}_{App}, \vec{N}_d) = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1)$

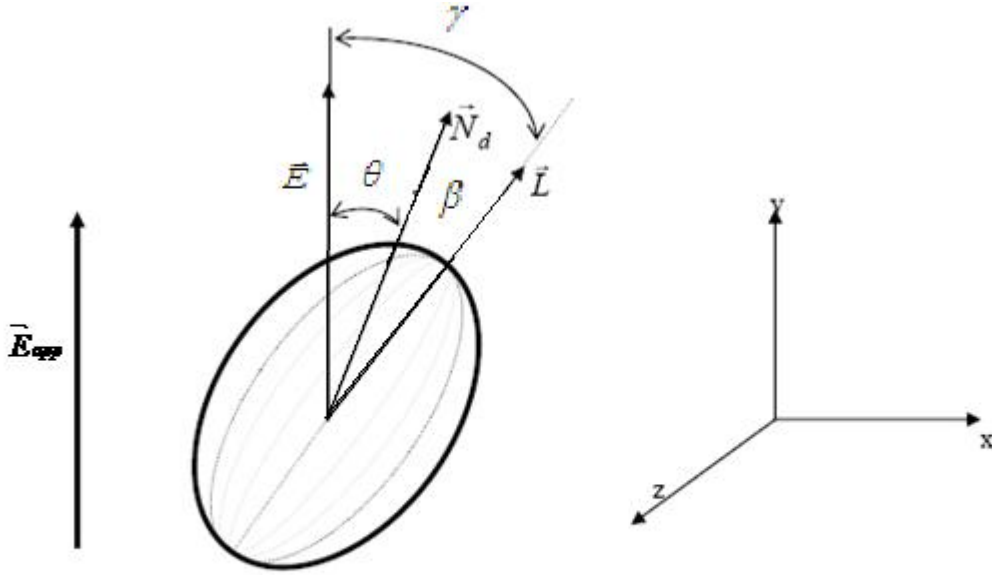


Figure 14: configuration d'équilibre de la gouttelette sous les des deux champs : champ de cavité et champ électrique.

L'équation du mouvement peut se mettre sous la forme explicite suivante:

$$\tau \dot{\theta} = +\frac{1}{2} [\sin(2(\theta - \gamma)) + e^2 \sin(2\theta)] \quad (46)$$

La réponse dynamique peut être déterminée par la résolution de cette équation du mouvement, avec des conditions initiales appropriées. Le paramètre d'ordre d'échantillon peut être, alors dans ce cas, évalué. Des résultats analytiques peuvent être obtenus pour un certain nombre de cas particuliers.

Si le champ appliqué varie lentement par rapport au temps caractéristique d'une gouttelette τ , c'est-à-dire, si $\tau \left[\frac{\partial \ln e(t)}{\partial t} \right] \ll 1$, le couple visqueux peut être négligé. La réponse est alors quasi-statique, et les paramètres d'ordre sont les mêmes que pour le cas statique mais avec le champ constant remplacé par le champ variant dans le temps $e(t)$.

On s'intéresse dans tout ce qui suit à la situation où un champ constant \vec{E}_{app} d'intensité suffisamment élevée, pour pouvoir orienter toutes les gouttelettes parallèlement à sa direction, est soudainement enlevé. Cette situation est d'une importance pratique considérable : Une telle étude nous a, en effet, permis de faire une étude intéressante sur comportement de la relaxation de la transmission optique de ces matériaux composites PDLC.

Pour résoudre l'équation dynamique dans une telle situation, Il est commode d'écrire l'équation (46) sous la forme :

$$\dot{\theta} = \frac{1}{2\tau} \frac{\sin 2\gamma}{\sin 2\alpha} \sin 2(\theta - \alpha) \quad (47)$$

En effet, à partir de l'équation (44), on peut écrire :

$$\dot{\theta} = \frac{1}{2\tau} \left[\sin 2\theta \cos 2\gamma - \cos 2\theta \sin 2\gamma + e^2 \sin(2\theta) \right] \quad (48)$$

En mettant $(\sin 2\gamma)$ on facteur commun on peut écrire :

$$\dot{\theta} = \frac{1}{2\tau} \sin 2\gamma \left[\frac{\sin 2\theta}{\sin 2\gamma} (\cos 2\gamma + e^2) - \cos 2\theta \right] \quad (49)$$

Après développement, l'équation (47) peut se mettre sous la forme :

$$\dot{\theta} = \frac{1}{2\tau} \frac{\sin 2\gamma}{\sin 2\alpha} \left[\sin 2\theta \cos 2\alpha - \cos 2\theta \sin 2\alpha \right] \quad (50)$$

Ou sous la forme simplifiée suivante :

$$\dot{\theta} = \frac{1}{2\tau} \sin 2\gamma \left[\frac{\sin 2\theta}{\tan 2\alpha} - \cos 2\theta \right] \quad (51)$$

En comparant les équations (49) et (51) on arrive à définir $(\sin 2\alpha)$ par :

$$\sin 2\alpha = \frac{\sin 2\gamma}{\sqrt{\sin^2 2\gamma + (e^2 + \cos 2\gamma)^2}} \quad (52)$$

L'intégration de l'équation (47), avec condition initiale $\theta = \theta_0$ à $t = 0$, donne :

$$\tan(\theta - \alpha) = \tan(\theta_0 - \alpha) e^{-\sin 2\gamma / \sin 2\alpha \cdot t/\tau} \quad (53)$$

Le paramètre d'ordre $S_s(t)$ dépendant du temps s'obtient en exprimant $\cos^2 \theta$ en fonction du temps c'est-à-dire en fonction de $\tan(\theta - \alpha)$ dont le développement donne :

$$\tan(\theta - \alpha) = \frac{\sin \theta \cos \alpha - \cos \theta \sin \alpha}{\cos \theta \cos \alpha + \sin \theta \sin \alpha} \quad (54)$$

Après simplification l'équation (54) peut se mettre sous la forme :

$$\tan \theta = \frac{\omega + \tan \alpha}{1 - \omega \tan \alpha} \quad (55)$$

$$\text{Où} \quad \omega = \tan(\theta - \alpha) \quad (56)$$

Par ailleurs puisque :

$$\tan^2 \theta = \frac{1 - \cos^2 \theta}{\cos^2 \theta} = \frac{(\omega + \tan \alpha)^2}{(1 - \omega \tan \alpha)^2} \quad (57)$$

Alors

$$\cos^2 \theta = \frac{(1 - \omega \tan \alpha)^2}{(1 + \omega^2)(1 + \tan^2 \alpha)} \quad (58)$$

On peut mettre définir le paramètre d'ordre d'échantillon S_s qui est tout simplement une moyenne de $\mathbf{P}_2(\vec{E}_{App} \cdot \vec{N}_d)$ faite sur l'ensemble des gouttelettes constituant l'échantillon.

$$\mathbf{S}_s = \langle \mathbf{P}_2(\vec{E}_{App} \cdot \vec{N}_d) \rangle = \left\langle \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1) \right\rangle \quad (59)$$

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

$$\frac{1}{2} \left\langle 3 \left(\vec{E}_{App} \cdot \vec{L} \right)^2 - 1 \right\rangle_s = S S_d S_s \quad (60)$$

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

Où $d\theta$ est un élément d'angle solide associé à l'orientation de \vec{L} et dépende de temps. On n'obtient pas des équations analytiques mais le calcul donne des résultats numériques:

$$S_s(t) = \frac{1}{4} \int_0^\pi \left(3 \frac{(1 - \omega \tan \alpha)^2}{(1 + \omega^2)(1 + \tan^2 \alpha)} - 1 \right) \sin \theta d\theta \quad (61)$$

La figure 15 montre deux exemples de paramètre d'ordre d'échantillon S_s .

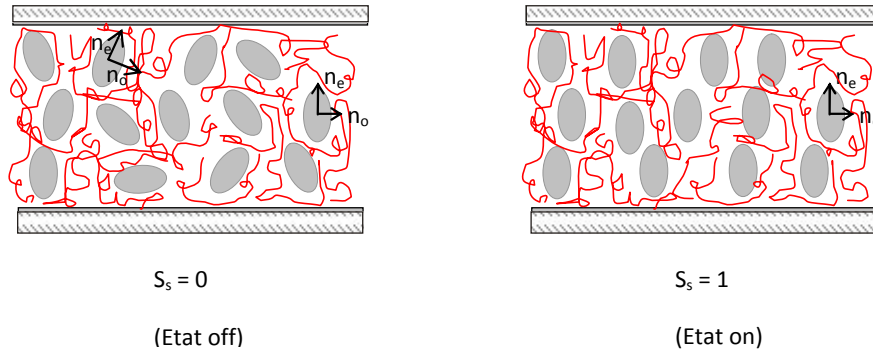


Figure 15: exemple de paramètres d'ordre d'échantillon

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

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

$$P_{4s} = \left\langle \frac{1}{8} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) \right\rangle \quad (62)$$

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

$$S_s = \langle P_2(\vec{E} \cdot \vec{N}_d) \rangle = \langle P_2(\cos \theta) \rangle = \left\langle \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1) \right\rangle \quad (63)$$

P_{4s} est donc défini pour évaluer la moyenne de $\cos^4(\theta)$, moment d'ordre 4 de la distribution du directeur d'échantillon. Ainsi l'équation (62) devient

$$P_{4s} = \frac{1}{2} \int \frac{1}{8} \left[\left(35 \left(\frac{(1 - \omega \tan \alpha)^2}{(1 + \omega^2)(1 + \tan^2 \alpha)} \right)^2 \right) - 30 \left(\frac{(1 - \omega \tan \alpha)2}{(1 + \omega^2)(1 + \tan^2 \alpha)} \right) + 3 \right] \sin \theta d\theta \quad (64)$$

$$\text{Avec} \quad \langle \cos^4(\theta) \rangle = \left\langle (\cos^2 \theta)^2 \right\rangle = \left\langle \left(\frac{1 - \omega \tan \alpha}{(1 + \omega^2)(1 + \tan^2 \alpha)} \right)^2 \right\rangle \quad (65)$$

On suppose dans tout ce qui suit que le champ appliqué, qu'on coupe à l'instant initial $t_0=0$, est d'intensité suffisamment élevée pour que tous les directeurs nématiques des gouttelettes sont alignés parallèlement à ce champ. A cet instant l'angle θ_0 est nul et les paramètres d'ordre S_s et P_{4s} sont tous les deux égaux à 1. Dans ce cas la transmission optique d'un échantillon PDLC décroît en fonction du temps quand les directeurs nématiques des gouttelettes relaxent vers leur état d'équilibre en absence de champ. Cette relaxation est une propriété importante pour les nombreuses applications de commutation de ces matériaux.

Ainsi

Les conditions initiales $e_0 = 0$ et $\theta_0 = 0$ donnent $\alpha = \gamma$,

et par conséquent :

$$\omega = -\tan(\gamma) e^{-t/\tau} \quad (66)$$

Les expressions traduisant les variations des paramètres d'ordre S_s et P_{4s} en fonction du temps, moyennés à une gouttelette, n'ont pas pu être obtenus analytiquement et on s'est contenté de les calculer numériquement

Les variations de ces paramètres d'ordre, S_s et P_{4s} en fonction du temps sont illustrées sur la figure 16 qui montre clairement que ces paramètres relaxent, à partir de l'état complètement ordonné, vers l'état désordonné, aléatoire, après coupure du champ électrique préalablement appliqué.

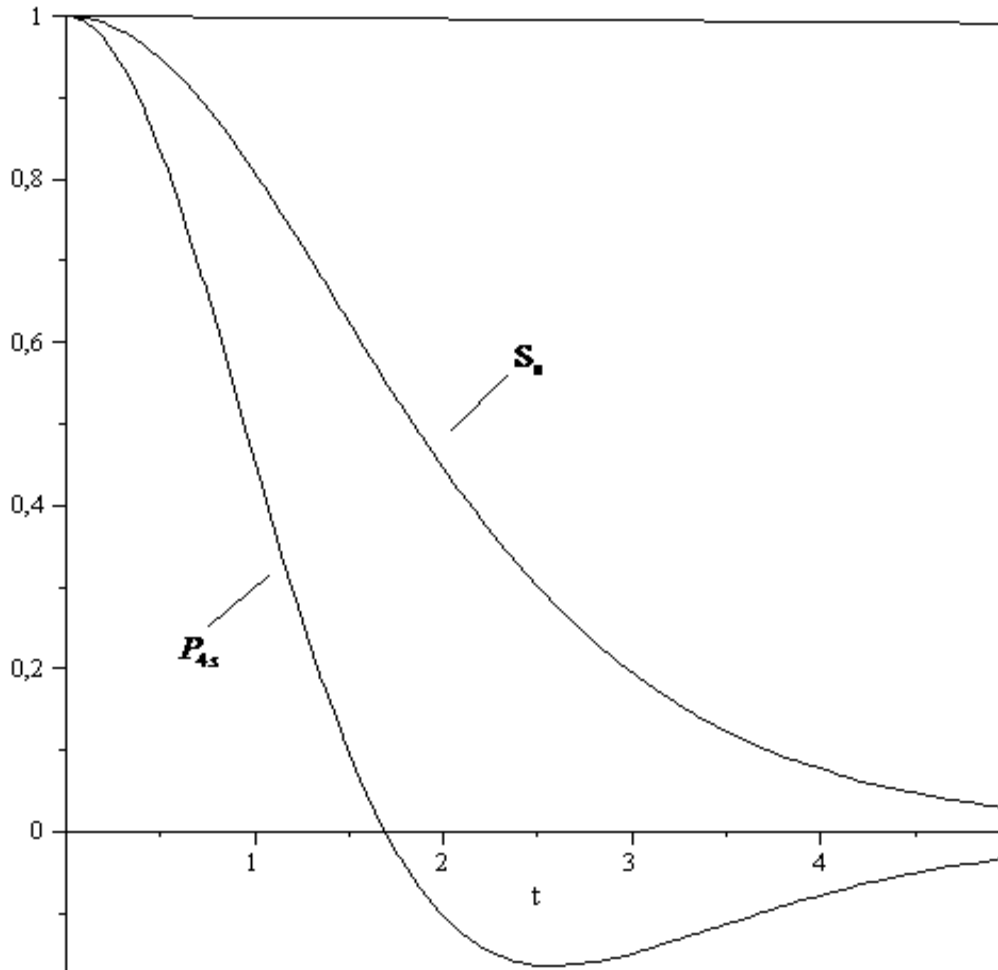


Figure 16: la décroissance de paramètres d'ordre S_s et P_{4s} avec le temps après l'enlèvement d'un fort champ appliquée.

