

UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR

THESE

présentée par

DAVID PIRES

pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg

Domaine : **Physique**

**Vers une matérialisation des défauts
topologiques d'un cristal liquide nématique**



Soutenu le 20 Novembre 2006 devant la Commission d'examen :

Directeur de thèse : PROF. Y. GALERNE, UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG

Rapporteur interne : PROF. M. MAALOU, UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG

Rapporteur externe : PROF. A. RIBEIRO, UNIVERSIDADE TÉCNICA DE LISBOA

Examineur : PROF. P. OSWALD, ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE LYON

Vers une matérialisation des défauts topologiques d'un cristal liquide nématique

DAVID PIRES

Thèse de doctorat

Physique

Université Louis Pasteur de Strasbourg

2006

Copyright © 2006, David Pires

Université Louis Pasteur de Strasbourg

Groupe des Matériaux Organiques

Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg

Unité mixte CNRS - ULP (UMR 7504)



Thèse co-financée par *Fundação para a Ciência e Tecnologia - Ministério da Ciência e do Ensino Superior (Portugal)*, *Programa Operacional Ciência e Inovação 2010* et le *Fonds Social Européen* à travers de la bourse de doctorat SFRH/BD/10168/2002.



A ma famille : mes parents et Fanny, ma petite sœur

Remerciements

Cette thèse a été réalisée à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, au sein du Groupe des Matériaux Organiques sous la direction du Prof. Yves Galerne, à qui je tiens à remercier sa disponibilité, ses conseils et la confiance qu'il a déposé en moi pour mener à bien ce travail.

J'adresse mes remerciements aux Prof. Patrick Oswald, António Ribeiro et Mounir Maaloum pour avoir accepté de juger cette thèse, ainsi que leur précieuses corrections qui ont permis d'améliorer ce manuscrit.

Je remercie aussi la *Fundação para a Ciência e Tecnologia* du *Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior* (Portugal) pour l'attribution d'une bourse de doctorat, co-financée par le *Programa Operacional Ciência e Inovação 2010* et le *Fonds Social Européen*.

Jean-Baptiste Fleury, qui a pris la relève et qui va continuer l'étude que j'ai initiée durant cette thèse : je le remercie de l'aide qu'il m'a apportée et lui souhaite bonne chance pour la suite !

Je tiens aussi à exprimer mes remerciements à Sophie Durel et Esma Ismailova, pour leur contribution lors du stage que j'ai le plaisir d'encadrer.

Je remercie Mr. Daniel Guillon, directeur du Groupe des Matériaux Organiques, qui m'a accueilli dans son laboratoire où j'ai pu avoir les meilleurs conditions pour réaliser ce travail.

J'aimerais aussi exprimer ma gratitude à toutes les personnes que j'ai eu la chance de croiser au laboratoire et à Strasbourg et sans qui ce séjour à Strasbourg n'aurait pas pu

être aussi agréable. Dans le désordre, Andi, Cyril, Nicolas, Benoît, Fred, Firmin, Alfonso, Teresa, Aline, Saïwan, Svetlana, Marta, Darek, Miguel, Julio, Silvia, Ela, Asia, François, Annabelle, Lionel, Baptiste, Nico, Jérôme, William, Miguel, Bertrand, Carlos, Antonio, Stéphane, Laurence, Agnès...

Je n'oublie pas Carlos Cruz, avec qui j'ai initié mon parcours dans les cristaux liquides, à Lisbonne. Une excellente personne avec un calme et un bon sens à toute épreuve et que je n'oublierai jamais.

Mes parents et ma sœur bien sûr, qui ont toujours eu un petit mot d'encouragement quand les choses n'allaient pas pour le mieux. Et qui sont venus à Strasbourg le jour de la soutenance...

Et enfin, ma petite Iza. Pour sa patience légendaire et... pour tout !

Avant-propos

La fabrication d'objets de taille micro- ou nanométrique a concentré les efforts des agents technologiques au long de ces dernières années. Les applications sont variées et la demande croissante, étant donné le degré de miniaturisation vers lequel tend toute la technologie actuelle. Pour parvenir à réaliser de telles structures, différentes procédures ont été développées. Mais en général, elles reposent toutes sur de complexes étapes de micromanipulation.

Le principal objectif de cette thèse est de développer un procédé pour aboutir à un objet de taille micrométrique, fabriqué par auto-assemblage de *briques*, sans pour autant qu'une manipulation minutieuse de la part de l'opérateur soit nécessaire. L'idée est d'avoir recours à la force nématique exercée par une ligne de disinclinaison, un défaut topologique des cristaux liquides nématiques, sur des particules colloïdales, dispersées dans son entourage. Les colloïdes, attirés vers la ligne, se disposent le long de celle-ci pour former un fil qui connecte deux points ancrés sur les surfaces d'une cellule. La particularité de ce procédé est que les deux points d'attache peuvent être parfaitement définis au préalable, par le biais d'un traitement approprié des surfaces, selon des méthodes déjà bien connues. Une fois les colloïdes en place, ils sont cimentés grâce à un polymère synthétisé au sein du cristal liquide, suivant un processus de photopolymérisation, qui a l'avantage de pouvoir être enclenché au moment voulu.

Nous visons ainsi la *matérialisation d'un défaut topologique d'un cristal liquide nématique*. La consistance de cet objet doit être assurée, même si la force nématique, initialement

responsable de sa cohésion, vient à disparaître lors d'une incursion du milieu en phase isotrope.

Ce manuscrit qui rapporte l'étude menée à terme au long de la thèse est divisé en sept chapitres.

Le premier chapitre est une brève introduction aux cristaux liquides nématiques et à la photopolymérisation radicalaire. Nous commençons par décrire la physique inhérente à cette mésophase particulière : les distorsions élastiques auxquelles elle peut être sujette, les propriétés d'ancrage et les défauts topologiques qui peuvent apparaître dans sa structure. Quand à la photopolymérisation radicalaire, nous aborderons les différentes étapes suivant lesquelles s'opère cette réaction.

Le deuxième chapitre concerne les différents procédés expérimentaux utilisés au long de la thèse. Nous commençons par décrire la préparation des cellules de cristal liquide et les différents traitements de surface que nous avons à notre disposition. Ensuite, nous décrirons les conditions suivant lesquelles sont formés les films polymères. Finalement, nous faisons référence à toutes les caractérisations que nous avons effectuées, ainsi que la conception et mise en œuvre de certains montages expérimentaux.

Le troisième chapitre est dédié à l'étude de l'interaction entre une bille de silice et une ligne de disinclinaison. Cette force d'attraction est un outil original qui permet de manipuler de petites particules dispersées dans le cristal liquide ; elle constitue le noyau de cette thèse. Jusqu'à présent peu étudié, nous allons caractériser en détail ce type d'interaction en déterminant le champ de force autour de la disinclinaison, d'après les mesures de vitesse de déplacement de billes de silice.

Le quatrième chapitre concerne les films de surface synthétisés *in-situ*. Ces films sont formés sans qu'une gélification en masse du système n'ait lieu. Nous commençons alors par identifier les conditions initiales de préparation, de manière à éviter ce phénomène. Ensuite, nous décrirons comment caractériser la topographie des films obtenues, par microscopie à force atomique. Finalement, nous présenterons un modèle théorique

simple qui permet de décrire le processus de synthèse de tels films.

Le cinquième chapitre aborde l'étude du film polymère obtenu antérieurement, en termes d'agent de collage. Pour cela, nous appliquons une force croissante à des grains collés en surface et étudions leur réponse. Deux types de force peuvent être appliquées, une horizontale qui résulte d'un flux hydrodynamique généré au sein de la cellule, et l'autre, verticale, de nature électrique.

Le sixième chapitre concerne l'étude d'une propriété particulière des films polymères de surface : la mémorisation de l'orientation locale du directeur, lors de sa synthèse. Cette propriété est basée sur un phénomène déjà rapporté dans la littérature, l'effet mémoire. Mais malgré tout, cet effet continue d'être jusqu'à présent mal compris. Nous allons contribuer à l'étude de ce phénomène et défaire quelques interprétations erronées tenues jusqu'alors.

Le septième et dernier chapitre est consacré aux conclusions générales de la thèse.