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

IV.1. Introduction

Nous nous intéressons, dans cette section, au problème de la quantification de la proportion de lumière transmise par une gouttelette de cristal liquide, possédant une structure bipolaire, dans une matrice de polymère isotrope. Les propriétés optiques et diélectriques de ces matériaux PDLC, qui sont des matériaux hétérogènes complexes sont liées aux paramètres d'ordre d'échantillon. L'intensité de la lumière traversant le film PDLC est atténuée par suite de la lumière diffusée par les gouttelettes en dehors du faisceau incident. En ignorant la diffusion multiple, l'intensité de lumière $I(d)$ du faisceau transmis, après avoir traversé une distance d dans l'échantillon, est décrite par la loi de Beer Lambert relative à l'absorption par diffusion:

$$I(d) = I_0 e^{-\gamma d} \quad (67)$$

Où γ est le coefficient d'extinction défini par :

$$\gamma = \rho \sigma \quad (68)$$

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

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

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

Si une lumière monochromatique plane polarisée linéairement, est incidente, suivant l'axe des y , normalement au plan du film, son champ électrique s'écrit :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (69)$$

Chaque directeur de gouttelette fait un angle θ avec la direction de l'onde incidente qui coïncide avec la direction du champ électrique statique \vec{E}_{app} appliqué au film.

La direction de diffusion \vec{k}' est repérée par les angles η (polaire) et ϕ (azimutal).

Puisque la projection des directeurs des gouttelettes sur le plan normal à \vec{k} est aléatoire, même en présence du champ électrique appliqué, la section efficace de diffusion pour une gouttelette, dépend seulement de l'angle entre \vec{k} et \vec{N}_d c'est-à-dire de θ , comme c'est indiqué sur la figure 17.

L'onde incidente est polarisée dans le plan xz perpendiculairement à la direction de l'onde incidente

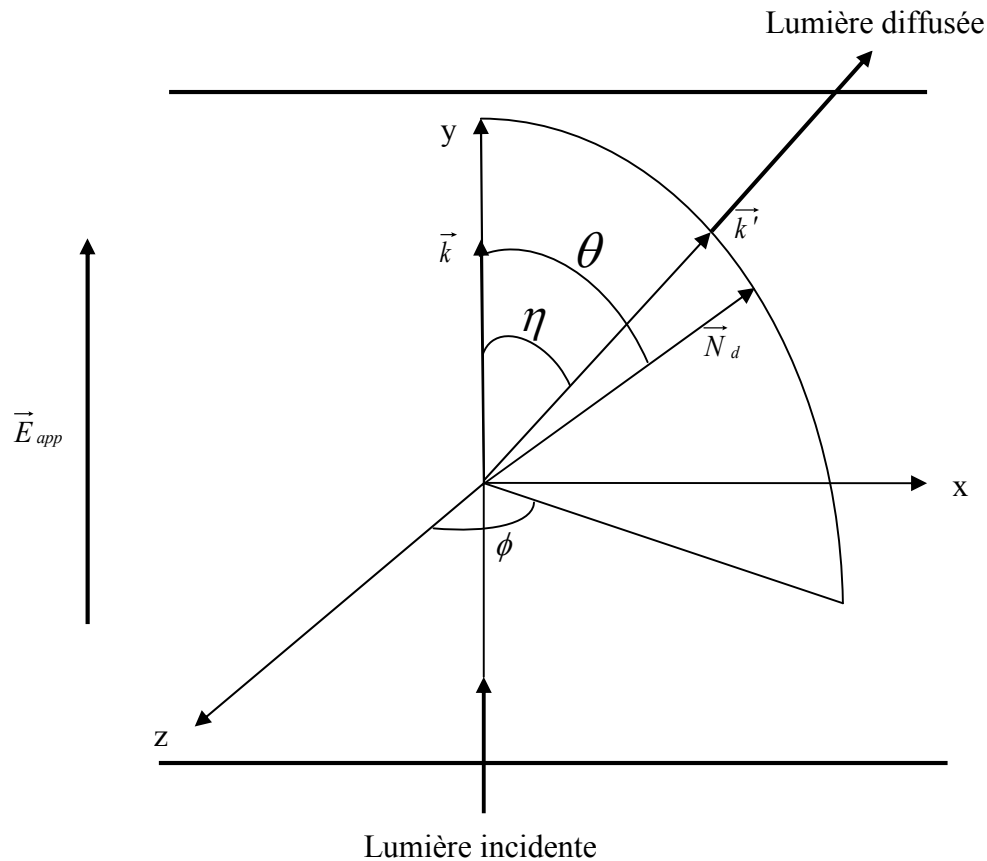


Figure 17: Directions des ondes lumineuses incidente et diffusée

IV.2. Diffusion de lumière et section de diffusion efficace

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

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

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

Alors que la diffusion de la lumière par une sphère isotrope isolée est un problème dont les solutions exactes sont bien connues (théorie de Mie [52]), l'anisotropie optique et géométrique des gouttelettes de cristal liquide complique considérablement l'interprétation des propriétés de diffusion de ces matériaux anisotropes. La description de tels objets n'est, en effet, pas facile à cause des particularités comme la forme et la structure non sphériques de ces objets. De plus si l'on considère maintenant, non plus une gouttelette nématique isolée mais un ensemble de gouttelettes nématiques (cas des PDLC), la distribution spatiale de ces objets diffusants, décrite par le facteur de structure, affecte aussi la distribution de la lumière diffusée.

Aussi, la diffusion de lumière par les composés PDLC est un sujet relativement nouveau et il n'existe pas encore, à l'heure actuelle, une théorie rigoureuse développée à partir des équations de Maxwell, qui peut donner une bonne description de ces systèmes anisotropes. Toutefois comme les gouttelettes de cristal liquide peuvent être considérées, optiquement, comme des objets mous, relativement à la matrice de polymère, deux méthodes d'approximation bien connues peuvent être

utilisées pour décrire les propriétés optiques de ces systèmes : l'Approximation de Rayleigh-Gans (RGA) [53-54-55] et l'approximation dite de Diffraction Anomale ADA [39].

Les modèles théoriques de base de la diffusion de lumière par les systèmes anisotropes ont été développés par Stein et Rhodes [56] et Meeten et Navard [57-58]. Ces modèles ont été adaptés aux PDLC par Zumer [48-50], Whitehead [59-60] et d'autres [61-62].

Zumer [63] et Doane [64] ont étudié en détail la diffusion de la lumière par une gouttelette de cristal liquide sphérique. La gouttelette est supposée se trouver dans une matrice de polymère isotrope avec un indice de réfraction comparable. Nous combinons leur résultat avec le formalisme de paramètre d'ordre.

On se contente ici de donner les expressions théoriques de la section de diffusion totale par des gouttelettes nématiques dans les deux approximations, RGA et ADA.

Précisons que l'échantillon destiné à la caractérisation, est placé entre deux polariseurs linéaires et illuminé par un faisceau lumineux parallèle provenant d'un laser de faible puissance. La lumière diffusée par l'échantillon est mesurée en intensité à une distance appropriée de ce dernier.

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

IV.3. Régime de diffusion de Rayleigh-Gans (RGA)

La taille des gouttelettes nématiques dans un film PDLC est généralement uniforme et peut varier entre 0.1 et 10 μm . Le directeur nématique adopte à l'intérieur de la gouttelette diverses configurations dépendant de l'ancrage à l'interface, des effets de surface, des constantes élastiques du cristal liquide ainsi que des champs externes appliqués. Ces gouttelettes sont des objets optiquement anisotropes dont la direction de l'axe optique ou nématique varie dans l'espace en

accord avec le directeur nématique local. En général, et c'est le cas des systèmes qu'on considère ici, les deux indices de réfractons principaux du cristal liquide nématique se rangent entre 1.5 et 1.75, ne différant que très faiblement de l'indice de réfraction de la matrice polymère ($n_m \sim 1.55$) entourant la gouttelette ; les gouttelettes peuvent donc être traitées optiquement comme des objets mous.

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

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

$$\left| \frac{n_{LC}}{n_p} - 1 \right| \ll 1 \quad (70)$$

$$2kr \left| \frac{n_{LC}}{n_p} - 1 \right| \ll 1 \quad (71)$$

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

La RGA donne un modèle de diffusion lumineuse approprié aux systèmes où la différence de phase induite au niveau de la gouttelette reste faible [65].

Chaque élément de volume de la gouttelette, objet diffusant, agit sous l'effet de lumière comme dipôle qui diffuse le lumière, en accord avec la théorie de Rayleigh, tous les éléments de volume pris à l'intérieur de la gouttelette se comportent comme des dipôles indépendants.

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

La deuxième condition impose une taille de la gouttelette plus petite que la longueur d'onde. Cette méthode a le grand avantage de fournir des équations analytiques pour beaucoup de formes d'objets diffusants.

Dans cette approximation, la gouttelette est un dipôle rayonnant avec une polarisabilité en volume moyen de la gouttelette. Suivant la notion de Zumer et Douane, le tenseur du constant diélectrique est séparé en deux parties, isotrope et anisotrope :

Un calcul simple donne l'expression suivante de l'intensité de diffusion totale moyenne :

$$\sigma^{rga} = \sigma_0 \frac{4(k \cdot r)^4}{27} \left[(\xi - \eta S_d)^2 + \eta S_g (2\xi + \eta S_d) \cdot (1 - S_s) \right] \quad (72)$$

Où
$$\xi = \frac{1}{3} \text{Tr}(\underline{\varepsilon}_r) - 1 \quad (73)$$

$$\eta = \frac{\varepsilon_{//} - \varepsilon_{\perp}}{3\varepsilon_p}$$

$\underline{\varepsilon}_r$ est le tenseur permittivité diélectrique relative du cristal liquide

$$\underline{\varepsilon}_r = \frac{1}{\varepsilon_p} \begin{bmatrix} \varepsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{//} \end{bmatrix} \quad (74)$$

ε_p est la constante diélectrique de la matrice du polymère, et $\varepsilon_{//}$ et ε_{\perp} sont les constantes diélectriques des molécules de cristal liquide parallèlement et perpendiculairement à leur directeur nématique local $\vec{n}(r)$.

Cette expression concerne uniquement le cas de film contenant des gouttelettes d'orientation bipolaire, quasi uniforme, où on suppose que toutes les molécules sont parallèles à une même direction.

IV.4. Régime de diffraction anormale (ADA)

En accord avec Van de Hulst, l'approche de la diffraction anormale en abrégé ADA [66-43-67].est valide sous les deux conditions suivantes:

$$kr \gg 1 \quad (75)$$

et

$$(n_r - 1) \ll 1 \quad (76)$$

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

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

Ainsi dans l'approximation de l'ADA [68], un objet diffusant ne change ni la direction de propagation ni l'amplitude de la lumière incidente. L'objet ne fait qu'introduire une différence de phase dépendant des directions du rayon lumineux. La différence entre les directions des vecteurs, champ électrique \vec{E}_{App} et le vecteur déplacement électrique \vec{D} , à l'intérieur de la gouttelette, est négligée.

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

Dans cette approximation, le champ diffusé comporte deux contributions:

1 – Lumière diffusée par un objet opaque qui, en accord avec le principe de Babinet [69], est égal au champ diffracté par un écran conjugué (ici l'objet tridimensionnel est remplacé par un écran plan) mais avec une différence de phase de π .

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

Une configuration uniforme est réalisée, en principe, sous l'effet d'un champ externe très intense qui fait aligner toutes les molécules dans une même direction. Cependant il est intéressant de considérer cette structure uniforme, même en absence de champ appliqué, car elle se rapproche de la configuration bipolaire (figure 18) qu'on rencontre fréquemment dans les films PDLC et qui est difficile à traiter analytiquement.

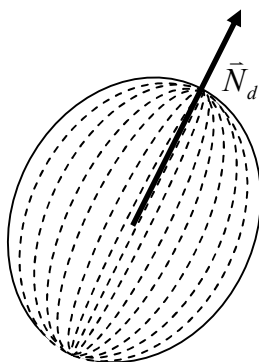


Figure 18 : Gouttelette bipolaire.

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

La section efficace totale pour une gouttelette sphérique à configuration uniforme dans l'approximation de l'ADA [71] et pour des kr petits est, donnée par :

$$\sigma^{ada} = \sigma_0 (k.r)^2 \frac{\left[2\delta^2 + \Delta n^2 \left(\frac{8}{35} P_{4s} + \left(\frac{4}{3} \cdot \frac{\delta}{\Delta n} - \frac{16}{21} \right) S_s - \frac{4}{3} \cdot \frac{\delta}{\Delta n} + \frac{8}{15} \right) \right]}{n_p^2} \quad (77)$$

n_0 et n_e sont les indices de réfractons ordinaire et extraordinaire d'une molécule de cristal liquide et n_p est l'indice de réfraction de la matrice polymère.

σ_0 est la section géométrique définie par $\sigma_0 = \pi.r^2$.

$$\text{Avec } \begin{cases} \delta = n_p - n_0 \\ \Delta n = n_e - n_0 \end{cases} \quad (78)$$

Les expressions de ces deux approches RGA et ADA qui dépendent du temps par l'intermédiaire des paramètres d'ordre S_s et P_{4s} sont les résultats centraux qui vont nous permettre d'étudier la réponse dynamique des systèmes PDLC.

***Application du modèle à l'étude de la
relaxation de la transmission des films PDLC***

I- Introduction:

Les matériaux PDLC suscitent depuis trois décennies un grand intérêt de recherche, aussi bien d'un point de vue fondamental qu'appliqué, à travers le monde [36]. Ces systèmes qui sont constitués d'une dispersion de microgouttelettes de cristal liquide (LC) dans une matrice de polymère possèdent des caractéristiques pertinentes pour la visualisation, les fenêtres commutables et les réseaux holographiques pour ne citer que les principales [70]. Les applications de ces matériaux sont basées sur les propriétés de la diffusion de lumière des gouttelettes de cristal liquide dont l'intensité est contrôlée par un champ électrique statique appliqué au film PDLC. La réponse électrooptique de ces systèmes dépend fortement de plusieurs paramètres associés à leur mode d'élaboration. Parmi ces paramètres importants on peut citer la morphologie des gouttelettes (taille et forme), la densité de ces gouttelettes en nombre ainsi que les indices de réfraction des deux constituants polymères- cristaux liquides.

La taille des gouttelettes de forme sphéroïdales est habituellement uniforme et peut varier entre " 0.1 et 10 μm . La configuration du directeur nématique à l'intérieur des gouttelettes dépend de l'ancrage à l'interface polymère cristal liquide, des constantes élastiques du cristal liquide et d'un éventuel champ externe.

La transmission optique des films PDLC est grandement déterminée par les propriétés de diffusion de lumière qui dépendent de façon cruciale de la structure orientationnelle des molécules de cristal liquide confinées à l'intérieur des gouttelettes [71]. Cette structure peut être altérée par l'application d'un champ électrique externe qui réoriente les directeurs nématiques des molécules de cristal liquide et qui par conséquent gouverne l'intensité de la lumière transmise par le film PDLC : Ce système peut, en effet et sous certaines conditions, commuter d'un état opaque à un état transparent en présence d'un champ électrique appliqué [72].