Table des matières

Avant-propos	vii
1 Introduction	1
1.1 Cristaux liquides nématiques	1
1.1.1 Distorsions élastiques	2
Approximation à une constante élastique	3
1.1.2 Propriétés d’ancrage	3
Orientation d’ancrage	5
Energie d’ancrage	5
Longueur d’extrapolation	6
1.1.3 Défauts topologiques	8
Textures <i>Schlieren</i>	8
Types de défauts	9
1.2 Photopolymérisation radicalaire	10
2 Partie expérimentale	13
2.1 Cellules expérimentales	13
2.1.1 Nettoyage	13
Rinçage avec des solvants	14
Nettoyage au <i>Piranha</i> acide	14

	Nettoyage au plasma	14
2.1.2	Traitements de surface	14
	Rayage	15
	<i>PTFE</i>	16
	Mono-couche autoassemblée	17
2.1.3	Assemblage	18
2.1.4	Cristal liquide nématique	19
2.2	Photopolymérisation radicalaire	19
2.2.1	Photoamorceurs radicalaires	20
2.2.2	Monomère	20
	Inhibiteur de polymérisation	21
2.2.3	Irradiation	21
2.3	Mesures de viscosité	24
2.4	Polydispersité des grains de silice	27
2.5	Charge des grains de silice	28
2.6	Microscopie à force atomique — <i>AFM</i>	29
2.6.1	<i>TappingModeTM</i>	30
2.7	Etude du collage de grains de silice en surface	32
2.7.1	Ecoulement hydrodynamique	32
2.7.2	Force électrique	37
2.8	Mesure de la déviation angulaire...	39
3	Interaction bille de silice – disinclinaison	41
3.1	Introduction	41
3.2	Préparation des échantillons	43
3.3	Grains de silice	44
3.4	Mesure de la vitesse	45

3.5	Caractérisation de l'interaction	50
3.6	Mouvement brownien	53
3.7	Conclusion	59
4	Films de surface synthétisés <i>in-situ</i>	65
4.1	Introduction	65
4.2	Identification du seuil de gélification	67
4.3	Préparation des échantillons	67
4.4	Caractérisation topographique	68
4.5	Discussion	73
4.5.1	Films obtenus avec le <i>DABP</i>	73
4.5.2	Films obtenus avec l' <i>Irgacure</i>	74
4.5.3	Estimations du modèle de <i>diffusion-collage</i>	76
4.6	Conclusion	79
5	Film polymère comme agent de collage	83
5.1	Introduction	83
5.2	Principe de collage	85
5.3	Mesures de décrochage des grains	86
5.3.1	Profil de référence	86
5.3.2	Effet du film polymère	89
	Variation de la concentration en monomère	89
	Variation du temps d'irradiation	91
	Film pré-formé	93
5.4	Discussion	94
5.5	Collage d'un collier	100
5.6	Conclusion	102

6	Mémoire de surface	105
6.1	Introduction	105
6.2	Géométrie des échantillons	107
6.3	Mémoire d'orientation	108
6.3.1	Cristal liquide pur	108
6.3.2	Monomère dissout dans le cristal liquide	116
6.3.3	Formation d'un film polymère	120
6.3.4	Mémoire de surface	122
6.4	Conclusion	124
7	Conclusions générales	127
A	Mécanismes d'amorçage radicalaire	135
A.1	<i>DABP</i>	135
A.2	<i>Irgacure</i>	135

Chapitre 1

Introduction

1.1 Cristaux liquides nématiques

Les phases cristallines liquides, ou mésophases, sont des phases intermédiaires de la matière, entre le liquide isotrope et le solide cristallin, qui exhibent des propriétés d'orientation. Pour cette raison, elles portent souvent le nom de liquides anisotropes. L'étude des cristaux liquides a débuté lorsque REINITZER observa pour la première fois les propriétés remarquables du *benzoate de cholestérol* [1]. Les premières caractérisations de LEHMANN [2] et FRIEDEL [3] ont mené à la découverte d'un grand nombre de phases cristallines liquides, chacune possédant des propriétés de symétrie spécifiques [4]. La phase nématique est, parmi les mesophases, la moins ordonnée. Elle est caractérisée par l'orientation des axes longs des molécules selon une direction moyenne définie par le directeur \vec{n} , tout en gardant une distribution aléatoire de leurs centres de masse en volume (Fig. 1.1). Etant donnée la symétrie des molécules, $\vec{n} \equiv -\vec{n}$.

Le degré d'ordre d'orientation peut être caractérisé par le tenseur d'ordre \overleftrightarrow{Q} :

$$\overleftrightarrow{Q} = S \left(\vec{n} \cdot \vec{n} - \frac{\overleftrightarrow{I}}{3} \right) \quad (1.1)$$

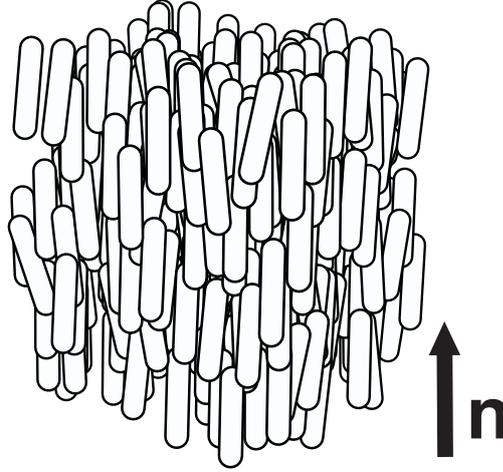


FIG. 1.1: Représentation de la phase nématique. Les molécules, libres de se déplacer aléatoirement dans l'espace comme dans un liquide isotrope commun, sont orientées selon une direction commune représentées par le directeur \vec{n}

où \vec{I} est le tenseur unitaire et S le paramètre d'ordre de la phase nématique, défini par la relation

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos \beta_i - 1 \rangle \quad (1.2)$$

où β_i est l'angle entre l'axe principal de la molécule i et le directeur \vec{n} .

1.1.1 Distorsions élastiques

Toute déformation du champ du directeur, conduit à une distorsion élastique du milieu, qui se traduit par une densité d'énergie libre non nulle. Celle-ci s'exprime en fonction des termes élastiques de FRANK [6] :

$$w_e = \frac{1}{2} K_1 (\nabla \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_2 (\vec{n} \cdot (\nabla \times \vec{n}))^2 + \frac{1}{2} K_3 (\vec{n} \times (\nabla \times \vec{n}))^2 \quad (1.3)$$

où K_1 , K_2 et K_3 représentent, respectivement, les constantes élastiques de *splay*, *twist* et *bend* de la phase nématique. Les constantes introduites dans l'équation (1.3) sont associées aux trois modes de déformation dessinés sur la figure 1.2 :

K_1 : déformations avec $\nabla \cdot \vec{n} \neq 0$ (*splay*)

K_2 : déformations avec $\vec{n} \cdot (\nabla \times \vec{n}) \neq 0$ (*twist*)

K_3 : déformations avec $\vec{n} \times (\nabla \times \vec{n}) \neq 0$ (*bend*)

Il est possible de générer des déformations qui soient purement *splay*, *twist* ou *bend*. Ainsi, chaque constante K_i ($i = 1, 2, 3$) doit être positive ; sinon, une conformation non distordue du champ nématique ne correspondrait pas à un minimum de l'énergie libre w_e .

Approximation à une constante élastique

En pratique, l'utilisation de l'équation de l'énergie libre élastique dans sa forme complète (1.3) est complexe. En effet, les équations d'équilibre dérivées à partir de celle-ci deviennent rapidement difficiles à résoudre analytiquement. Pour cette raison, nous supposons que les trois constantes élastiques sont égales :

$$K_1 = K_2 = K_3 \equiv K \quad (1.4)$$

Ainsi, la densité d'énergie libre élastique prend la forme simplifiée suivante :

$$w_e = \frac{1}{2}K \left((\nabla \cdot \vec{n})^2 + (\nabla \times \vec{n})^2 \right) \quad (1.5)$$

1.1.2 Propriétés d'ancrage

Les propriétés d'un cristal liquide nématique en contact avec un substrat sont différentes de celles en volume. Ces propriétés, dites d'ancrage, sont caractérisées par l'orientation d'ancrage et l'énergie d'ancrage.

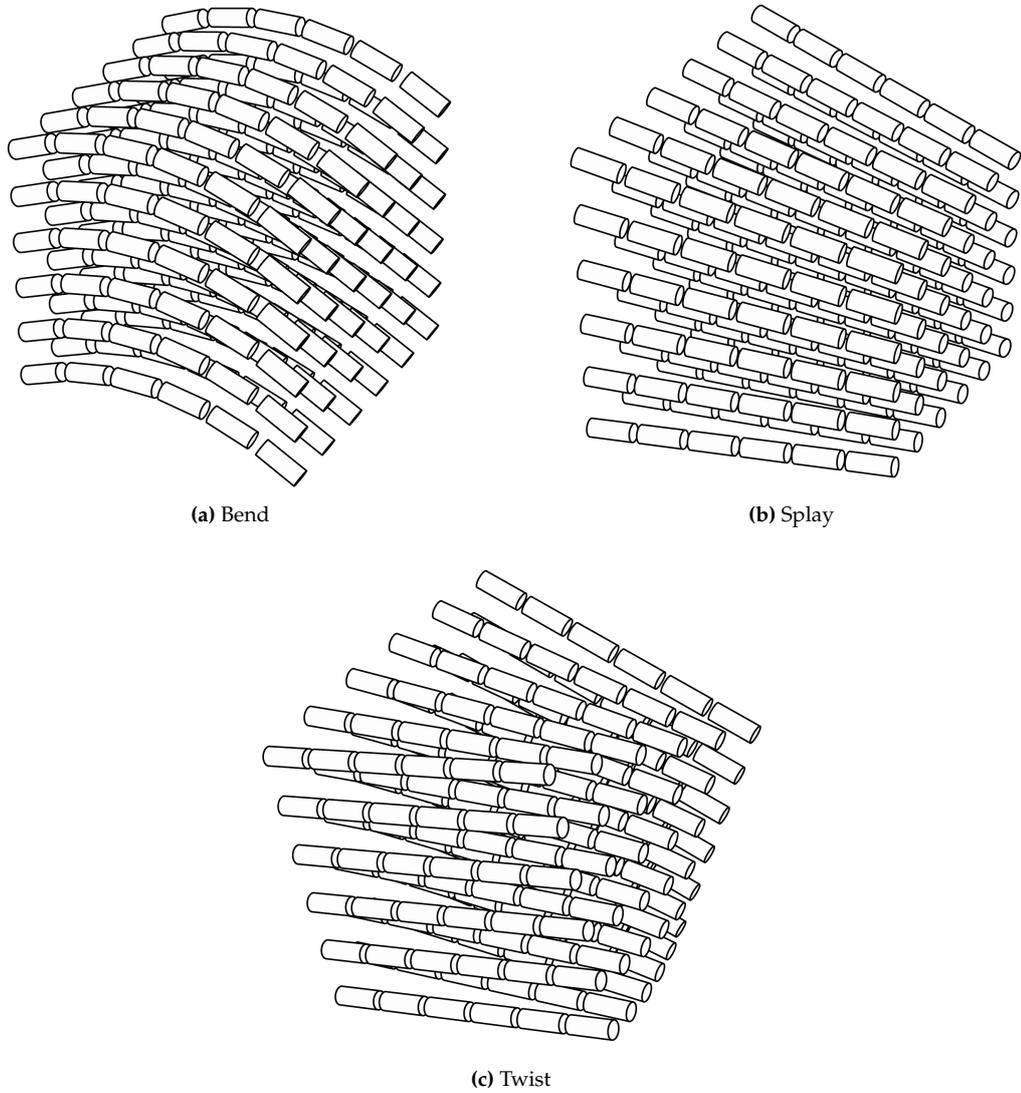


FIG. 1.2: Les déformations élastiques d'un cristal liquide nématique peuvent être exprimées en fonction de trois types de déformations unitaires : *bend* (a), *splay* (b) et *twist* (c).

Orientation d'ancrage

L'orientation d'une molécule de cristal liquide en surface est décrite par l'angle d'ancrage zénithal θ , (ou *pre-tilt*), et l'angle d'ancrage azimutal φ (Fig. 1.3).

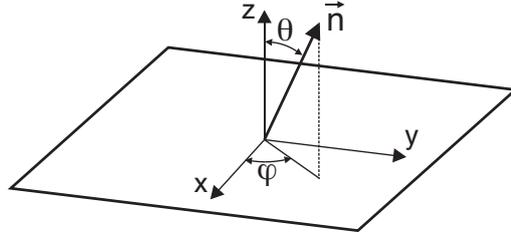


FIG. 1.3: Angles d'ancrage zénithal θ et azimutal φ du directeur \vec{n} d'une molécule ancrée en surface.

Dans les cas extrêmes où l'orientation des molécules est parallèle au substrat ($\theta = \frac{\pi}{2}$), l'ancrage est dit *planaire* et lorsque l'orientation est perpendiculaire au substrat ($\theta = 0$), l'ancrage est dit *homéotrope*.

Energie d'ancrage

La densité d'énergie d'ancrage s'exprime en fonction du tenseur d'ordre $\overleftrightarrow{Q} \equiv Q_{ij}$, selon l'expression générale suivante :

$$w_a \propto \sum_i (Q_{ii} - Q_{0,ii})^2 \quad (1.6)$$

où \overleftrightarrow{Q}_0 est le tenseur d'ordre à l'interface, qui dépend du paramètre d'ordre en surface S_0 défini d'après l'équation (1.2). Pour de petites variations de \vec{n} autour d'une orientation initiale \vec{n}_0 , w_a prend la forme de RAPINI-PAPOULAR [7] :

$$w_a = -\frac{1}{2}A (\vec{n} \cdot \vec{n}_0)^2 \quad (1.7)$$

où A est le coefficient d'énergie d'ancrage. En général, les deux composantes de w_a , zénital et azimutal, peuvent être traitées séparément. Dans le cas d'une déformation uniquement de type *splay-bend*, zénital, la contribution de la surface pour la densité d'énergie $w_{a\theta}$ est :

$$w_{a\theta} = \frac{1}{2} A_\theta \sin^2 \Delta\theta_s \quad (1.8)$$

où A_θ est le coefficient d'énergie d'ancrage zénithal. De la même façon, dans le cas d'une déformation uniquement de type *twist*, azimutal, la contribution de la surface pour la densité d'énergie w_φ est :

$$w_{a\varphi} = \frac{1}{2} A_\varphi \sin^2 \Delta\varphi_s \quad (1.9)$$

où A_φ est le coefficient d'énergie d'ancrage azimutal.

Longueur d'extrapolation

Nous pouvons définir une direction bien précise sur les surfaces selon laquelle les molécules de cristal liquide vont s'orienter – *axe facile*. Différentes méthodes peuvent être utilisées pour y parvenir et dans le chapitre §2.1.2 nous en présenterons quelques-unes. Concentrons-nous maintenant sur celles qui permettent d'induire un alignement planaire. Si une contrainte est appliquée au cristal liquide nématique en volume, les molécules en contact avec la surface vont dévier de la direction définie par l'axe facile, ceci d'autant plus que l'ancrage est faible. Dans le cas d'un ancrage infiniment fort, évidemment, nous n'observerions aucune déviation. Nous pouvons introduire une *longueur d'extrapolation* qui correspond à la distance entre le plan réel du substrat et un plan virtuel où, en extrapolant la direction du directeur, celle-ci coïnciderait avec la projection de l'axe facile.

Dans la figure 1.4, nous observons la variation de l'angle azimutal φ du directeur en fonction de l'altitude z , dans une cellule torse¹. Un couple élastique est appliqué au

¹Dans une cellule torse, les surfaces sont traitées de manière à ce que l'alignement soit planaire sur chacune d'elles. En disposant les deux plaques perpendiculairement l'une par rapport à l'autre, le directeur effectue une torsion entre les deux.

molécules en surface qui vont être légèrement déviées de la direction de l'axe facile $\varphi(z=0) = 0$.

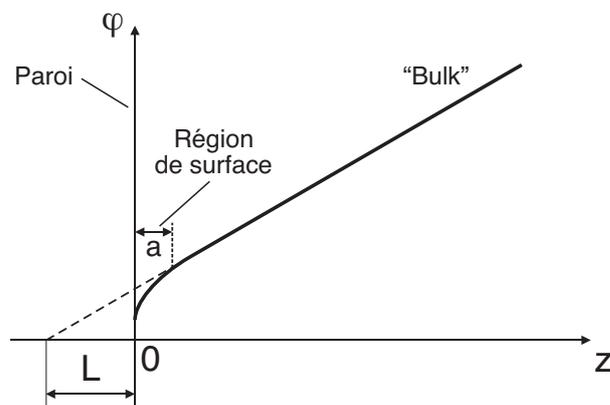


FIG. 1.4: Angle de torsion φ du directeur, dans une cellule torse, en fonction de l'altitude. Une déviation des molécules de l'axe facile, conséquence d'un ancrage faible, se traduit par une longueur d'extrapolation $L \gg a$.