Nous présentons dans cette partie du travail des résultats expérimentaux et théoriques de la réponse dynamique des systèmes PDLC, et on s'intéresse en particulier à l'étude de la décroissance de la transmittance optique de ces matériaux après la coupure d'un champ électrique. Les films PDLC qu'on étudiera sont élaborés une méthode de séparation de phases induite par polymérisation de monomères sous bombardement électronique (EB) ou sous rayonnement UV.

Nous utilisons le modèle développé précédemment, reliant les paramètres d'ordre et la transmission optique pour modéliser et interpréter les résultats expérimentaux.

Nous donnons en premier les propriétés physiques du cristal liquides E7 ainsi que les détails nécessaires sur les procédures expérimentales utilisées dans l'élaboration des films PDLC dont on étudie la réponse dynamique. Les valeurs expérimentales mesurées lors de la relaxation de la transmission de ces systèmes seront ensuite confrontées aux données théoriques du modèle en utilisant, comme il est mentionné dans le chapitre précédent, la section efficace de diffusion totale calculée dans les deux approximations RGA et ADA.

II. Matériaux PDLC utilisés dans l'étude théorique et expérimentale

II.1. Constituants de mélange

II.1.1 Le cristal liquide (E7)

Dans notre étude, nous avons utilisé le cristal liquide E7 qui est un mélange eutectique commercial fourni par Merck KG Darmstadt (Allemagne). Ce cristal liquide a fait l'objet de nombreuses études sur des composites PDLC. Il est caractérisé par une biréfringence élevée, un indice de réfraction ordinaire $n_o = 1,5216$ et un indice de réfraction extraordinaire $n_e = 1,7378$. C'est un mélange eutectique de trois cyanobiphényles et un cyanoterphényle dont la structure chimique, la composition massique ainsi que la température nématique-isotrope de chaque constituant sont représentées sur la figure 19.

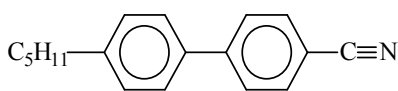
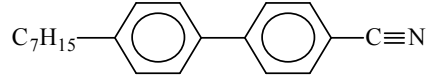
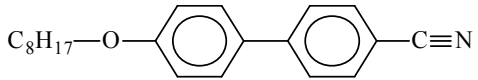
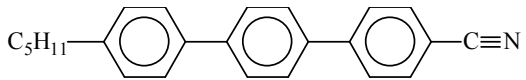
| | | % mass. | T_{NI} (°C) |
|------|---|---------|---------------|
| 5CB |  | 51 | 35.5 |
| 7CB |  | 25 | 42.8 |
| 8OCB |  | 16 | 80.0 |
| 5CT |  | 8 | 35.5 |

Figure 19: Structures chimiques des différents constituants de E7.

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

L'anisotropie diélectrique $\epsilon_a = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$, de ces composés, est positive à la température ambiante, où $\epsilon_{//}$ et ϵ_{\perp} représentent les composantes parallèle et perpendiculaire de la constante diélectrique respectivement. La valeur de ϵ_a , prise de la littérature, est $\epsilon_a = 14.34\epsilon_0$ avec $\epsilon_{//} = 19.54\epsilon_0$, $\epsilon_{\perp} = 5.2\epsilon_0$ et où ϵ_0 est la constante diélectrique dans le vide de valeur $\frac{1}{36 \pi} 10^{-9}$ (unité S.I.). Les indices de réfraction ordinaire et extraordinaire de E7, à la longueur d'onde de 632.8 nm et à température ambiante, sont $n_o = 1.5216$ et $n_e = 1.7378$ respectivement. Le constant élastique de Franck moyenne associée aux trois déformations propres splay, twist et bend est prise de la littérature [73]: $K_{11} = K_{22} = K_{33} = 13.10^{-12} N$. La viscosité de ces composés est prise égale à 0.4 P en accord avec la littérature. Le rayon de courbure effectif est choisi égal à 0.25 r, r étant le rayon moyen de gouttelette.

II.1.2. Le monomère

Le monomère utilisé dans notre étude est un acrylate commercial difonctionnel: le Tripropylène glycol-diacrylate *TPGDA*. Sa structure est présentée sur la figure 20. Ce dernier possède un indice de réfraction: $n_p(\text{TPGDA}) = 1,451$

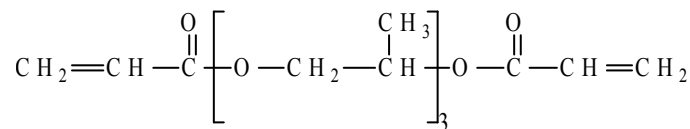


Figure 20. Structure chimique du monomère: Tripropylène glycol diacrylate *TPGDA*.

II.1.3 Le photo-amorceur

La fabrication des composites PDLCs a été faite en irradiant les mélanges en présence d'un photo-amorceur permettant d'amorcer la réaction de polymérisation. Le Darocur 1173 a été utilisée pour amorcer cette réaction avec une lampe UV

II. 2. Méthodes d'élaborations

II.2.1. Echantillons élaborés sous bombardement électronique (EB)

Ces échantillons étaient fabriqués au laboratoire de chimie macromoléculaire de l'université de Lille (France), par la méthode de séparation de phases (entre le cristal liquide et le polymère) induite par polymérisation (des monomères de TPGDA), sous bombardement électronique à partir du mélange initial, cristal liquide/ monomères, homogène composé de 30% en poids de TPGDA et 70% en poids de cristal liquide E7.

Le générateur du faisceau d'électrons est un Electrocurtain Model CB 150 (Energy Sciences Inc) pouvant délivrer un voltage très élevé de 175 kV. L'échantillon préparé est placé sur un convoyeur qui le fait passer sous la source d'irradiation. Les échantillons sont exposés à une dose de 104 kGy en utilisant un courant de faisceau de 7 mA et une vitesse du convoyeur de 0.19 m/s.

II.2.2. Echantillons élaborés sous rayonnement UV

Ces échantillons sont élaborés, par la méthode PIPS sous rayonnement UV fourni par une lampe Minicure MC4-300 de Primarc UV Technology. L'échantillon, destiné à la polymérisation, est placé sur le convoyeur dont on peut régler la vitesse de défilement qui peut varier entre 5 et 75 mm/min. Le photoamorceur utilisé est le Lucirin TPO (BASF) avec une concentration en poids de 2%. La dose reçue par cette série de films est de 150mJ/cm².

L'étude expérimentale de la dynamique de la réponse optique est faite en mesurant, à la température ambiante, la décroissance de la transmission optique d'une lumière non polarisée délivrée par un laser He-Ne ($\lambda = 632.8$ nm) à la sortie de l'échantillon.

Ces expériences, concernant la réponse optique dynamique, sont effectuées en mesurant la transmission optique en fonction du temps après la coupure d'un champ électrique, appliqué au film, d'intensité suffisamment élevée pour supposer que toutes les gouttelettes à l'instant $t=0$ sont

totallement alignées suivant ce champ. Ces mesures rendent compte du phénomène de la relaxation des gouttelettes de cristal liquide.

III. Résultats et discussion

III.1. Indice de réfraction de la matrice de polymère

La réponse électro-optique des films PDLC dépend grandement des indices de réfraction des matériaux qui les composent. L'indice de réfraction de la matrice de polymère, polymérisée en absence de cristal liquide, est différent de celui de la matrice élaborée en présence de ce dernier. En effet, les molécules de cristal liquide restent en effet dissoutes dans la matrice polymère jusqu'à une certaine concentration limite ; ceci mène à un changement de l'indice de réfraction [74-75] de la matrice polymère qui affecte les propriétés de la réponse optique dynamique de ces matériaux.

En supposant que l'indice de réfraction de la matrice polymère n_p a une dépendance linéaire avec les indices de réfraction du cristal liquide E7 et de la matrice polymère pure en fonction de la fraction volumique de cristal liquide γ on peut écrire :

$$n_p = \gamma n_{LC} + (1 - \gamma)n_{pp} \quad (79)$$

où n_{LC} est l'indice de réfraction moyen du cristal liquide :

$$n_{LC} = \sqrt{\frac{2n_o^2 + n_e^2}{3}} \quad (80)$$

et n_{pp} ($n_{pp}=1.4845$) est l'indice de réfraction de la matrice pure mesuré à la température ambiante.

Des expériences de DSC, faites au laboratoire de chimie macromoléculaire de lille1, ont permis de trouver la solubilité limite égale à 32% pour les échantillons élaborés sous EB et à 36% pour ceux obtenus sous irradiation UV, les indices de réfraction de la matrice de polymère correspondants, incluant le cristal liquide dissous, calculés à l'aide de l'équation précédente, sont 1.5198 et 1.5242 respectivement. Ces valeurs sont introduites dans les calculs des courbes théoriques de la relaxation optique de ces matériaux.

III.2. Comportement électro-optique

Les figures 21 et 22 montrent le comportement dynamique de la réponse optique des deux séries d'échantillons PDLC, élaborés respectivement sous, EB et UV, en fonction du temps de relaxation. Ces figures montrent clairement que, dans les deux cas, la transmission optique diminue avec le temps, à partir d'une valeur maximale mesurée à l'instant $t=0$ (au moment où l'on coupe le champ électrique), jusqu'à une valeur minimale. Cette décroissance de la transmission optique s'explique tout simplement par le retour des gouttelettes de l'état orienté à leur état aléatoire en absence de champ. En effet quand les gouttelettes sont totalement orientées suivant le champ, la lumière délivrée par le laser n'est sensible qu'à l'indice de réfraction ordinaire n_o de la gouttelette du cristal liquide. Et puisque l'indice de la matrice de polymère est choisi très proche de ce dernier, alors la lumière traversant l'échantillon PDLC n'est que faiblement diffusée si bien que la lumière transmise est maximale. Quand le champ est coupé, les gouttelettes relaxent vers une configuration d'équilibre aléatoire où l'indice de réfraction moyen d'une gouttelette vu par la lumière diffère de celui de la matrice de polymère, ce qui donne une diffusion de plus en plus importante au fur et à mesure que l'orientation moyenne d'une gouttelette s'approche de l'état aléatoire final en absence de champ. Le retour à cet état d'équilibre aléatoire se fait durant un temps et selon une allure dépendant de plusieurs paramètres physiques du système en particulier des propriétés viscoélastiques, structurales et morphologiques des gouttelettes de cristal liquide ainsi que de l'ancrage à l'interface polymère/cristal liquide. Ces paramètres sont contrôlés essentiellement par les facteurs du procédé de séparation de phase utilisée dans l'élaboration de ces échantillons. Ces figures montrent que l'allure de la décroissance de la réponse optique ne suit pas une exponentielle simple pour les deux séries de films (UV et EB) et que les courbes traduisant la relaxation de la transmission lumineuse est plus rapide pour les films élaborés sous bombardement électronique. Ces caractéristiques spécifiques s'expliquent, certainement, par le fait que, dans le cas des échantillons PDLC élaborés sous UV, les domaines de cristal liquide inclus dans la matrice polymère, présentent une polydispersité, en taille et en forme, relativement importante par rapport aux échantillons élaborés sous EB; Ces conclusions sont bien confirmées par les observations des photographies des morphologies de ces systèmes, faites par microscopie électronique [76].

Transmission

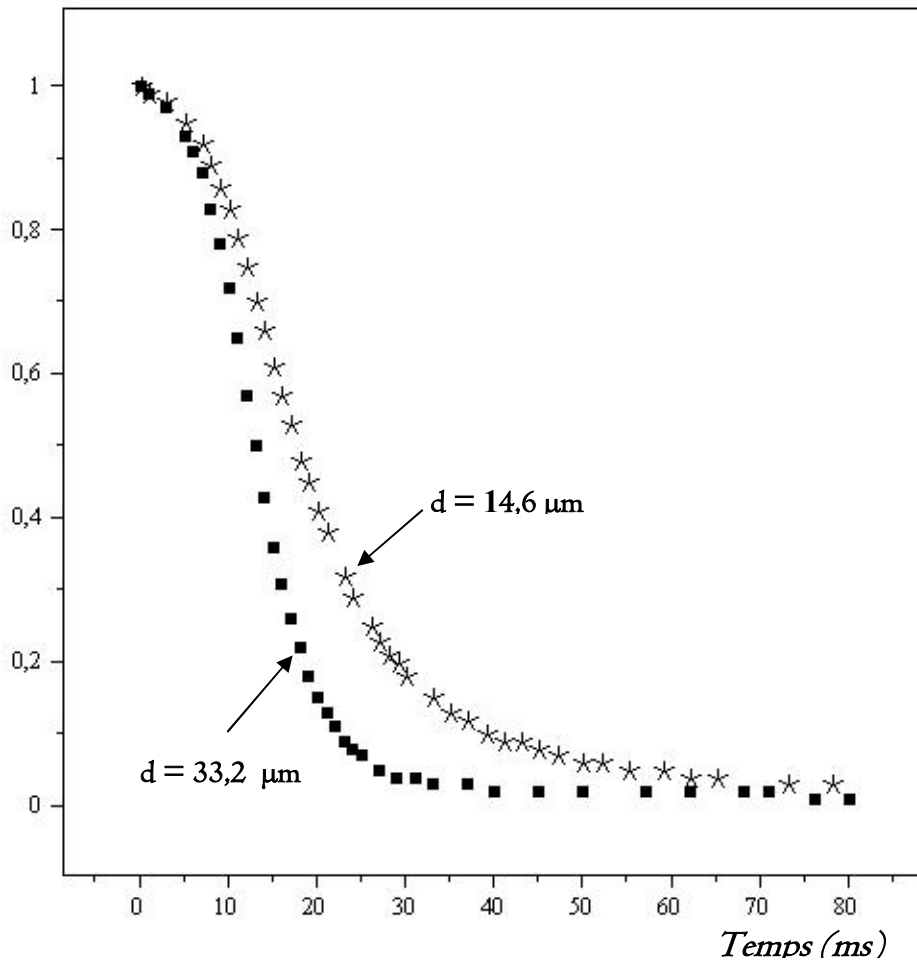


Figure 2I : Réponse dynamique expérimentale de deux échantillons PDLC, d'épaisseur $d=14,6 \mu\text{m}$ et $33,2 \mu\text{m}$, élaborés sous bombardement électronique EB