A une distance a comparable à l'épaisseur moléculaire, la torsion du directeur $\frac{\partial\varphi}{\partial z}$ dépend des propriétés moléculaires, ce qui explique l'incurvation observée dans la figure 1.4. La distance L correspond à la longueur d'extrapolation. Dans le cas d'un ancrage très fort, $L \approx a$; dans le cas d'un ancrage faible, $L \gg a$. La longueur d'extrapolation peut s'exprimer en fonction du coefficient d'énergie d'ancrage, ici azimutal A_φ , et de la constante élastique qui correspond à une déformation de type *twist* K_2 [4] :

$$L_\varphi = \frac{K_2}{A_\varphi} \quad (1.10)$$

L est ainsi un paramètre qui nous permet de caractériser l'ancrage d'un cristal liquide sur un substrat. Il varie inversement à l'énergie d'ancrage A_{a_φ} .

1.1.3 Défauts topologiques

Jusqu'à présent, nous avons considéré des distorsions du champ du directeur qui n'impliquaient que des variations continues du directeur. Il est néanmoins possible que la fonction $\vec{n}(\vec{r})$ ne soit pas continue en tout point \vec{r} de l'espace, suite à des conditions aux frontières antagonistes. Ces singularités correspondent à des défauts topologiques.

Textures *Schlieren*

En confinant un cristal liquide nématique entre deux lames de verre nu, les molécules adoptent, au contact avec les surfaces, un ancrage planaire, où aucune direction azimutale préférentielle n'est définie. Localement, la minimisation de l'énergie élastique fait en sorte que les molécules s'orientent avec celles qui se trouvent dans leur voisinage proche. Mais à des distances plus grandes, le champ du directeur peut adopter une configuration telle qu'il soit impossible de recouvrir l'étendue du système en variant de façon continue \vec{n} . Dans la figure 1.5, nous pouvons observer l'aspect caractéristique d'un tel échantillon. Les différents points que nous observons correspondent aux singularités où la continuité de \vec{n} est brisée. Ils sont aussi connus sous la désignation de *noyaux*, proposée par FRIEDEL.

Entre polariseurs croisés, apparaissent aussi des franges sombres qui connectent ces points. Elles correspondent aux zones où la direction de \vec{n} est parallèle à un des polariseurs et sont à l'origine du terme par lequel sont connues les textures caractéristiques des cristaux liquides nématiques : textures *Schlieren*².

Dans la figure 1.6 sont représentés les configurations que le champ du directeur peut adopter autour des défauts. Ils sont caractérisés par un indice m , qui prend les valeurs

$$-1, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1$$

Pour déterminer la valeur de m , charge topologique, considérons un circuit fermé

²terme allemand pour *bandes*

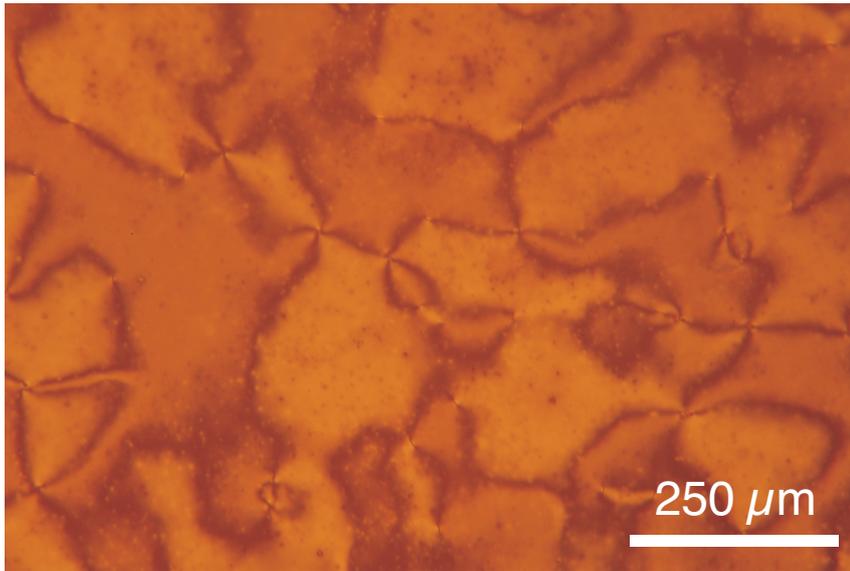


FIG. 1.5: Texture *Schlieren* observée entre polariseurs croisés, d'un échantillon nématique confiné entre deux plaques de verre nu possédant un ancrage planaire.

autour du défaut. Le long de ce circuit, le directeur effectue une rotation de $\Delta\theta = 2\pi m$. Ainsi, m ne peut prendre que des valeurs entières ou semi-entières étant donné que \vec{n} est équivalent à $-\vec{n}$.

Types de défauts

Seulement deux types de défauts sont stables dans un nématique. Les points ($0D$), localisés en surface et les lignes ($1D$). Les défauts de type plan ($2D$) sont des structures instables qui finissent par relaxer, pouvant donner lieu à des lignes [4]. Les lignes $m = \pm 1$ sont elles aussi instables : elles *s'échappent* dans la troisième dimension en donnant des paires de défauts ponctuels d'ordre ± 1 . Ainsi, en comparant les schémas 1.6 avec la texture représentée dans la figure 1.5, les noyaux d'où partent quatre franges sombres correspondent à des défauts ponctuels en surface $m = \pm 1$; ceux d'où partent seulement deux franges correspondent à des lignes de défaut, d'ordre $\pm \frac{1}{2}$.

Les lignes de défaut sont aussi connues sous le nom de *disinclinaisons*. Les extrémités

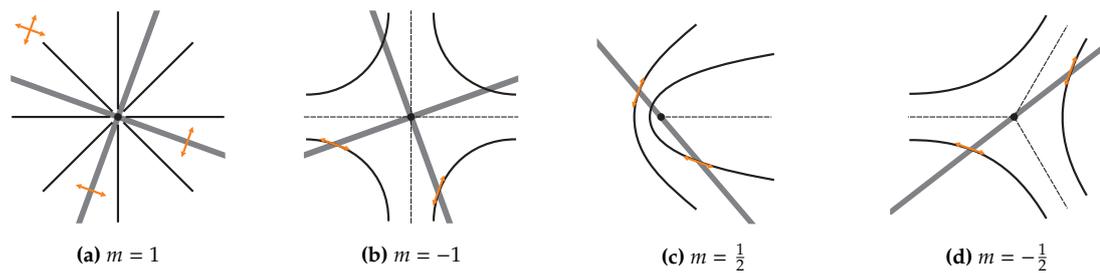


FIG. 1.6: Configuration du champ du directeur autour d'un défaut topologique de charge m , vu le long de son axe. Les défauts sont perpendiculaires au plan des figures et représentés par les points. Les lignes grises représentent les régions d'extinction de la lumière entre polariseurs croisés : elles correspondent aux franges sombres que l'on observe au microscope. La direction des polariseurs est représentée par les flèches oranges.

des disinclinaisons sont attachés en surface. En déplaçant une lame de la cellule de confinement par rapport à l'autre, il est possible d'étendre ou de comprimer ce défaut.

C'est de l'existence de ces lignes qu'est issu le terme *crystal liquide nématique*, du grec "nema" - fil.

1.2 Photopolymérisation radicalaire

Les *polymères* sont des macromolécules obtenues à partir de l'assemblage d'un grand nombre de molécules de taille inférieure – les *monomères*. La réaction générique par laquelle cet assemblage se déroule est la *polymérisation* [8]. La voie de polymérisation que nous avons empruntée au long de cette thèse est celle de la photopolymérisation radicalaire. Une espèce coexistante, activée par l'absorption d'un ou de plusieurs photons, va réagir avec un monomère qui devient susceptible d'engendrer, à son tour, une réaction en chaîne avec d'autres monomères, pour donner lieu à une macromolécule. L'espèce active en question est un *photoamorceur radicalaire* et il existe dans le marché un éventail très vaste de molécules qui peuvent être activées par une gamme de longueurs d'onde elle aussi très large.

Le processus de polymérisation radicalaire est initié par la création d'une espèce

réactive, le radical primaire R^\bullet , quand un photoamorceur PA absorbe un ou plusieurs photons d'énergie $h\nu$ (Fig. 1.7a). En fonction du mécanisme selon lequel le radical est formé, le photoamorceur peut être de type I ou de type II. Les photoamorceurs de type I se décomposent selon un processus de photofragmentation directe unimoléculaire. Après avoir été irradié, le photoamorceur passe par un état excité PA^* avant de se diviser en deux. Chacun de ces deux fragments récupère un électron du doublet de liaison, donnant ainsi lieu à deux radicaux libres. Quant aux photoamorceurs de type II, la formation de radicaux libres demande la présence d'un donneur d'hydrogène. Cette source d'hydrogène peut être le propre environnement (le solvant, un éther ou un alcool, par exemple) ou un co-amorceur. Une fois le radical primaire créé, il peut à son tour réagir avec une molécule de monomère M , tout en transférant son radical libre (Fig. 1.7b) qui devient alors susceptible de réagir avec d'autres monomères. Cette première étape est connue sous le nom d'*amorçage*.

La réaction en chaîne avec d'autres monomères va permettre d'augmenter la taille de la chaîne polymérique (Fig. 1.7c) – *propagation*.

L'interruption du processus de croissance –*terminaison*– peut être dû à des phénomènes de *recombinaison* –formation d'une liaison covalente entre les extrémités de deux chaînes en croissance– (Fig. 1.7d) ou de *dismutation* –formation d'une chaîne saturée et d'une chaîne comportant une extrémité vinylique– (Fig. 1.7e) des deux radicaux. L'augmentation de viscosité du milieu entraîne l'occlusion des espèces réactives au sein de la matrice polymère qui peut ainsi empêcher la réaction de continuer. L'oxygène peut aussi interrompre le processus de photopolymérisation en désactivant les états excités intermédiaires PA^* par transfert d'énergie ou en réagissant avec les radicaux qu'il convertit en radicaux peroxydes. Sa réactivité avec les radicaux est supérieure que celle des monomères. Ainsi, la présence d'oxygène inhibe la polymérisation. Néanmoins, comme nous utilisons des cellules fermées, l'effet de l'oxygène est réduit. En effet, une faible quantité d'oxygène se trouve tout de même dissoute dans la solution, lors de sa

préparation. Finalement, certaines molécules —*inhibiteurs*— réagissent avec les radicaux libres pour former de nouvelles espèces non-réactives, stoppant ainsi le processus de polymérisation.

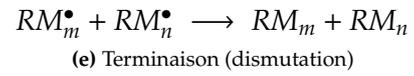
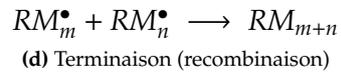
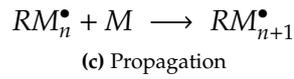


FIG. 1.7: Représentation schématique du processus de polymérisation radicalaire.

Chapitre 2

Partie expérimentale

2.1 Cellules expérimentales

Les cellules utilisées au cours de cette thèse consistent en deux lames de verre de $20\text{mm} \times 10\text{mm} \times 1\text{mm}$ de dimension, séparées par des espaceurs. Ceux-ci peuvent être de différente nature, en fonction de l'épaisseur désirée : des grains de silice ($5\mu\text{m}$), des films de mylar ($23\mu\text{m}$) ou des fils de cuivre émaillé ($150\mu\text{m}$).

Pour pouvoir appliquer des champs électriques aux échantillons, nous utilisons des lames de verre recouvertes d'une couche conductrice transparente d'ITO, avec une résistivité de $12\Omega/\text{cm}^2$.

2.1.1 Nettoyage

Le nettoyage des cellules a pour but d'éliminer les poussières et toute trace de résidu organique ou inorganique qui peut modifier l'interaction de la phase nématique avec la surface de l'échantillon. Différentes méthodes de nettoyage sont à notre disposition.

Rinçage avec des solvants

La procédure de nettoyage élémentaire, consiste à rincer les lames avec un jet de solvant et à les essuyer précautionneusement avec un papier doux. Différents solvants sont utilisés successivement : de l'acétone et de l'éthanol. Ce nettoyage a pour but de retirer d'éventuelles poussière et toute trace de résidu organique. Finalement, elles sont rincées avec de l'eau ultra pure ($18,2 M\Omega \cdot cm$) et essuyées à l'aide d'un papier absorbant.

Nettoyage au *Piranha* acide

En complément à la méthode de nettoyage élémentaire, nous pouvons avoir recours à l'action abrasive d'un acide. Pour cela, nous préparons une solution de *Piranha*, un mélange 3 :1 d'acide sulfurique concentré (H_2SO_4) avec du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Les lames sont trempées dans cette solution et placées sous ultrasons pendant 30 minutes. Ensuite, elle sont rincées plusieurs fois dans de l'eau ultra-pure pour éliminer toute trace d'acide.

Nettoyage au plasma

Comme alternative au *Piranha*, nous pouvons aussi utiliser une méthode de nettoyage par bombardement ionique. Les plaques sont placées sous plasma d'argon ($1,5 \cdot 10^{-4} mbar$). L'application d'une tension électrique permet d'accélérer les ions Ar^+ qui vont bombarder la surface. La puissance utilisée est de 200 W.

2.1.2 Traitements de surface

L'ancrage des molécules de cristal liquide en contact avec le substrat est contrôlé par un traitement de surface adéquat. Quand les molécules sont en contact avec une lame de verre nu, elles possèdent un ancrage planaire. Néanmoins, aucun axe préférentiel n'est défini et les molécules sont orientées aléatoirement sur le plan de la surface. En

introduisant un cristal liquide entre deux lames de verre non-traitées, nous observons une texture *Schlieren*.

Rayage

Ce traitement consiste à rayer les lames de verre en utilisant une poudre d'alumine de $1\mu\text{m}$ de diamètre, à l'aide d'un dispositif de polissage (Fig. 2.1a), composé d'un feutre fin, collé sur un support rotatif. La poudre d'alumine est dispersée sur la surface du feutre. La lame à traiter est appuyée contre le feutre avec une pression constante ($\approx 250\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$) de manière à être toujours en contact avec la poudre, pendant 3 minutes. La lame est placée à une distance de 12cm du centre du disque et sa rotation (80 rpm) permet de produire des stries unidirectionnelles de quelques nanomètres de largeur sur la surface du verre (Fig. 2.1b). Néanmoins, nous avons pu vérifier qu'il y a de nombreuses rayures de plus petite dimension ($\approx 3\text{nm}$). Ce sont elles qui permettent effectivement d'aligner les molécules de cristal liquide [9]. Cette surface est de ce fait fragile et une action abrasive intense d'origine chimique (acide) ou physique (plasma *etching*) peut facilement corroder le substrat.

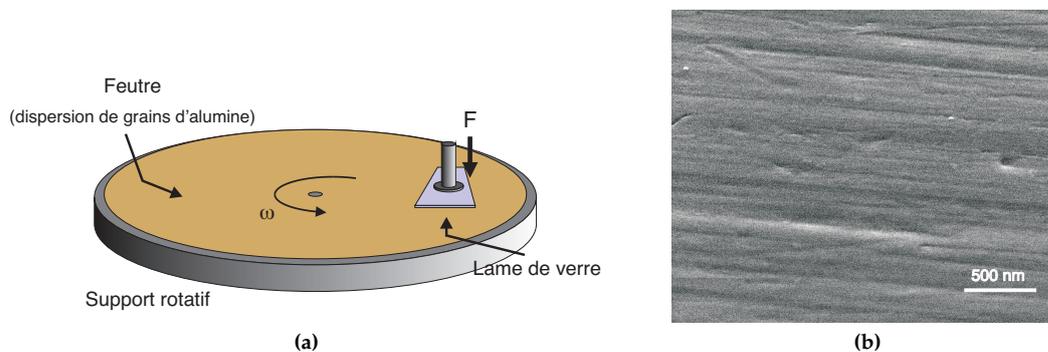


FIG. 2.1: Représentation schématique du dispositif de polissage (a) et image MEB de la surface de verre, après le rayage (b).

La topographie ainsi obtenue permet de définir l'angle azimutal des molécules en contact avec la surface [9] : elles s'alignent le long des stries. Ce traitement n'est

pas applicable aux lames recouvertes d'ITO parce qu'elles induisent d'elles-même un alignement homéotrope du cristal liquide.

PTFE

Les films orientés de *poly-tetrafluorethylène* (*PTFE*, ou teflon) sont préparés d'après la technique de déposition de WITTMAN et SMITH, développée ensuite par HUBERT *et Al.* [10] (Fig. 2.2).

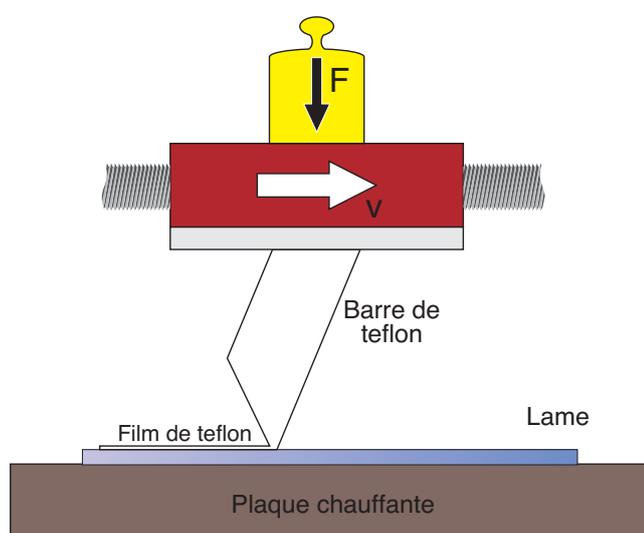


FIG. 2.2: Schéma de déposition d'un film orienté de *PTFE* pour l'alignement de cristaux liquides.