Transmission

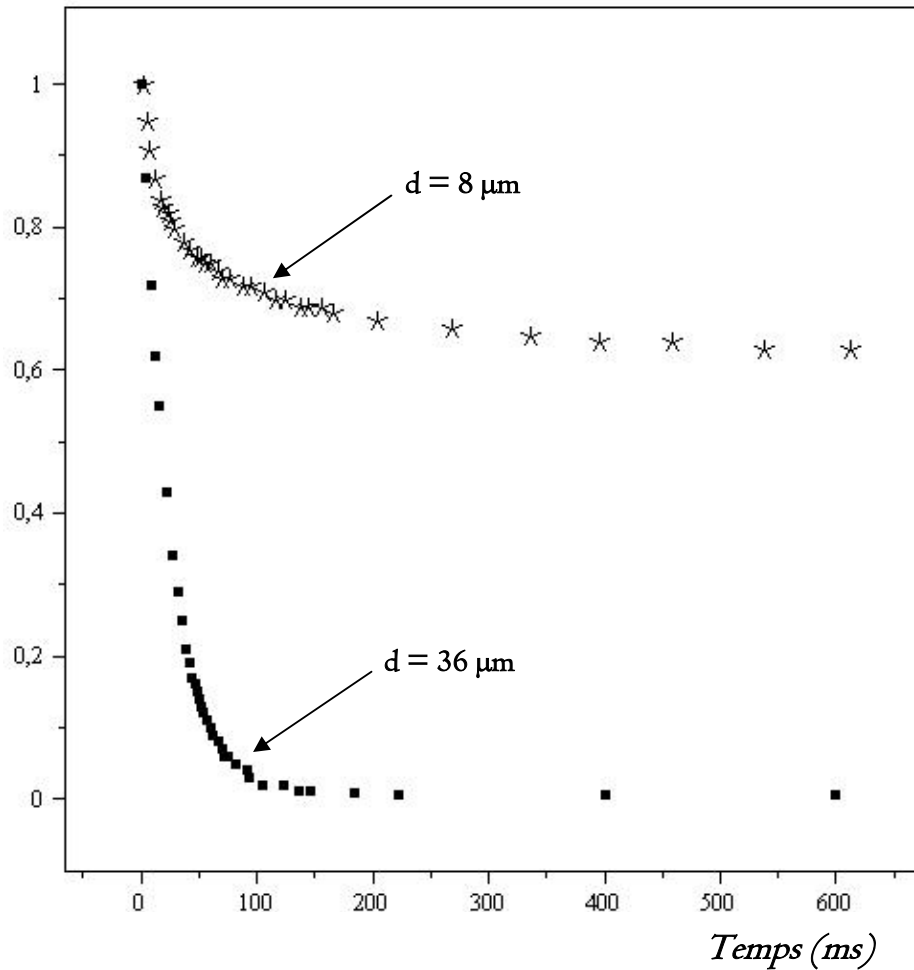


Figure 22: Réponse dynamique expérimentale de deux échantillons PDLC, d'épaisseur $d=8 \mu\text{m}$ et $36 \mu\text{m}$, élaborés sous bombardement UV

On observe aussi qu'une augmentation de l'épaisseur du film se traduit par une diminution du temps de relaxation de la transmission optique, ce qui est en accord avec la loi de Beer Lambert. Les films épais nécessitent, en effet, des voltages élevés pour commuter et par conséquent relaxent plus rapidement quand le champ est coupé subitement. On observe aussi, comme attendu, que la valeur de la transmission à l'état stationnaire, c'est à dire pour des temps lents par rapport aux temps de relaxation, est plus élevée quand l'épaisseur est faible. Précisons par ailleurs que la valeur maximale de la transmission (100%) correspondant à l'instant initial, au moment où l'on coupe le champ électrique appliqué au film, n'est pas obtenue par le modèle, mais introduite manuellement dans le calcul; cela nous permet de supposer qu'à cet instant $t=0$, toutes les gouttelettes sont totalement alignées suivant le champ quelque soit leur mode d'élaboration et leur épaisseur.

IV. Résultats théoriques

IV.1. Introduction

Le calcul de la transmission optique I d'un film PDLC en fonction du voltage se fait à l'aide de l'équation suivant

$$I = I_0 e^{-\gamma d} \quad \text{avec} \quad \gamma = \rho \sigma$$

I_0 est l'intensité de la lumière incidente, ρ est la densité, en nombre, des gouttelettes dans le film PDLC, σ est la section efficace totale de diffusion et d est l'épaisseur du film.

En utilisant les deux approches théoriques RGA et ADA décrits dans le chapitre précédent:

En résumé, pour un voltage appliqué et une épaisseur du film donnés, deux valeurs de la transmission peuvent calculées :

$$I^{RGA} = I_0 e^{-\rho \sigma^{RGA} d} \quad \text{en utilisant la RGA}$$

$$I^{ADA} = I_0 e^{-\rho \sigma^{ADA} d} \quad \text{en utilisant l'ADA}$$

D'autre part, quelques paramètres importants, qui contrôlent de façon cruciale la réponse optique de ces matériaux PDLC, sont considérés. En soustrayant la quantité de cristal liquide qui reste dissoute dans la matrice de polymère, on déduit la concentration en poids, du cristal liquide réellement confiné à l'intérieur les gouttelettes :

- Concernant les échantillons élaborés sous EB est de $(100-32)70\% = 47.6\%$.
- Pour les échantillons préparés sous le rayonnement UV, il est de $(100-36)70\% = 44.8\%$.
- La densité en nombre, ρ , des gouttelettes de cristal liquide dispersées dans la matrice polymère vaut $0.476/V_d$ pour les échantillons élaborés sous bombardement électronique et Pour les échantillons élaborés sous rayonnement UV, elle vaut $0.448/V_d$. ou V_d est le volume de la gouttelette qu'on suppose avoir une forme sphérique.

- Le paramètre d'ordre de gouttelette, S_d , pour une gouttelette bipolaire est de 0,75. Le constant diélectrique de la matrice de polymère, déterminée expérimentalement [78], vaut $\varepsilon_p = 4.75 \varepsilon_0$.

L'étude de la dynamique de la réponse optique de ces matériaux hétérogènes complexes peut s'avérer quelque peu difficile car certains paramètres décrivant la structure de ces matériaux, en particulier l'excentricité ξ , le rayon de courbure effectif moyen R_{eff} , le paramètre d'ordre de gouttelette S_d , ne sont pas bien connus expérimentalement.

IV.2. Effet de la taille des gouttelettes

L'effet de la taille des gouttelettes [78-79] d'un film PDLC sur la relaxation de la réponse optique est illustré sur les figures 23 et 24 qui montrent les courbes traduisant la décroissance de la transmission en fonction du temps de relaxation calculée dans les deux approximations ADA et RGA respectivement, pour différents tailles de gouttelettes ($r=0.1, 0.15, 0.20 \mu m$). L'épaisseur du film ($15\mu m$) ainsi que le volume total (47,6%) occupé par les gouttelettes de cristal liquide contenues dans l'échantillon, sont maintenus constants. La constante élastique du cristal liquide est $K=0,8 \cdot 10^{-13}$ et le coefficient de viscosité est $\Gamma=0,4 P$.

Les courbes montrent clairement que, dans les deux approximations théoriques, la relaxation devient plus rapide quand la taille moyenne de gouttelette diminue ; Cet effet s'explique certainement par le fait que les molécules de cristal liquide confinées à l'intérieur de la gouttelette voient un ancrage, crée au niveau de l'interface polymère/cristal liquide, qui est d'autant plus fort quand la taille diminue. En d'autres termes, quand la gouttelette est de petites dimensions, sa configuration et sa structure deviennent plus stables énergétiquement et par conséquent elles relaxent rapidement après coupure du champ électrique.

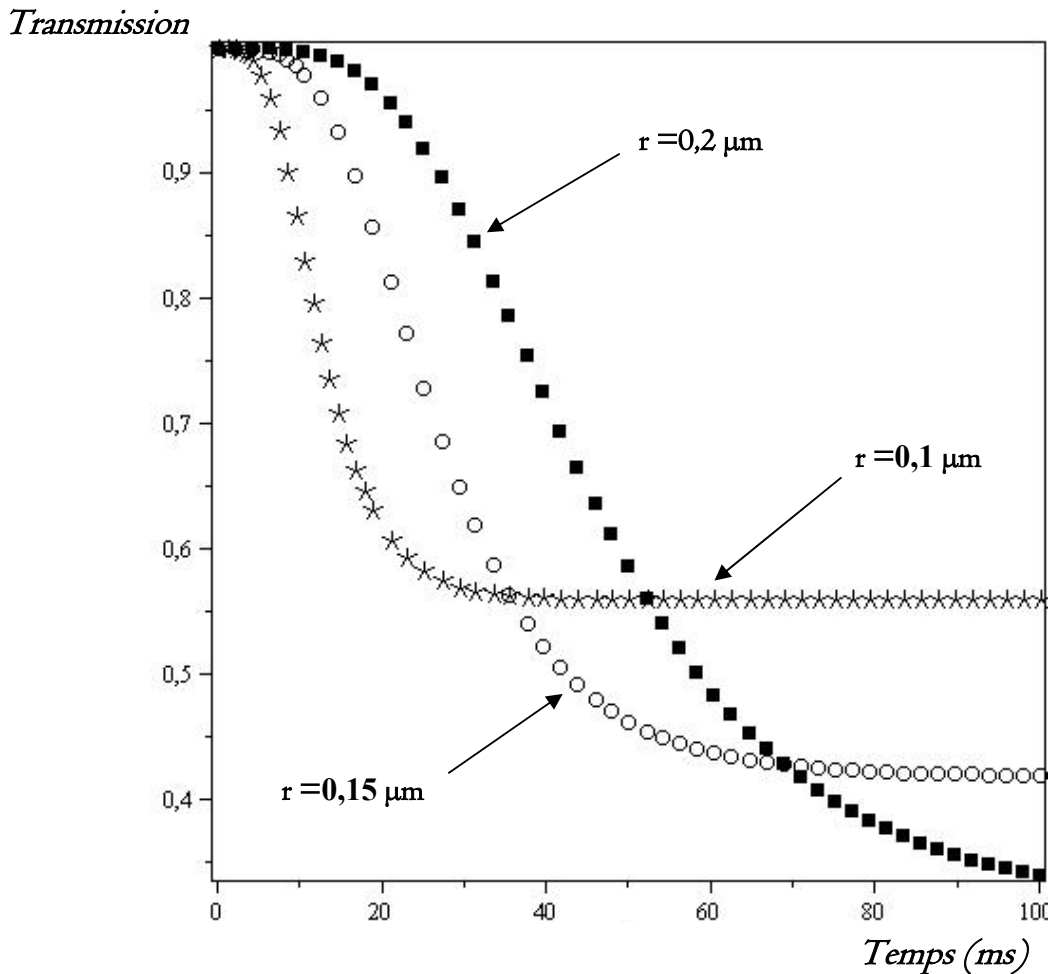


Figure 23: Relaxation de la transmission théorique en fonction du temps, pour différentes tailles de gouttelette, calculée dans l'approximation de l'ADA; l'épaisseur du film est $d=15\mu\text{m}$ et la constante élastique est $K=0,8.10^{-13}\text{N}$. $\Gamma=0,4\text{P}$.

Nous observons aussi que la transmission dans l'état off, calculée pour des temps lents devant les temps de relaxation pour les différentes tailles, décroît quand la taille des gouttelettes augmente. Cet effet qui apparaît de façon plus significative dans le cas de l'ADA s'explique certainement par le fait que la différence entre la taille des gouttelettes et la longueur d'onde de la lumière laser incidente ($\lambda=632,8\text{nm}$) augmente quand la taille diminue ; le film devient transparent pour des gouttelettes possédant des tailles de dimensions beaucoup plus petites que la longueur d'onde et il devient opaque quand la taille des gouttelettes s'approche de la longueur d'onde de la lumière incidente.

On remarque aussi que les temps de relaxations calculés dans l'approche de l'ADA sont plus lents que ceux obtenus par la RGA ; ce qui est normal puisque la RGA s'applique à un film contenant des gouttelettes de petites tailles alors que l'ADA s'accorde bien à un échantillon incluant des gouttelettes de dimensions relativement grandes devant la longueur d'onde de la lumière . Or les molécules qui sont situées au cœur d'une gouttelette de grande dimension se trouvent éloignées de l'interface polymère/cristal liquide et sont donc faiblement ancrées contrairement aux gouttelettes de très petites tailles dont les molécules sont fortement ancrées et qui manifestent par conséquent des effets de relaxation plus rapides.

Transmission

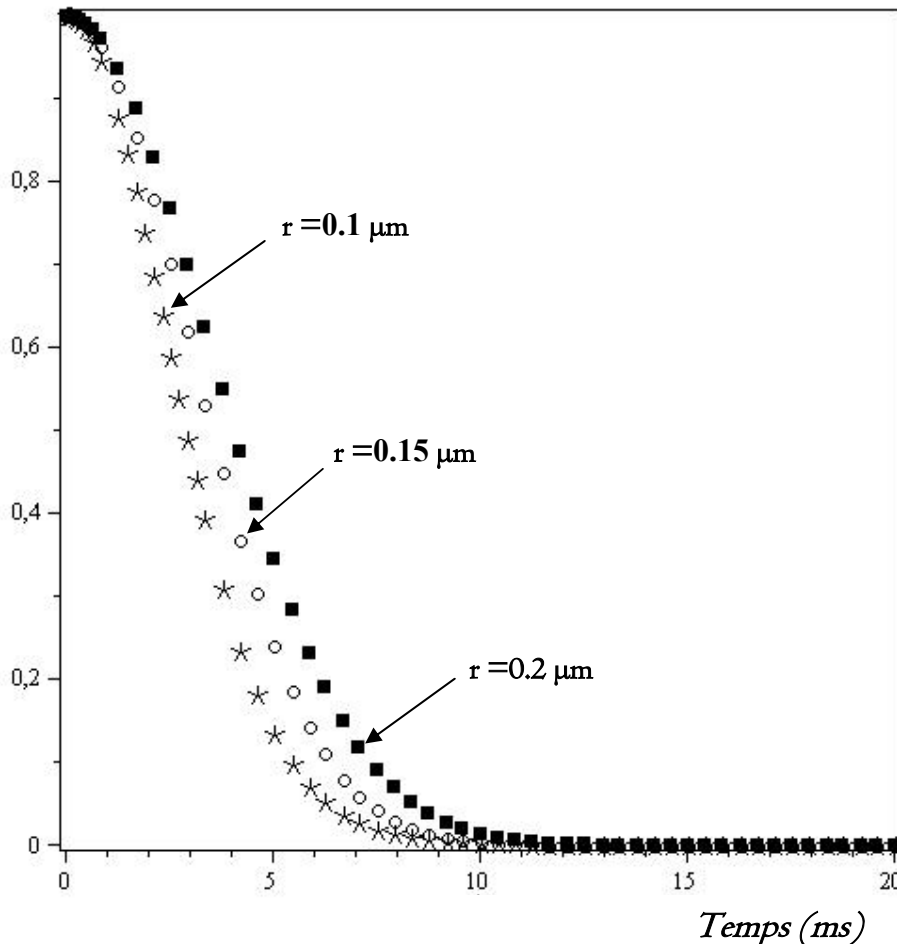


Figure 24: Relaxation de la transmission théorique en fonction du temps, pour différentes tailles de gouttelette, calculée dans l'approximation de la RGA; l'épaisseur du film est $d=15\mu\text{m}$ et la constante élastique est $K=0,8 \cdot 10^{-13}\text{N}$. $\Gamma=0,4\text{P}$.