Le substrat (une lame de verre nu, ou de verre *ITO*) est placé à une température $T = 220^{\circ}\text{C}$. Une barre de *PTFE* est mise en contact direct avec la lame, en appliquant une pression $P \approx 23 \cdot 10^9 \text{Pa}$. La barre de teflon est déplacée à une vitesse constante $v = 0,2 \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$, et un film de *PTFE* est déposé sur la surface du substrat, avec les chaînes de polymère alignées selon la direction de déplacement. Une couche uniforme ne peut être obtenue qu'avec des conditions où les coefficients de friction sont faibles, c'est-à-dire, à hautes températures et avec une basse vitesse de déposition.

Comme la pointe de teflon est aiguisée, il nous est difficile d'en évaluer sa surface et

donc, de connaître la pression qui est exercée. Pour une meilleur reproductibilité des traitements de surface, nous avons décidé de ré-affûter la pointe avant chaque traitement. Nous avons aussi remarqué qu'en faisant plusieurs passages avec la pointe, la qualité des surfaces est accrue.

Ce traitement de surface permet lui aussi d'avoir un ancrage planaire unidirectionnel. Cependant, il n'est pas apporté uniquement par un changement de topographie de la surface mais aussi par l'interaction chimique entre les chaînes de teflon alignées et les molécules de cristal liquide. Nous avons particulièrement utilisé ce type de traitement de surface lorsque nous avons des lames ITO (où le rayage n'est pas applicable) ou quand nous souhaitons définir plusieurs axes faciles sur une même lame : il est aussi possible de recouvrir partiellement une zone déjà traitée pour induire une direction d'alignement différente.

Mono-couche autoassemblée

Le dépôt de mono-couches sur la surface de verre a pour but de changer sa nature chimique et donc, l'interaction de celle-ci avec le cristal liquide. En ce qui concerne les substrats de verre, les molécules qui sont le plus souvent utilisées sont des organo-silanes.

La molécule que nous utilisons est l'*octyltrichlorosilane* (OTS). Cette molécule est composée d'une tête polaire, capable de se fixer sur le substrat, et d'une chaîne aliphatique qui va interagir avec les molécules de cristal liquide et induire un ancrage homéotrope.

Cette mono-couche est déposée en trempant la lame de verre dans une solution d'OTS dans de l'hexane, ou de l'éthanol, à très faible concentration (0,5% en masse) pendant 15 minutes. L'utilisation de concentrations supérieures a tendance à provoquer la floculation de l'OTS et le dépôt de gros agrégats en surface qui la rend non-uniforme. A ce stade, les liaisons *Si-Cl* au niveau de la tête polaire de la molécule sont remplacées par des liaisons *Si-O* avec les groupes *OH* à la surface du verre.

Les lames sont ensuite rincées à l'eau ultra-pure ($18,2 M\Omega \cdot cm$). Le substrat est

ensuite chauffé à 200°C pendant 30 minutes. L'eau est ainsi évaporée et les liaisons hydrogène entre les molécules et le substrat sont remplacées par des liaisons covalentes. La mono-couche est définitivement fixée sur le substrat.

D'autres types de silane peuvent être déposés sur le verre, en respectant cette même procédure. A titre d'exemple, nous avons aussi silanisé des surfaces de verre avec du (*t-butyl*) phenetyl trichlorosilane de manière à augmenter son interaction avec un polymère.

2.1.3 Assemblage

L'assemblage d'une cellule consiste à disposer les deux plaques perpendiculairement, séparés par un espaceur. Nous utilisons une presse semblable à celle qui est représentée dans la figure 2.3, où quatre griffes indépendantes appuient aux coins de la cellule. Le réglage de la pression exercée par chacune de ces griffes permet d'ajuster le parallélisme de la cellule : en la plaçant sous une lampe fluorescente standard, nous observons des franges d'interférence. Les deux lames sont parallèles quand la figure d'interférence est elliptique ou hyperbolique.

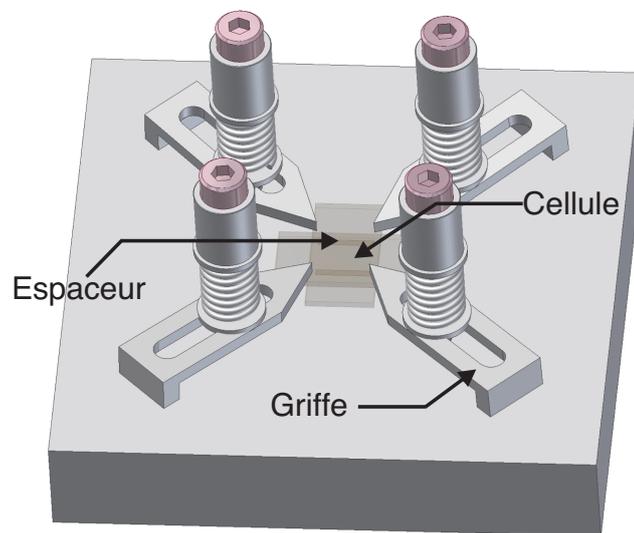


FIG. 2.3: Schéma d'assemblage d'une cellule de cristal liquide

Après avoir positionné correctement les lames, nous utilisons une colle photopolymérisable, spécialement conçue pour être en contact avec des cristaux liquides, pour fixer définitivement la cellule. La réticulation de cette colle est accomplie en plaçant l'échantillon sous une lampe à vapeur de mercure haute pression pendant 10 minutes. La cellule peut ensuite être retirée de la presse. Quand nous utilisons des lames ITO, le contact électrique entre le fil de cuivre, connecté à la source de tension, et le substrat se fait à travers une couche de laque d'argent.

L'introduction du cristal liquide dans la cellule est réalisée par capillarité, en phase isotrope (à 50°C) pour ne pas induire d'orientation d'écoulement [11].

2.1.4 Cristal liquide nématique

Le cristal liquide utilisé est le *4'-pentyl-4-cyanobiphenyl* communément désigné par 5CB (2.4). Le diagramme de phases nous indique les températures de transitions de phase : à température ambiante, il présente une phase nématique.

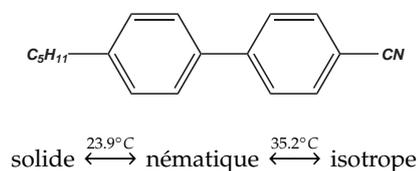


FIG. 2.4: Molécule de *4'-pentyl-4-cyanobiphenyl*.

2.2 Photopolymérisation radicalaire

La synthèse d'un polymère *in-situ* est réalisée selon un processus de photopolymérisation radicalaire. Pour cela, l'échantillon de cristal liquide, dans lequel est dissout un monomère et un photoamorceur approprié sont irradiés convenablement.

2.2.1 Photoamorceurs radicalaires

Nous utilisons deux photoamorceurs différents.

Le premier est le *4,4'-bis (dimethyl amino) benzophenone*, commercialisé par ACROS ORGANICS. Il possède un maximum d'absorption dans le proche UV. Dorénavant, nous le désignerons par la sigle *DABP*.

Le deuxième, le *Bis(η 5-2,4-cylcopentadien-1-yl)-bis(2,6-difluoro-3-(1H-pyrrol-1-yl)- phenyl) titanium* est commercialisé par CIBA SPECIALITIES CHEMICALS INC. sous la désignation de *Irgacure784*[®]. Par la suite, il sera simplement désigné par *Irgacure*. Le spectre d'excitation de l'*Irgacure* présente un maximum aux alentours de 400nm , s'étendant jusqu'à, environ 560nm [12]. L'utilisation d'un filtre rouge qui absorbe les longueurs d'onde inférieures à 630nm est donc indispensable lors de l'observation des échantillons sous microscope optique : le propre système d'illumination de celui-ci pourrait enclencher le processus de polymérisation. Il est placé entre le diaphragme de champ et le porte-échantillon. Ce photoamorceur peut également s'activer spontanément et enclencher une thermopolymérisation à partir d'une température de 150°C . Néanmoins, au cours des expériences menées à terme, nous ne dépassons pas la température de 70°C : cette éventualité est ainsi écartée.

La concentration de photoamorceur utilisée dans les solutions est toujours la même, 2% en masse par rapport au monomère.

2.2.2 Monomère

Le monomère utilisé est le *tris (2-hydroxy éthyl) isocyanurate triacrylate* (Fig. 2.5). Il est commercialisé par SARTOMER, INC. sous la désignation de *SR368* [13]. Le choix de cette molécule est motivé, d'une part parce que les fonctions acrylates sont polymérisées efficacement par les photoamorceurs choisis, mais aussi parce que elle est tri-fonctionnalisée, c'est-à-dire qu'elle possède trois sites susceptibles de réagir avec un radical, donnant

ainsi lieu à une macromolécule réticulée. L'avantage d'avoir un réticule par rapport à de simples chaînes de polymères entrelacées pour former une pelote, est l'obtention d'objets plus rigides.

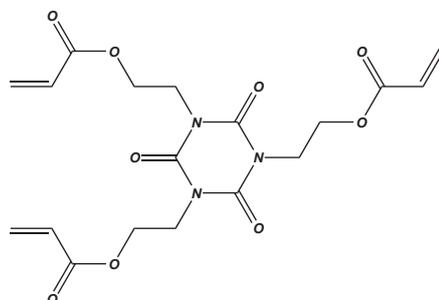


FIG. 2.5: Molécule de *tris* (2-hydroxy éthyl) isocyanurate triacrylate

Inhibiteur de polymérisation

Il est nécessaire d'ajouter au monomère un inhibiteur qui empêche une polymérisation spontanée lors de sa fabrication ou de son stockage. Dans le cas du SR368, c'est l'*hydroquinone mono methyl ether* (MEHQ) qui est utilisée [13]. Cette molécule réagit avec les radicaux libres éventuellement créés, pour produire une espèce non-réactive [14].

2.2.3 Irradiation

L'irradiation est réalisée en plaçant l'échantillon sous une lampe à vapeur de mercure haute pression de 200W (USHIO, INC.), à une distance de $\approx 7\text{cm}$. Le spectre d'émission de la lampe est représenté dans la figure 2.6.

Nous avons réalisé les polymérisations en solution dans le cristal liquide 5CB commercialisé par MERCK KGAA. Ce composé, qui exhibe une phase cristal liquide nématique à température ambiante, absorbe fortement les longueurs d'onde inférieures à 330nm , comme il est possible de voir dans la figure 2.7. Superposés à celui-ci, les spectres d'excitation des deux photoamorceurs donnent une indication concernant la

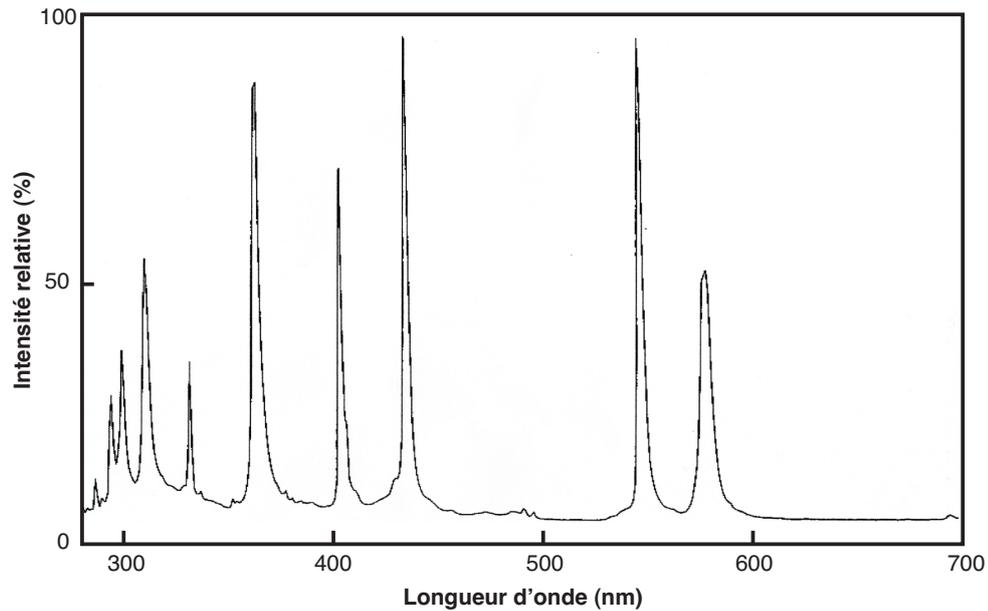


FIG. 2.6: Spectre d'émission de la lampe à vapeur de mercure haute pression.

gamme de longueurs d'onde susceptibles de les activer et ainsi déclencher le processus de polymérisation.

Nous observons que les longueurs d'onde les plus efficaces pour activer les photoamorceurs sont fortement atténuées par le cristal liquide, notamment en ce qui concerne le *DABP*.

A partir de la loi de BEER-LAMBERT (Eq. 2.2), nous pouvons déterminer la longueur d'onde minimum susceptible de traverser la totalité de l'échantillon et de ce fait de l'irradier de manière uniforme. C'est-à-dire, la valeur de λ pour laquelle la distance de pénétration ξ est égale à l'épaisseur d de l'échantillon (Eq. 2.2).

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{d}{\xi}\right) \quad (2.1)$$

$$\xi(\lambda) = -\frac{d}{\ln(T(\lambda))} \quad (2.2)$$

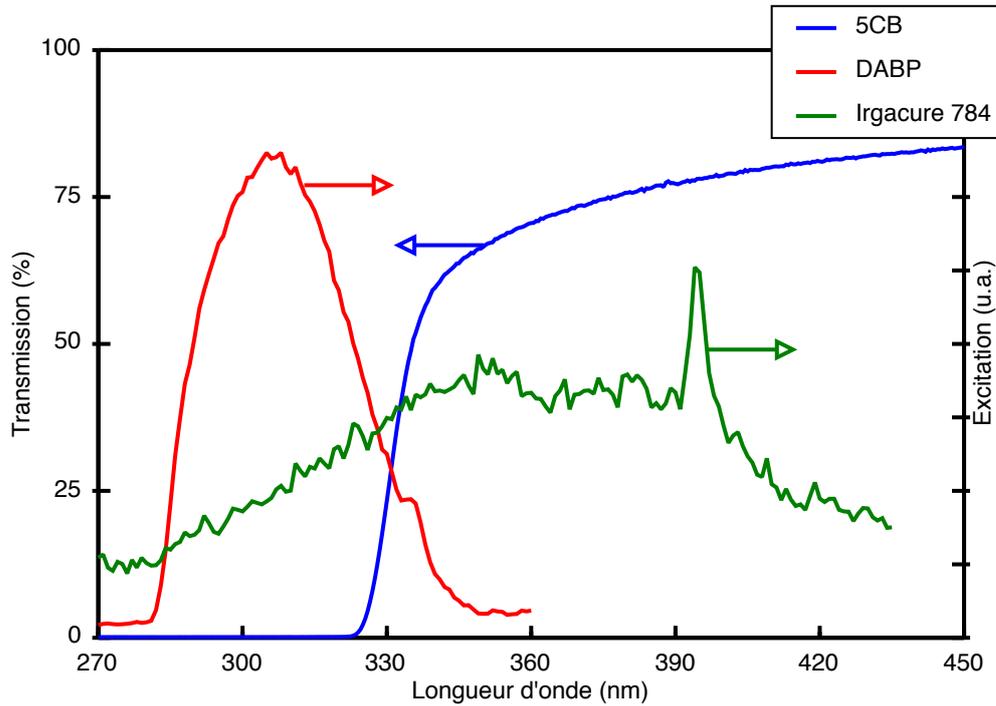


FIG. 2.7: Spectres d'excitation des photoamorceurs *DABP* et *Irgacure* en unités arbitraires (échelle de droite) et spectre de transmission du *5CB* (échelle de gauche). Contrairement au *DABP*, l'*Irgacure* est activé par des longueurs d'onde pour la plupart desquelles le *5CB* est transparent.

où $(T(\lambda))$ est la transmission en fonction de la longueur d'onde λ .

Sachant que les mesures sont réalisées sur des cellules de quartz de $25\mu\text{m}$ d'épaisseur, seules les longueurs d'onde supérieures à $\lambda = 328\text{nm}$ pénètrent complètement l'échantillon. En ce qui concerne le spectre d'excitation du *DABP*, nous pouvons observer que pratiquement tout le spectre se situe en dessous de cette valeur : nous avons ainsi une irradiation fortement inhomogène de l'échantillon, où les radiations efficaces sont absorbées très rapidement par le cristal liquide dans la partie supérieure de l'échantillon, la première à être irradiée. Par contre, le spectre d'excitation de l'*Irgacure* laisse prévoir des conditions de polymérisation beaucoup plus homogènes en volume.