IV.3. Effet de l'épaisseur du film

L'effet de l'épaisseur sur la dynamique de la réponse optique est montré sur les figures 25 et 26 traduisant les variations de la transmission optique d'un film PDLC en fonction du temps dans les 2 approches ADA et RGA, pour différentes épaisseurs de film ($d=10, 20, 30 \mu\text{m}$). Le rayon de la gouttelette est $r=0.15 \mu\text{m}$, la constante élastique est $K=0,8.10^{-13}$ et le coefficient de viscosité est $\Gamma=0,4 \text{ P}$.

Transmission

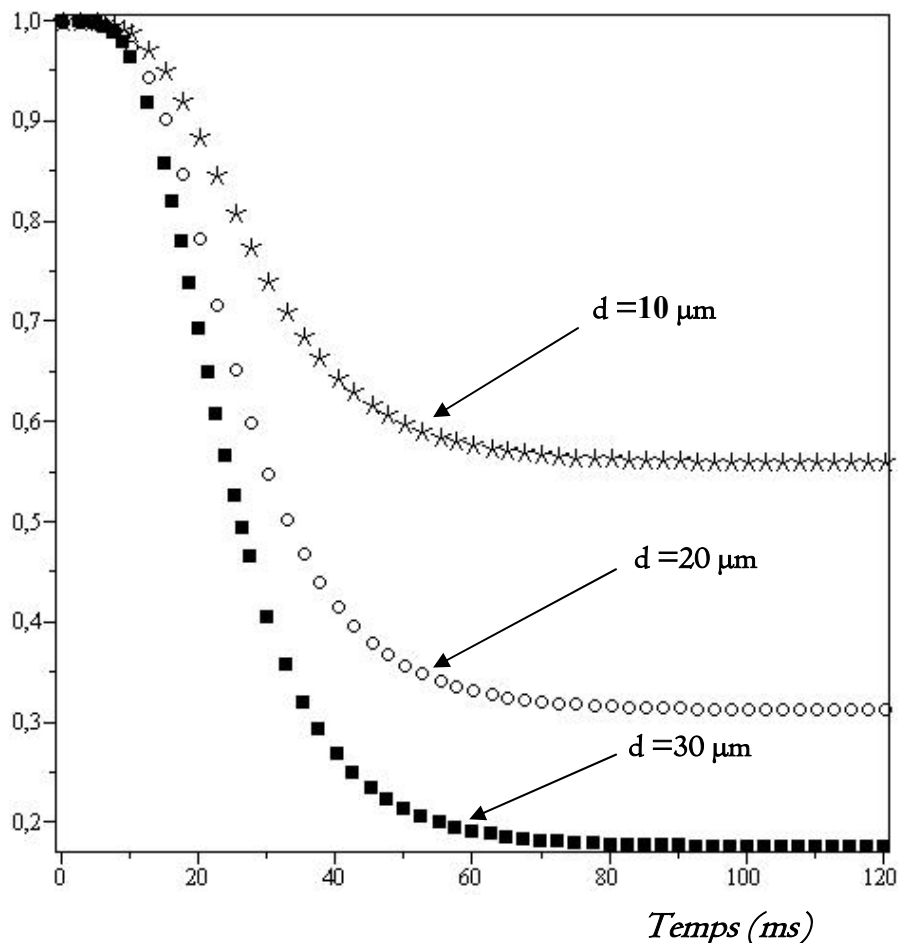


Figure 25: Relaxation de la transmission théorique en fonction du temps, pour différentes épaisseurs de film calculée dans l'approximation de l'ADA; le rayon moyen de gouttelette est $r=0,15\mu\text{m}$ et la constante élastique est $K=0,8.10^{-13}\text{N}$. $\Gamma=0,4 \text{ P}$.

Nous observons, ce qui est en accord avec la loi de Beer Lambert, que lorsque l'épaisseur du film augmente, la transmission à l'état off, pour des temps lents devant les temps de relaxation, diminue. On observe aussi, comme attendu, que les gouttelettes dans un film d'épaisseur importante relaxent plus rapidement que celles d'un film d'épaisseur de faible épaisseur ; cet effet est en accord avec des expériences sur la réponse électrooptique de ces matériaux en présence de

champ électrique, qui ont montré que les films épais commutent (de l'état opaque à l'état transparent) pour des valeurs de champ élevés, donc relaxent rapidement, après coupure du champ. Notons aussi que la forme des courbes ne subit, cependant, pas de changement significatif ; ceci pourrait se voir mieux si les valeurs de la transmission à l'instant initial ($t=0$), calculées pour les trois épaisseurs, n'étaient pas normalisées.

Ces figures montrent aussi que les relaxations calculées en utilisant la RGA sont plus rapides que celles obtenus dans le cas de la ADA.

Transmission

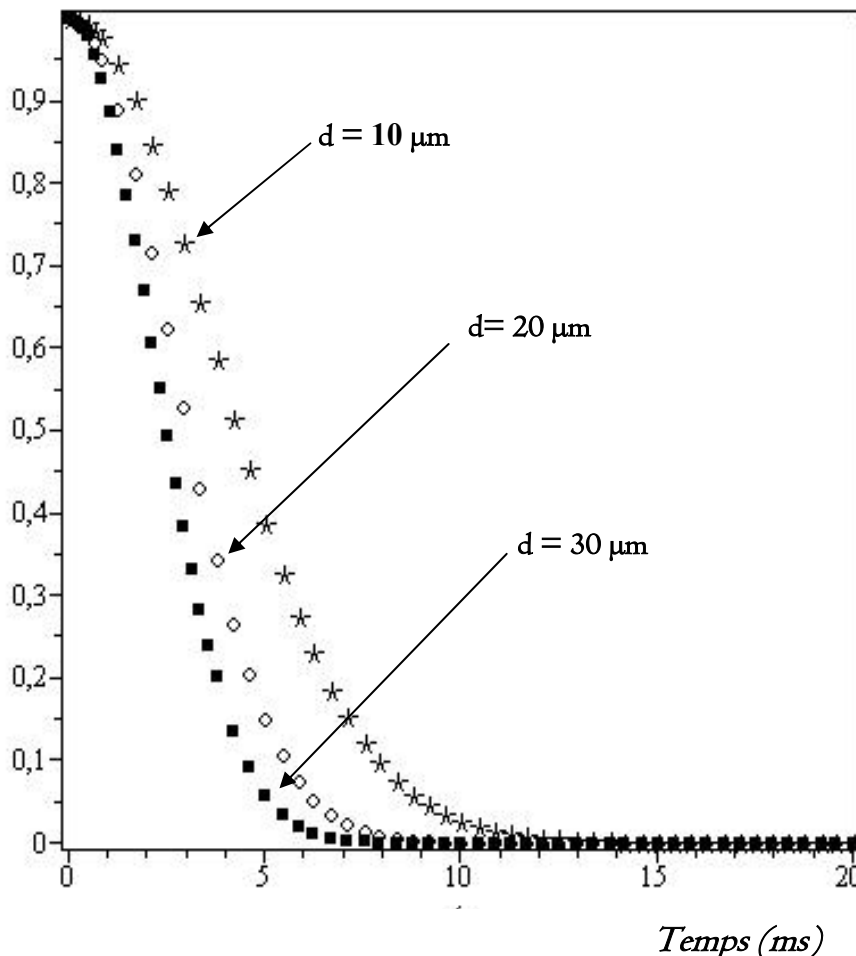


Figure 26: Relaxation de la transmission théorique en fonction du temps, pour différentes tailles de gouttelette, calculée dans l'approximation de la RGA; la taille de gouttelette est $r=0,15\mu\text{m}$ et la constante élastique est $K=0,8.10^{-13}\text{N}$. $\Gamma=0,4 \text{ P}$.

IV.4. Effet de variation du constant élastique K

Le comportement de la dynamique de la réponse optique sous l'effet de la constante élastique K du cristal liquide, est clairement illustré sur la figure 27 qui traduit la décroissance de la transmission en fonction du temps calculée en utilisant les deux approches ADA et RGA, pour trois valeurs de K ($0,6 \cdot 10^{-13}$, $0,8 \cdot 10^{-13}$, $1 \cdot 10^{-13}$). L'épaisseur du film est $d=15\mu\text{m}$, le rayon moyen de gouttelette est $r=0,15\mu\text{m}$ et le coefficient de viscosité est $\Gamma=0,4\text{ P}$.

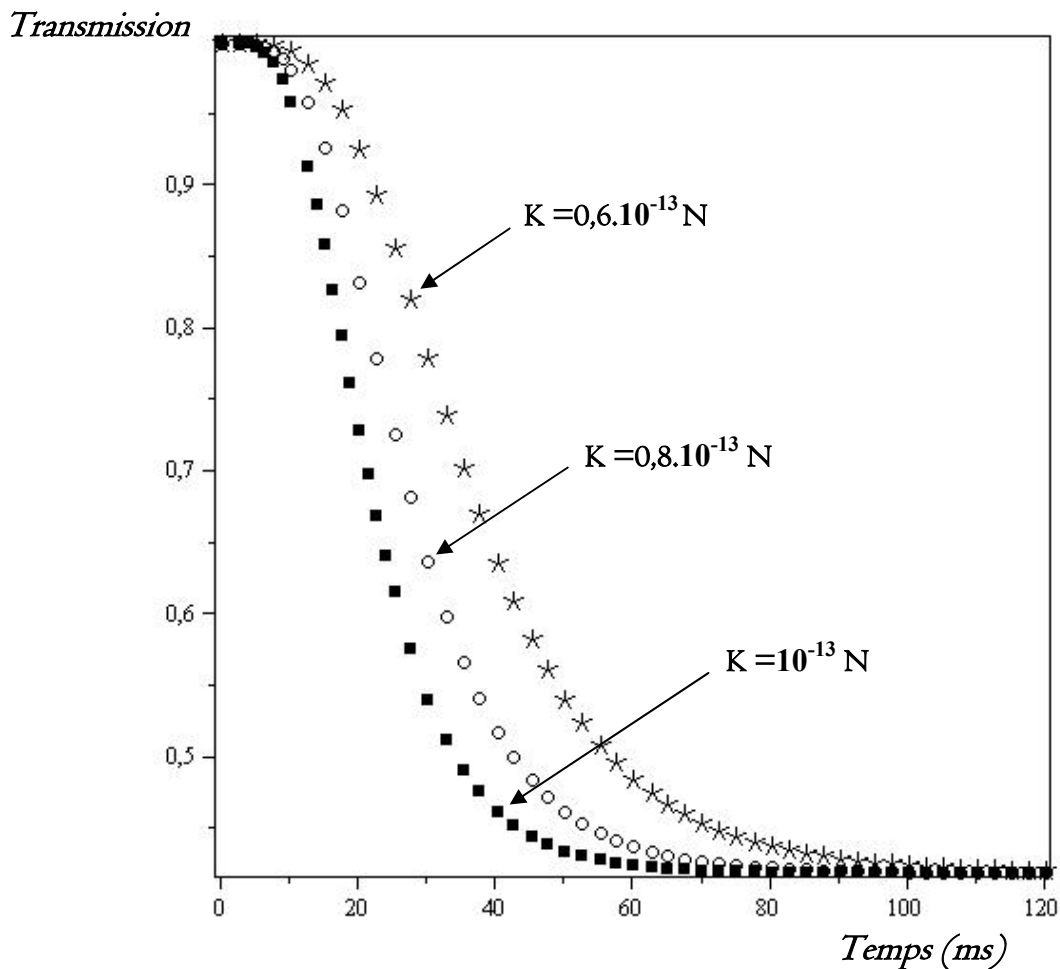


Figure 27: Relaxation de la transmission théorique en fonction du temps, pour différentes valeurs de constant élastique K , calculée dans l'approximation de l'ADA; l'épaisseur du film est $d=15\mu\text{m}$ et la viscosité Γ égal à $0,4\text{ P}$

Les courbes montrent clairement que lorsque la constante élastique du cristal liquide, contenu à l'intérieur de la gouttelette, augmente la relaxation de la transmission optique du film devient plus rapide. Cet effet est tout à fait normal puisqu'une valeur élevée de cette constante élastique fait que la gouttelette nécessite des valeurs de champs plus importants pour commuter et par

conséquent relaxe rapidement vers l'état d'équilibre stationnaire si ce champ est coupé. Les courbes calculées dans les deux approches sont similaires de par leur forme. Par ailleurs, là aussi le calcul utilisant l'approximation de la RGA aboutit à des relaxations plus faibles.

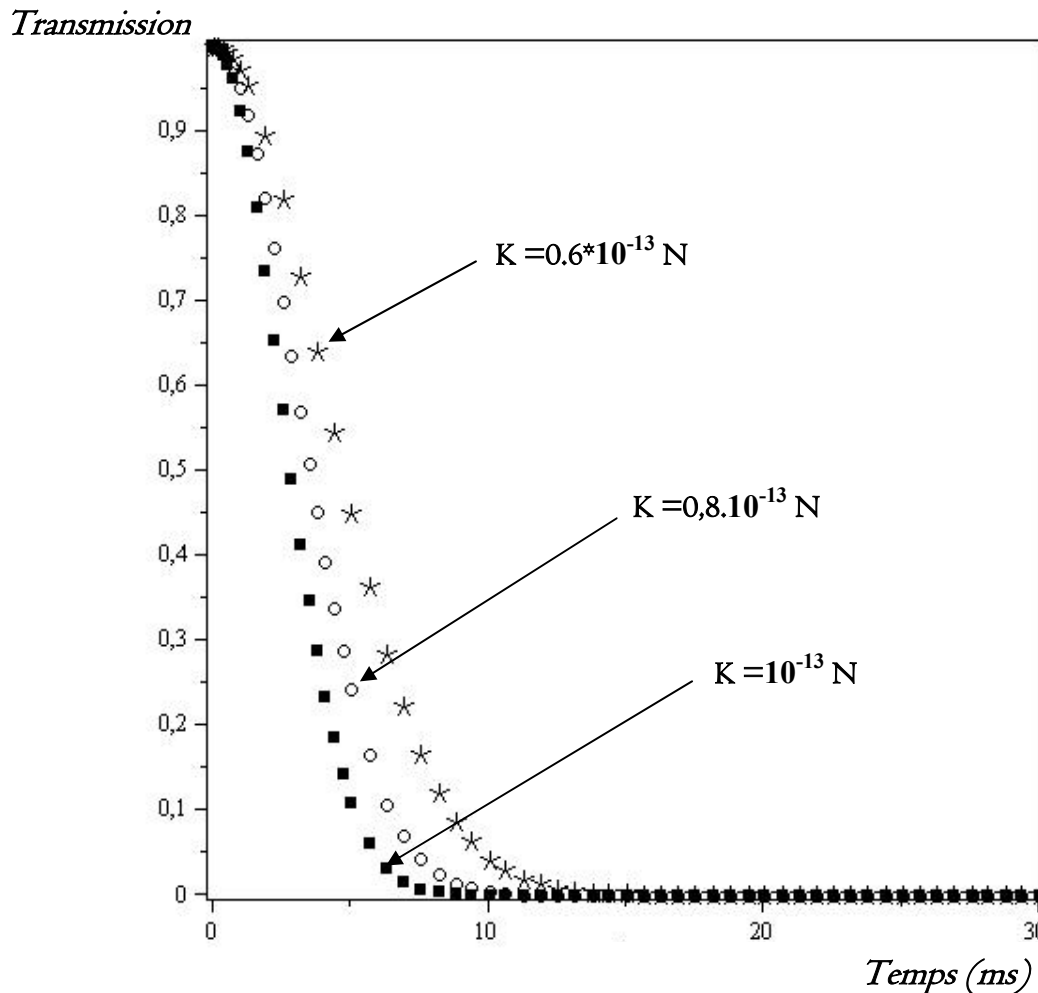


Figure 28: Relaxation de la transmission théorique en fonction du temps, pour différentes valeurs de constant élastique K , calculée dans l'approximation de la RGA; l'épaisseur du film est $d=15\mu\text{m}$ et la viscosité Γ égal à $0,4 \text{ P}$

IV.5. Effet de la viscosité

L'effet de la viscosité sur la réponse dynamique de la transmission optique d'un film PDLC est illustré sur les figures 29, 30 qui montrent les variations de la transmission en fonction du temps pour différentes valeurs de la viscosité Γ (0,2, 0,4, 0,6). La constant élastique K égale à $0,8 \cdot 10^{-13}$, le rayon moyen de gouttelette est $r=0,15\mu\text{m}$ et l'épaisseur du film est $d=15\mu\text{m}$. Ces figures montrent de façon claire que, si on se limite à d'un point de vue purement forme des courbes, l'effet de la viscosité est similaire à celui de la constante élastique K ; ce qui est évident puisque

ces deux paramètres interviennent au niveau de la même équation (équation 43) avec des effets inverses; le temps de relaxation augmente quand la viscosité augmente. Notons finalement, comme précédemment, que la transmission relaxe plus rapidement dans cas de la RGA par rapport à l'ADA.

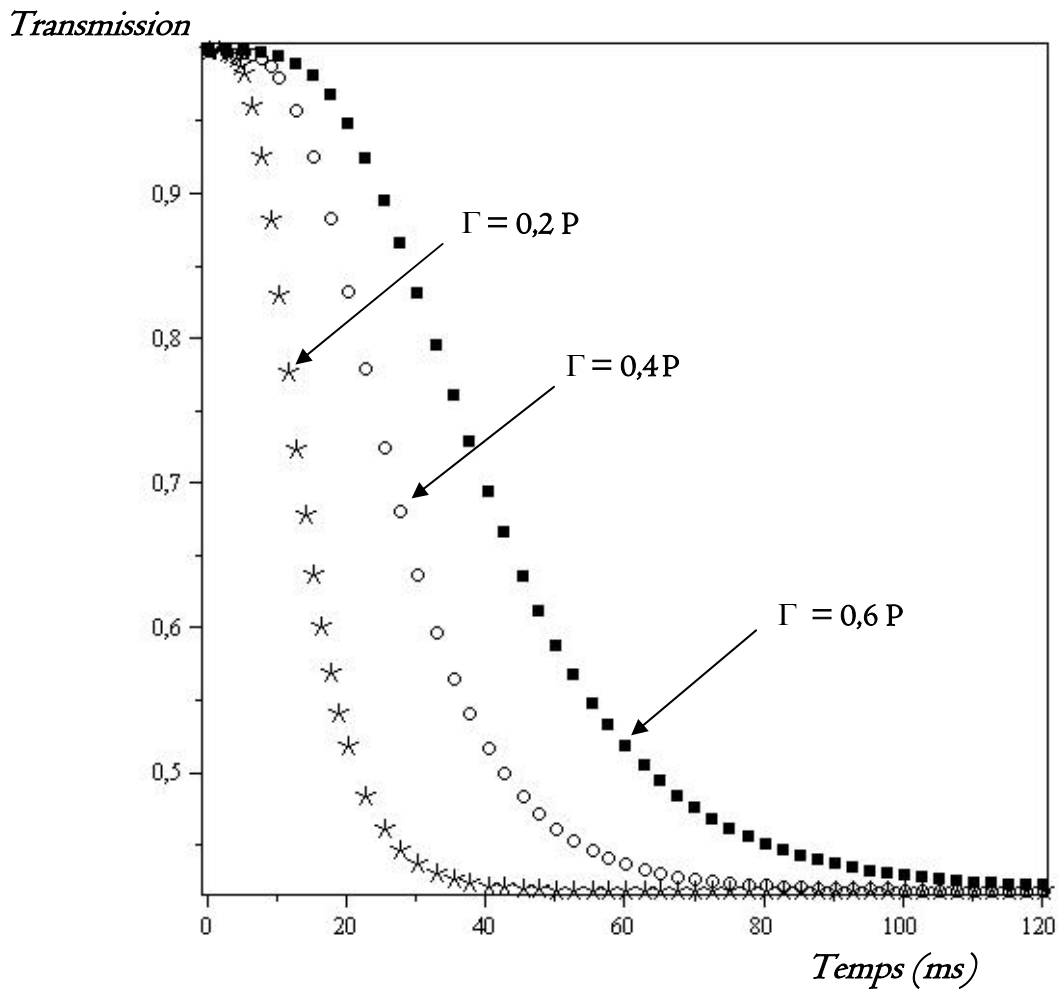


Figure 29: Relaxation de la transmission théorique en fonction du temps, pour différentes valeurs de la viscosité, calculée dans l'approximation de l'ADA; le rayon moyen de gouttelette est $r=0,15\mu\text{m}$, l'épaisseur du film est $d=15\mu\text{m}$ et la constante élastique est $K=0,8.10^{-13}\text{N}$.

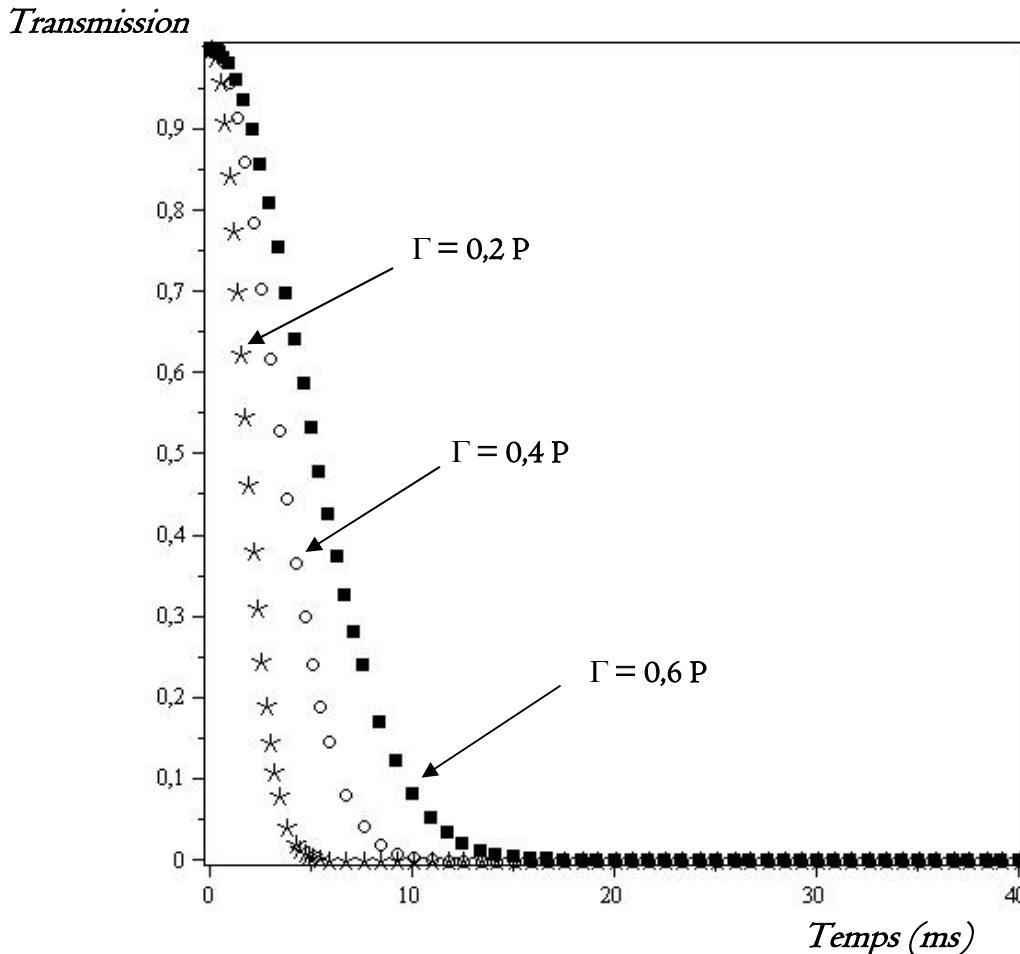


Figure 30 : Relaxation de la transmission théorique en fonction du temps, pour différentes valeurs de la viscosité, calculée dans l'approximation de la RGA; le rayon moyen de gouttelette est $r=0,15\mu\text{m}$, l'épaisseur du film est $d=15\mu\text{m}$ et la constante élastique est $K=0,8.10^{-13}\text{N}$.

V. Comparaison des résultats électro-optique avec la théorie

En les comparant avec les courbes de relaxation de la transmission optique expérimentales obtenues pour les deux séries d'échantillons, élaborés par séparation de phase induite par polymérisation sous bombardement électronique (EB) et sous rayonnement ultraviolet (UV) respectivement et représentées sur les figures 21 et 22, on peut dire que les résultats théoriques mentionnés ci-dessus sont en accord avec l'expérience si on se limite à un point de vue qualitatif. Il est à noter, par ailleurs, en faisant une comparaison entre les courbes de relaxation de la transmission optique expérimentales et théoriques et en se limitant uniquement à la forme des courbes, que seuls les échantillons élaborés par bombardement électronique présentant une relaxation de la transmission qui peut être décrite de façon relativement convenable avec le modèle utilisant les deux régimes de l'ADA et de la RGA ; on voit bien, en effet, que les temps

de relaxation obtenus expérimentalement pour les échantillons UV sont lents (de l'ordre de 40ms) si on les compare avec ceux des films élaborés sous bombardement électronique qui sont de l'ordre d'une dizaine de millisecondes. On précise que cette comparaison est faite en considérant des films de même épaisseur.

En effet, dans ces deux approches, les mesures de la relaxation de la transmission optique faites sur les films élaborés sous bombardement électronique et la théorie montrent des courbes présentant des formes semblables avec des temps de relaxation qui peuvent être d'autant plus proches si on effectue une optimisation des courbes théoriques.

Les deux seuls paramètres utilisés pour le fit dans l'étude de la dynamique de la réponse optique expérimentale sont le rayon r de la gouttelette et la constante élastique moyenne K du cristal liquide confiné à l'intérieur des gouttelettes. On a imposé à ce rayon de garder des valeurs situées entre 100 et 200 nm, conformément aux observations sur la morphologie de ces systèmes obtenues par la microscopie électronique. Tous les autres paramètres sont maintenus fixes durant les calculs à l'exception de l'épaisseur du film qui est introduite manuellement.

Par ailleurs sachant que la majorité des paramètres de nos systèmes PDLC, notamment l'excentricité de la gouttelette, le rayon de courbure effectif, la viscosité du cristal liquide, la morphologie des gouttelettes, ne sont pas suffisamment bien connus, l'équation théorique, traduisant la décroissance de la transmission dans le temps, est choisie de façon à ce que les valeurs de la transmission à l'état off, pour des temps lents, coïncident avec les données expérimentales. La courbe théorique sera ainsi complètement déterminée et son accord avec l'expérience s'achèvera en optimisant les paramètres r et K .

La confrontation des courbes de réponse optique dynamique expérimentales, pour différentes épaisseurs, avec les calculs obtenus par le modèle utilisant les approches ADA et RGA sont montrées sur les figures 31, 32, 33 et 34.

- *Echantillon UV*

Pour les échantillons élaborés sous rayonnement UV, l'accord observé entre les calculs théoriques basés sur les deux approches, RGA (figure31) et ADA (figure32) et les valeurs expérimentales n'est pas bon en général. On observe cependant une coïncidence durant les premières 20 ms du début de la première étape rapide de la relaxation. Pour des temps supérieurs, la différence entre les valeurs théoriques et expérimentales est significative, notamment pour les petites épaisseurs; les transmissions calculées par le modèle sont inférieures à celles obtenues expérimentalement. Pour ces échantillons on obtient un rayon moyen de gouttelettes r de l'ordre de $0,15 \mu\text{m}$ et une constante élastique K de l'ordre de $0,13 \cdot 10^{-13} \text{N}$ dans le cas de la RGA et de l'ordre de $0,8 \cdot 10^{-13} \text{N}$ dans le cas de l'ADA. La valeur théorique obtenue par l'ADA s'avère être proche de la valeur mentionnée dans la littérature (10^{-12}). Notons que notre modèle est très simpliste et est supposé décrire un matériau homogène incluant une distribution uniforme de gouttelettes de même forme (sphéroïdale) et de même taille. Or, dans la réalité, un système PDLC est très complexe présentant une grande polydispersité en taille et en forme des gouttelettes. Les effets d'ancrage à l'interface polymère/cristal liquide qui peuvent être importants surtout pour les petites tailles ne devraient pas non plus être négligés.

Ces effets nous mènent à penser que ces films complexes, élaborés sous UV, doivent certainement présenter plusieurs modes de relaxation et nécessitent par conséquent un modèle plus élaboré pour une bonne description de leur réponse optique. Les courbes expérimentales montrent bien, en effet, que l'on est en présence d'au moins deux modes de relaxation, un mode rapide qui intervient au début de la relaxation suivi d'un mode lent. Le mode rapide semble être bien décrit par l'approche de l'ADA, en particulier pour les faibles épaisseurs.

Transmission

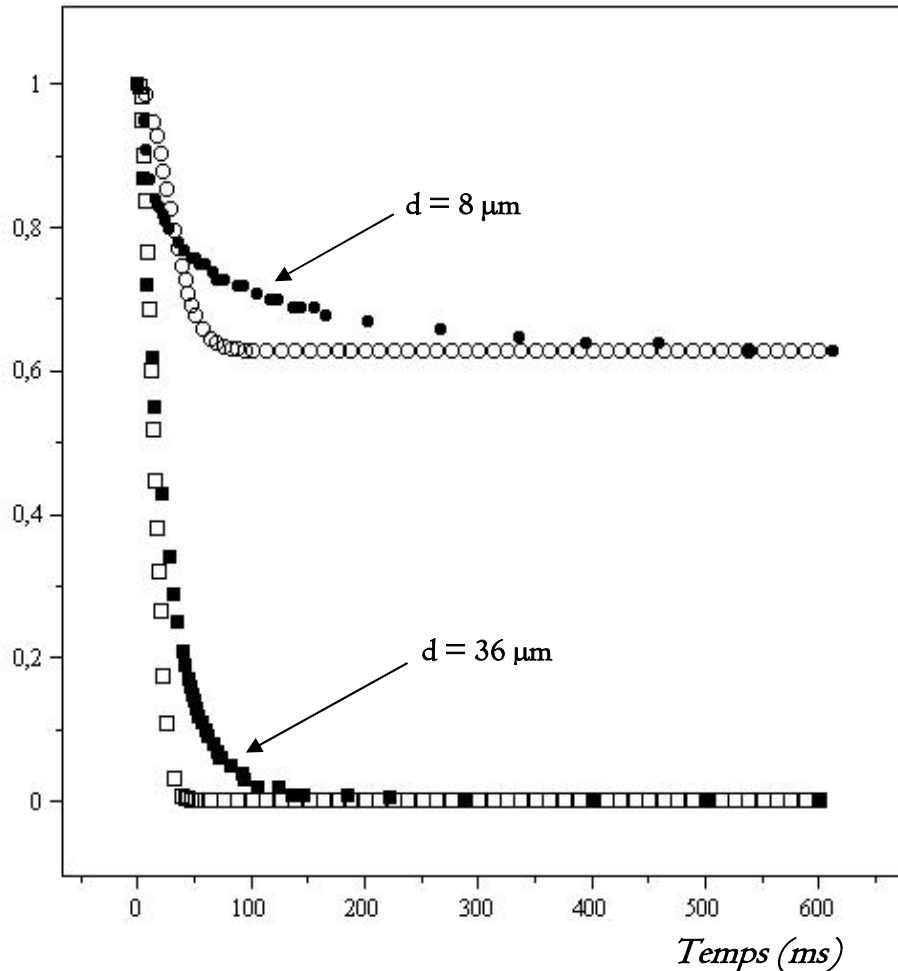


Figure 31: Relaxation théorique (symbole ouvert) et expérimental (symbole fermé) de la transmission en fonction du temps de films PDLC élaborés sous UV. Le modèle est basé sur la RGA, le rayon moyen de gouttelette est $r=0,15\mu\text{m}$ et la constante élastique est $K=0,13.10^{-13}\text{N}$.

Le modèle, donné ici, n'est basé que sur des hypothèses simples et ne peut donc donner qu'une description qualitative de ces matériaux et le fait de trouver des paramètres de fit différents de ceux du cristal liquide nématique donnée dans la littérature n'est pas surprenant. L'effet de la polydispersité qui est relativement important dans le cas des échantillons UV n'a pas été pris en compte dans le modèle discuté ici.

En conclusion on peut dire qu'en ce qui concerne ces films PDLC, élaborés sous rayonnement UV, les résultats théoriques présentent un certain accord avec l'expérience si on se limite à un point de vue qualitatif.

Transmission

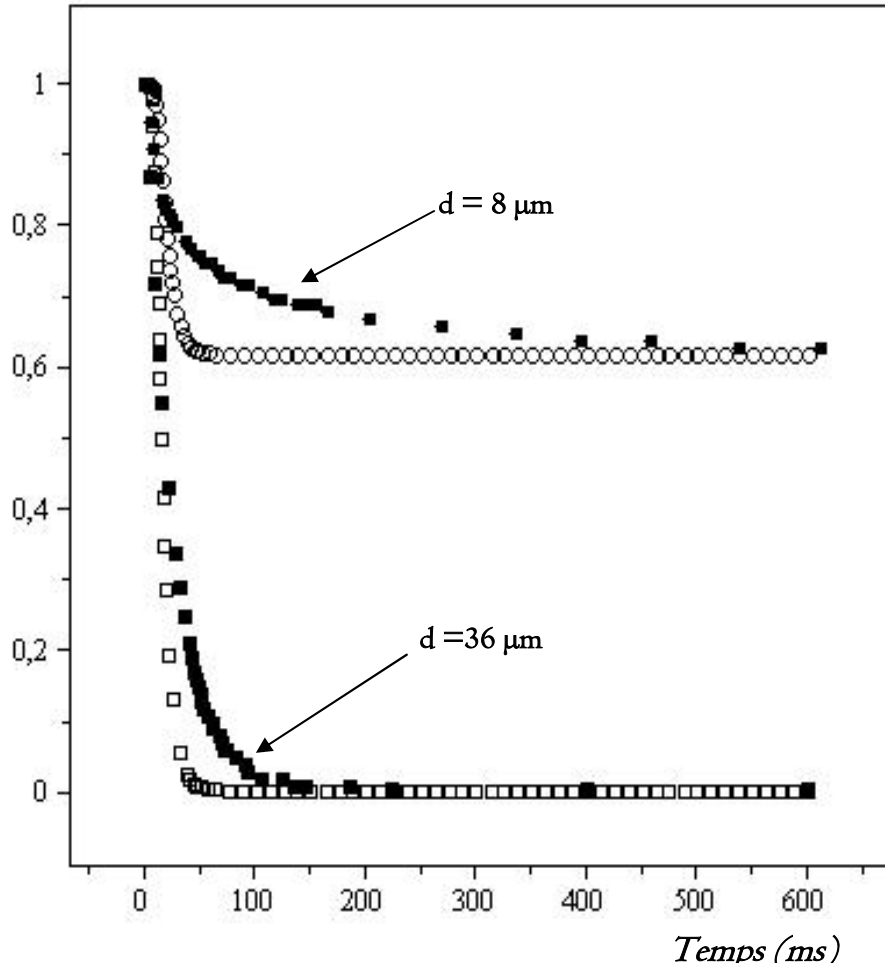


Figure 32: Relaxation théorique (symbole ouvert) et expérimental (symbole fermé) de la transmission en fonction du temps de films PDLC élaborés sous UV. Le modèle est basé sur l'ADA, le rayon moyen de gouttelette est $r=0,15\mu\text{m}$ et le constant élastique est $K=0,8.10^{-13}\text{N}$.

- *Echantillon EB*

Les figures 33 et 34 montrent la confrontation des résultats théoriques et expérimentaux de la relaxation de la transmission optique des échantillons PDLC élaborés sous bombardement électronique en utilisant les deux approximations ADA et RGA respectivement. Nous observons, en général, un bon accord entre l'expérience et la théorie quelque soit l'approche utilisée et quelque soit l'épaisseur du film analysé. Ces échantillons présentent une relaxation plus rapide que celle observée dans les échantillons UV. Si on fait abstraction du tout début de la relaxation (durant 2 ou 3 ms), l'allure des courbes expérimentales semblent montrer la présence d'un seul mode de relaxation, ce qui veut dire que ces films, élaborés sous EB, sont moins complexes que ceux fabriqués par polymérisation en présence de rayonnement UV. Les observations faites sur la

morphologie de ces films, obtenues par microscopie électronique, on montré en effet que ces échantillons contiennent des gouttelettes possédant une morphologie relativement uniforme. Ceci mène à penser que ces matériaux ne sont pas aussi complexes que ceux élaborés sous UV et peuvent par conséquent être décrits de façon convenable avec ce modèle, comme le montrent les courbes des figures 33 et 34. Le calcul théorique a donné un rayon moyen de $0,11 \mu\text{m}$ pour les deux approches et une constante élastique K de $0,13 \cdot 10^{-13} \text{N}$ pour la RGA et de $0,80 \cdot 10^{-13} \text{N}$ pour l'ADA qui est plus proche de la valeur mentionnée dans la bibliographie.

En conclusion on peut dire que le modèle développé ici donne une bonne description de la réponse optique dynamique des échantillons élaborés par polymérisation sous bombardement électronique.

Transmission

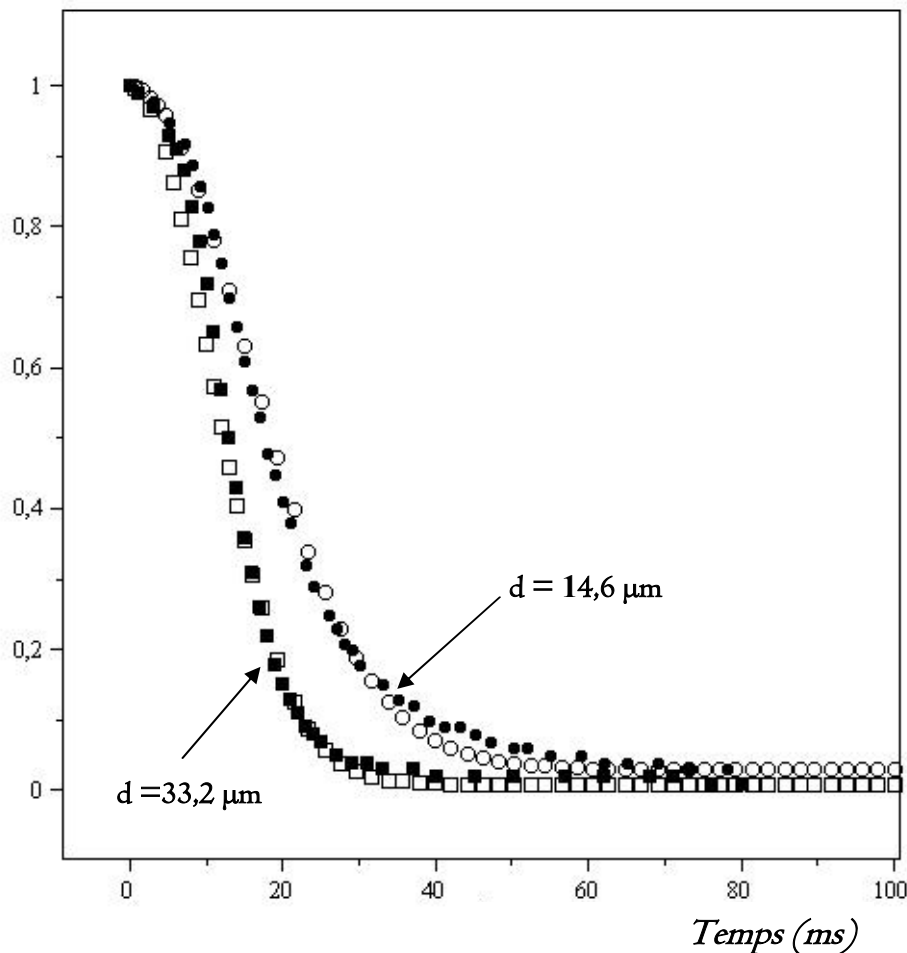


Figure 33: Variation théorique (symbole ouvert) et expérimental (symbole fermé) de la transmission en fonction du temps de films PDLC élaborés sous EB. Le modèle est basé sur la RGA, le rayon moyen de gouttelette est $r=0,11\mu\text{m}$ et la constante élastique est $K=0,13 \cdot 10^{-13} \text{N}$.

Transmission

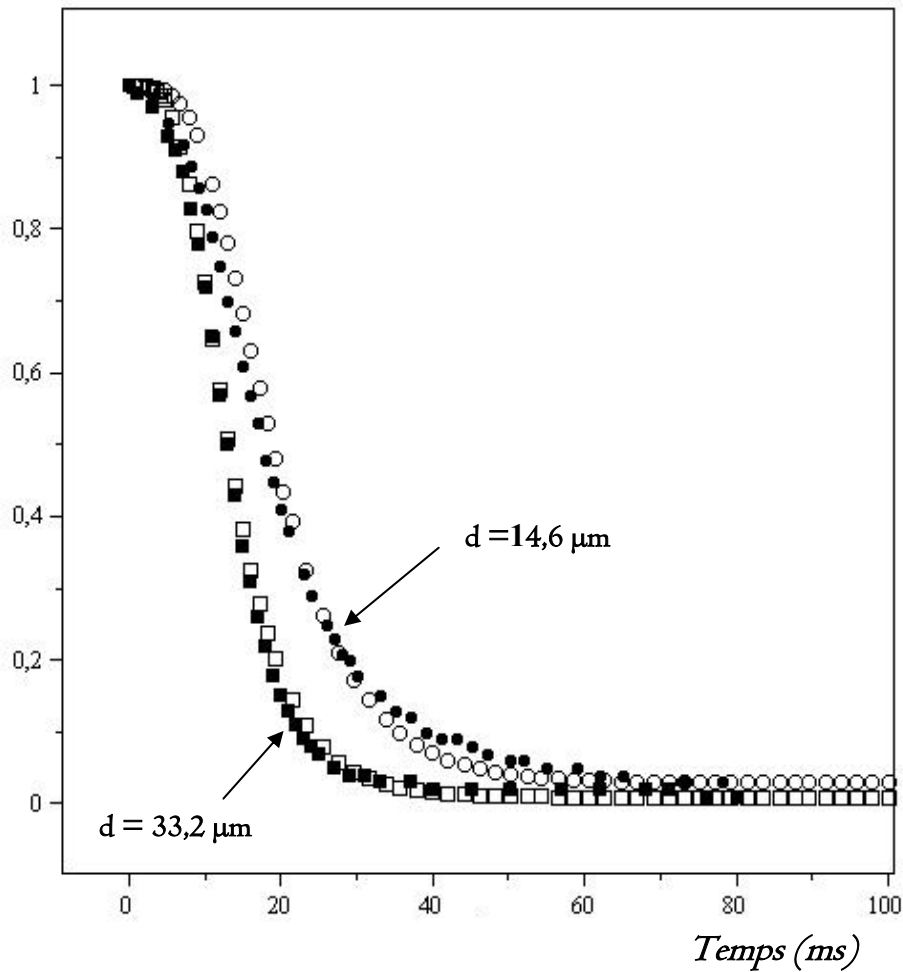


Figure 34: Variation théorique (symbole ouvert) et expérimental (symbole fermé) de la transmission en fonction du temps de films PDLC élaborés sous EB. Le modèle est basé sur l'ADA, le rayon moyen de gouttelette est $r=0,11\mu\text{m}$ et le constant élastique est $K=0,8.10^{-13}\text{N}$.

En conclusion on peut dire que les courbes de relaxation de la transmission optique expérimentales de ces matériaux PDLC élaborés sous EB ou sous UV et représentées sur les figures 21 et 22, sont en accord avec les résultats théoriques mentionnés ci-dessus si on se limite à un point de vue qualitatif. Il est à noter, en effet, en faisant une comparaison et en se limitant uniquement à la forme des courbes, que les réponses optiques, expérimentales et théoriques, de ces échantillons présente la même allure.

On observe par ailleurs, que les échantillons élaborés sous bombardement électronique peuvent être décrit de façon convenable, quantitativement, en utilisant les deux approches théoriques RGA et ADA.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail concerne la réponse dynamique des matériaux composites de type PDLC (Polymer Dispersed Liquid Crystals) constitués d'une dispersion de cristaux liquides confinés sous forme de microgouttelettes à l'état nématique, dans une matrice polymère solide. Ces matériaux permettent de créer des systèmes possédant de nombreuses et intéressantes fonctionnalités électro-optiques. La démarche de notre travail vise à faire une étude théorique sur la dynamique de la réponse optique de ces matériaux complexes dans le but de quantifier et de comprendre leurs temps de réponse.

Cette mémoire s'articule autour de trois parties essentielles :

- La première partie porte des concepts généraux sur les cristaux liquides en général et les systèmes PDLC en particulier. Les différentes méthodes d'élaboration de ces systèmes sont décrites de façon claire et détaillée.
- la deuxième se rapporte à une étude détaillée d'un modèle décrivant la réponse électro-optique de ces matériaux.
- La troisième et dernière qui représente la partie centrale de cette thèse, concerne l'application du modèle à l'étude de la transmission optique de ces matériaux PDLC en confrontant les résultats expérimentaux aux valeurs théoriques calculées par le modèle.

Les échantillons, utilisés dans cette étude, ont été élaborés par la méthode de séparation de phase, entre le cristal liquide E7 et le polymère, induite par la photo polymérisation, sous rayonnement UV des monomères de Trypropylène glycol-diacrylate (TPGDA). La photo polymérisation est achevée en présence du photo amorceur Darocur 1173. Cette technique, basée sur la photo polymérisation radicalaire, s'est avérée efficace car elle a permis d'avoir une bonne conversion des fonctions acryliques contenues dans les solutions réactives initiales.

Ce travail a été consacré à une étude théorique détaillée donnant le développement d'un modèle simple, basé sur une hiérarchie de paramètres d'ordre, pour décrire la relaxation de la réponse optique de ces matériaux dont la compréhension est nécessaire afin de comprendre le phénomène de cette réponse optique et d'améliorer ses performances. L'utilité de ce modèle réside dans sa capacité de donner une description convenable à la réponse optique de ces

matériaux. Les paramètres d'ordre d'échantillon, S_s et P_{4s} , sont obtenus par la résolution de l'équation dynamique de mouvement d'une gouttelette de forme ellipsoïdale. La transmission lumineuse par ces échantillons est étudiée par la loi de Beer-Lambert relative à l'absorption par diffusion de lumière. Des expressions de la section efficace de diffusion totale par gouttelette sont données en se basant sur deux approximations de diffusion de lumière : L'approximation de l'ADA valable pour des gouttelettes de tailles ayant des dimensions grandes devant la longueur d'onde et la RGA quand ces dimensions sont plus petites que la longueur d'onde. La section efficace de diffusion totale, obtenue dans ces deux approches, dépend des paramètres physiques des deux constituants de ces matériaux (viscosité du CL, constante élastique du CL, taille et forme des gouttelettes) du paramètre d'ordre S_d de gouttelette et des paramètres d'ordre d'échantillon, S_s et P_{4s} .

Dans la dernière partie de cette thèse, on s'est consacré à l'application du modèle à l'étude de la réponse optique de ces matériaux PDLC.

La réponse optique de films élaborés sous bombardement électronique (EB) et de films élaborés sous rayonnement UV, a été investie expérimentalement en fonction du temps de relaxation. L'investigation menée sur la confrontation de ce modèle à l'expérience a permis l'obtention d'un certain nombre de résultats intéressants qui sont utiles à la compréhension et l'amélioration de la réponse optique de ces systèmes.

Cette étude a permis, en effet, de savoir que les échantillons élaborés sous bombardement électronique peuvent, en général, être modélisés de façon convenable en utilisant le calcul théorique basé sur les deux approches de l'ADA et de la RGA.

Les systèmes PDLC sont des matériaux complexes dont les aspects ne sont pas toujours bien compris et quantifiés. Nous avons utilisé un modèle simple et approximatif qui semble avoir une grande utilité pour interpréter et prédire le comportement optique de ces matériaux.

BIBLIOGRAPHIE

- [1]. JL Fergason, US Patent , 4, 435, 047 (1984).
- [2]. HG Craighead, J Cheng, S Hackwood, Appl. Phys. Lett ., 40, 22 (1982).
- [3]. D Churchill, JV Cartmell, US Patent, 3, 600, 060 (1970).
- [4]. IA Shanks, US Patent, 4, 048, 358 (1977).
- [5]. J. W. Doane, MRS Bullein, XVI,22 (1991).
- [6]. Lord Rayleigh. Philos. Mag., 41, 447 (1871).
- [7]. R. Gans. Ann. Phys., 76, 29 (1925).
- [8]. H. R. Gordon, Optical Society of America, Vol. 15, N0.9, 5572-5588 (2007).
- [9]. L. Mechernene, L. Benkhaled, D. Benaissa, U. Maschke. Optical Materials (2008).
- [10]. O. Lehmann, Z. Krist. 18, 464 (1890).
- [11]. P. G. de Gennes. The physic of liquid crystal, Clarendon press, Oxford (1979).
- [12]. G. Vertogen and W. H. de Jeu, Thermotropic liquid crystals, Fundamentals (Springer Verlag, Berlin, 1988), Ch. 5-8.
- [13]. Fergason, J. L.,Liquid crystals. Scientific. Am 211 pp 76-85 (1964) .
- [14]. A. A. Collyer (Ed.). Liquid Crystal Polymers: From Structures to Applications, Elsevier, Applied Science, London (1992).
- [15]. L. Bouteiller et P. Le Barny, Liq. Cryst., 21.157 , (1996).
- [16]. F. XI, H. S- Kitzerow et P. P, Crooker, Phys, Rev, E., 49, 3061 (1974).
- [17]. P. F Nicoletta, D. Cupelli, G. De Filpo, G. Chidichimo, *Liquid Crystals.*, Vol. 30, 1171-1174 (2003).
- [18]. CAROLINE GRANDE. Composites polymère/crystal-liquide : Formulation, caractérisation électrooptique et morphologique, Chimie Physique, Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, 1417.

- [19]. Scadt, M. et Hellfrich, W., Voltage dependant optical activity of a twisted nematic crystal. *Appl. Phys. Letters* 18 pp.127-128.
- [20]. J.L. WEST. "Technological Applications of Dispersions" (Series : Surfactant Science Series, 52)349-371(1994).
- [21]. N. A. Vaz, G. W. Smith, and G.P. Montgomery, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 197, 83 (1991).
- [22]. Merck, Licrilite brochure (1994): H.A. Tarry, the Refractive Indices of Cyanobiphenyl Liquid Crystals, Merck Ltd, Merck House, Poole (1967).
- [23]. J.L. WEST, *ACS Symp. Ser.*, 435, 475, (1990).
- [24]. J. W. Doane, A. Golemme, J. L. West, J. B. Whitehead IR et B-G. Wu, *Mol. Cryst. Liq- Cryst-*, 165,511 (1988).
- [25]. J. L. West, J. W. Doane et S. Zumer, U. S. Patent 4,685771.
- [26]. J. L, West, *Mol. Cryst. Liq, Cryst.*, 157, 427 (1988).
- [27]. N. A, Vaz, G- W. Smith et G. P. Montgomery JR, *Mol- Cryst. Liq. Cryst.* 146, 1 (1987).
- [28]. J, W. Doane, G. Chidichimo et N. A, Vaz, U. S. Patent 4, 688, 900, (1987).
- [29]. J. L, West, *Mol. Cryst. Liq, Cryst.*, 157, 427 (1988).
- [30]. N. A, Vaz, G- W. Smith et G. P. Montgomery JR, *Mol- Cryst. Liq. Cryst.* 146, 1 (1987).
- [31]. F. Roussel, U. Maschke, X. Coqueret and J.M. Buisine. Elsevier SAS. V 326. 449-455 (2009).
- [32]. J. W. Doane, N. A. Vaz, B-G. Wu et S. Zumer, *Appl. Phys- LeK*, 48, 269 (1986).
- [33]. B-G. Wu, J. L. West et J. W. Doane, *J. Appl. Phys.*, 62 3925 (1987).
- [34]. K, G. Craighead, J. Cheng et S. Hackwood, *Appl- Phys. Lett.*, 40, 22 (1982).
- [35]. U Maschke, X Coqueret, M Benmouna, *Macromol. Rapid Commun.*, 23, 3 (2002).
- [36]. L Benkhaled, A Traisnel, X Coqueret, U Maschke, FZ Abdoune, L Mechernene, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 422, 153 (2004).

- [37]. L Bouteiller, B LE Barny, *Liq. Cryst.*, 21, 2, 157 (1996).
- [38]. G.P. Crawford and J.W. Doane, *condensed Matter News.*, I, 5 (1992)
- [39]. J.W. Doane, *MRS bulletin.*, XVI, 22 (1991).
- [40]. S. Zumer. *Phys. Rev. A*, 37, (1987).
- [41]. P. S. Drzaic, *J. Appl. Phys.*, 60, 2142 (1986).
- [42]. V. A. Loiko, U. Maschke, V. Ya. Zyryanov, A. V. Konkolovich, and A. A. Miskevich, *Journal of Experimental and theoretical Physics*, Vol. 107, NO. 4, pp. 692-698 (2008).
- [43]. B. G. Wu, J. Redmann and J. W. Doane. *Liq. Cryst.*, 5, 1453 (1989).
- [44]. F. Basile, F. Bloisi, L. Vicari and F. Simoni, *Book of Abstracts, I4ILCC, J-P8*, 776 (1992).
- [45]. H. C. Van de Hulst, John Willey and Sons, NewYork (1957).
- [46]. Z. Li, J. R. Kelly, P. Palffy-Muhoray and C. Rosenblatt. *Appl. Phys. Lett.*, 60, 3132 (1992).
- [47]. J. R. Kelly and P. Palffy-Muhoray. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 243, 11-29 (1995).
- [48]. S. Zumer and J. W. Doane. *Phys. Rev. A*, 34, 3373 (1986).
- [49]. F. C. Frank. *Discussions Faraday Soc.*, 25, 19 (1958).
- [50]. S. Zumer, A. Golemme, and J. W. J. Doane. *Opt. Soc. Am. A*, 6, 403 (1989).
- [51]. P. Palffy-Muhoray and J. L. West. *Proc. Spie*, 927, 226-34 (1988).
- [52]. G. Mie. *Ann. Phys.*, 25, 377 (1908).
- [53]. Lord Rayleigh. *Philos. Mag.*, 41, 447 (1871).
- [54]. R. Gans. *Ann. Phys.*, 76, 29 (1925).
- [55]. H. R. Gordon, *Optical Society of America*, Vol. 15, NO.9, 5572-5588 (2007).
- [56]. R. S. Stein and M. B. Rhodes. *J. Appl. Phys.*, 31, 1873 (1960).
- [57]. G. H. Meeten. *Opt. Acta.*, 29, 759 (1982).

- [58]. G. H. Meeten and P. Navard. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 27, 2023 (1989).
- [59]. Jr. Whitehead., J. B, et al. *Spie.*, 1080, 1057 (1983).
- [60]. Jr. Whitehead., J. B, et al. *J. Appl. Phys.*, 73, 1057 (1993).
- [61]. M. Kerker, Academic Press, New York (1969).
- [62]. C. F. Bohren, D. R. Hoffman, Wiley, New York (1983).
- [63]. S. Zumer. *Phys. Rev. A*, 37, 4006 (1988).
- [64]. J.R. Kelly and D. Seekola. *Proc. SPIE*, 17, 1257 (1990)
- [65]. RS Stein, M Srinivasarao, S Kita, *Liquid Crystal Materials*, tome I665, SPIE (1992).
- [66]. P. S. Drazic. *J. Appl. Phys.*, 60, 2142 (1986).
- [67]. A. D. Kiselev, V. Y. Reshetnyak, and T. J. Sluckin, *Phys. Rev. E* 65, 056609 (2002).
- [68]. V. A. Loiko, U. Maschke, V. Ya. Zyryanov, A. V. Konkolovich, and A. A. Mischevich, *Journal of Experimental and theoretical Physics*, Vol. 107, NO. 4, pp. 692-698 (2008).
- [69]. M. Born and E. Wolff. *Principles of Optics.*, London : Pergamon (1980).
- [70]. R.L. Sutherland, V.P. Tondiglia, L. V. Natarajan, T.J. Bunning and W.W. Adames, *Appl. Phys. Lett.* 64, 1074 (1994).
- [71]. P.S. Drzaic, World Scientific, Singapore (1995).
- [72]. L. Benkhaled, F. Z. Abdoune, L. Mechernene, A. Trainel, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 422, 153-162 (2004).
- [73]. Z. Hadjou Belaid, L. Mechernene, F. Abdelmalek, U. Maschke. *Phys. Chem. News* 45 (2009).
- [74]. H Nomura, S Suzuki, Y Atarashi, *Jpn. J. App. Phys.*, 29, 522 (1990).
- [75]. PS Drzaic, AM Gonzales, *Appl. Phys. Lett.*, 62, 1332 (1993).
- [76]. CV Rajaram, SD Hudson, LC Chien, *Chemistry of Materials*, 8, 2451 (1996).

[77]. R. Douali, *Thèse de l'Université du Littoral-Côte d'Opale*, n°2000-04 (2000).

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

[79]. AM Lackner, JD Margerum, E Ramos, KC Lim, *SPIE*, 1080, 53 (1989).

Résumé

Ce travail porte sur une étude théorique et expérimentale de la dynamique de la réponse optique des mélanges polymères/cristaux liquide de type PDLC. Ces matériaux se présentent sous forme de films minces constitués d'une dispersion de microgouttelette de CL dans une matrice de polymère isotrope. Ces échantillons sont élaborés par polymérisation, sous rayonnement UV ou sous bombardement électronique, de monomères de TPGDA induisant une séparation de phase entre le polymère formé et le cristal liquide E7 qui se rassemble en gouttelettes.

Un modèle simple, basé sur une hiérarchie de paramètres d'ordre est proposé ici pour décrire le comportement de la réponse optique de ces matériaux complexes dont la compréhension est très importante. L'étude menée sur la confrontation de ce modèle à l'expérience a permis l'obtention d'un certain nombre de résultats intéressants qui sont utiles à la compréhension et à l'amélioration de la réponse dynamique de ces systèmes. Il a été trouvé que les échantillons élaborés sous bombardement électronique peuvent être décrit de façon convenable par ce modèle

Summary

This work concerns a theoretical and experimental study of the dynamics of the optical response of PDLC systems. These films consist of micron-size Liquid Crystal (LC) droplets dispersed in a polymer matrix. These materials are elaborated by Polymerization Induced Phase Separation through the application of UV irradiation or electron beam. The initial mixture contains 30% of TPGDA monomers and 70% of E7 liquid crystal.

A simple model is proposed here to describe the dynamical response of PDLC. The confrontation of the theory with the experience leads to many important results which are important for the understanding of the dynamical response. We found that the samples fabricated under electronic beam can be described using this model.

ملخص

هذا العمل يهدف إلى دراسة نظرية وتطبيقية لديناميكية الجواب البصري لمزيج متكون من مبلمر وسائل كريستالي

هذه المواد تظهر على شكل أفلام رقيقة تحوي أجسام صغيرة بحجم الميكرو داخل المبلمر. هذه الوحدات تحظر بالتبلمر الضوئي بأشعة تحت البنفسجية أو بتسليط بد

استعملنا نموذج نظري لنتمكن من أجله شرح وفهم ديناميكية الجواب البصري لهذه الأجهزة.