Dans le cas de l'*Irgacure*, l'effet d'atténuation (bien que moindre) des longueurs d'onde efficaces à la polymérisation peut être minimisé en ayant recours à un filtre qui consiste en une cellule de $150\mu\text{m}$ d'épaisseur, remplie de *5CB* pur et placée entre la

source lumineuse et l'échantillon à irradier. L'objectif de son utilisation est de retenir les radiations qui seraient absorbées dans les quelques premiers microns de la cellule. Son éventuelle utilisation dans le cas du *DABP* ferait en sorte qu'aucune longueur d'onde efficace n'atteigne l'échantillon, qui serait ainsi complètement masqué.

2.3 Mesures de viscosité

Pour contrôler le degré de polymérisation, nous mesurons la viscosité du cristal liquide. Pour cela, nous nous basons sur la variation de la vitesse de chute de grains de silice dispersés en volume dans un échantillon de $150\mu m$ d'épaisseur (Fig. 2.8), en phase isotrope, à $50^\circ C$, de manière à éviter l'action de la force nématique adressée sur le grain. Le photoamorceur utilisé est l'*Irgacure*.

Durant la chute, le système se trouve dans un régime laminaire. Nous pouvons le confirmer en estimant le nombre de Reynolds R_e (Eq. 2.3).

$$R_e = \frac{\rho v D}{\mu} \quad (2.3)$$

Avec

$\rho = 1,008 kg \cdot m^{-3}$, la masse volumique du *5CB*,

$v = 0,1\mu m \cdot s^{-1}$ la vitesse de chute typique d'un grain,

$D = 1,5\mu m$ la distance caractéristique (ici le diamètre du grain) et

$\mu = 14,21 mPa \cdot s$ la viscosité du cristal liquide, nous évaluons $R_e \approx 10^{-11} \ll 1$ (régime laminaire).

Ainsi, la force à laquelle est soumis un grain de rayon R , se déplaçant à une vitesse v dans un fluide de viscosité η est donnée par l'équation de STOKES :

$$F_{Stokes} = 6 \pi \eta R v \quad (2.4)$$

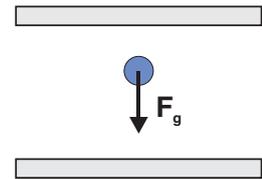


FIG. 2.8: Chute d'un grain de silice sous l'action de son poids.

Lorsque celle-ci tombe sous l'action de son poids, nous pouvons écrire

$$\begin{aligned} F_{Stokes} &= P - \Pi \\ 6 \pi \eta R v &= \frac{4}{3} \pi R^3 (\rho_{grain} - \rho) g \end{aligned} \quad (2.5)$$

où ρ_{grain} est la masse volumique du grain et ρ celle du cristal liquide en phase isotrope.

On déduit la viscosité du cristal liquide en phase isotrope (Eq. 2.6).

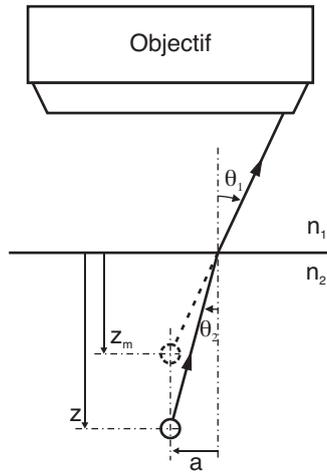
$$\eta = \left[\frac{2}{9} R^2 (\rho_{grain} - \rho) g \right] \frac{1}{v} \quad (2.6)$$

La vitesse du grain est calculée à partir de la mesure de son altitude en fonction du temps. Pour cela, nous plaçons l'échantillon sous microscope optique. Le réglage de la mise au point sur le grain choisi nous permet de lire, sur l'échelle de la vis micrométrique, l'altitude du plateau du microscope. Nous mesurons l'altitude du plateau avec une erreur typique de l'ordre de $\epsilon_{z_m} = \pm 1 \mu m$. Elle correspond à l'écart-type d'une série de mesures effectuées sur un grain fixe, déposé sur la paroi de l'échantillon. Compte tenu de la différence d'indice de réfraction du cristal liquide et du verre, une variation d'altitude du plateau ne correspond pas à la même variation d'altitude du grain. Dans la figure 2.9 est représenté le parcours optique de la lumière dans l'échantillon. L'image perçue au microscope apparaît à une altitude z_m tandis que l'altitude réelle du grain est z . Partant de la loi de SNELL (eq. 2.7) et en considérant la simplification aux petits angles, nous déterminons l'altitude réelle des grains $z = 1,5 z_m$.

Le résultat d'une mesure typique est représenté dans la figure 2.10.

Nous mesurons une première vitesse avant l'irradiation de l'échantillon. Elle nous permet, pour un grain donné, d'en déduire le rayon et d'éviter que l'erreur associée à la polydispersité (§2.4) ne se propage dans les mesures.

La viscosité et la masse volumique de la solution sont considérées égales à celle du 5CB pur, auquel aucun monomère ou photoamorceur n'est additionné (cette approximation



$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (2.7)$$

$$z = 1,5 z_m \quad (2.8)$$

pour le 5CB, $n_2 = 1,5$.

FIG. 2.9: Parcours optique dans l'échantillon.

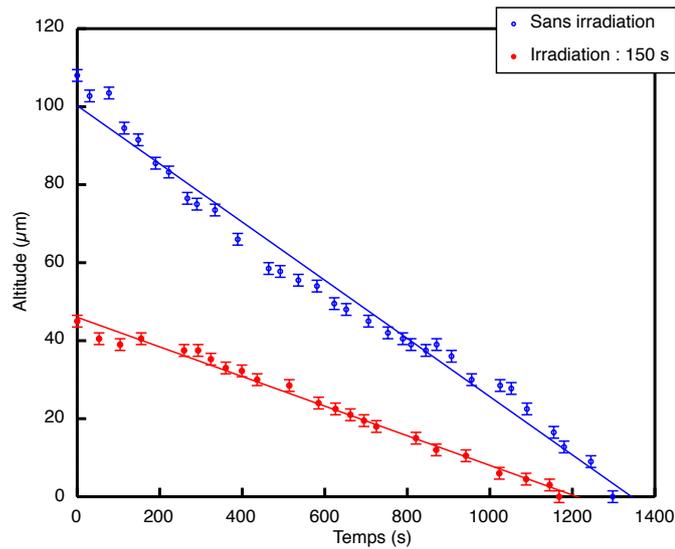


FIG. 2.10: Mesures de vitesses de chute d'un grain. La concentration en monomère est de 1% en masse et le temps d'irradiation de 150s. La vitesse de chute avant irradiation est $v_0 = -0,075 \pm 0,002 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ et après, $v_{irr} = -0,038 \pm 0,001 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$. On en déduit un rayon $R = 0,57 \pm 0,01 \mu\text{m}$ et une viscosité finale $\eta = 28 \pm 1,4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$.

est justifiée par le fait que nous opérons à de faibles concentrations). Une fois déterminée la valeur de R , l'échantillon est irradié. La vitesse v du même grain est de nouveau mesurée et, considérant que la masse volumique du milieu ρ reste constante, on déduit

la viscosité η , seul paramètre inconnu.

De manière à permettre une succession de mesures sur un même grain, il est nécessaire de pouvoir le remonter dans la partie supérieure de l'échantillon. Etant donné que chaque grain est porteur d'une charge d'environ $-90e$, l'application d'un champ électrique externe semble être l'outil adéquat. Néanmoins, nous observons que son utilisation déclenche une réaction de polymérisation non-contrôlée. Lors de l'application d'un champ électrique constant, il est possible qu'une réaction d'électrolyse ait lieu aux interfaces, détruisant l'inhibiteur et enclenchant la polymérisation. Pour éviter ce phénomène, nous adoptons comme solution de retourner l'échantillon. Le grain tombe ainsi sous l'action de son poids.

Une fois le grain remonté, l'échantillon est irradié et de nouvelles mesures de vitesse sont réalisées. Ces mesures permettent d'observer une augmentation de la viscosité, suite à l'irradiation de l'échantillon. A titre d'exemple, une solution de concentration de monomère égale à 1% et irradiée pendant 150s voit sa viscosité passer de 14 mP s à $28 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, soit une augmentation d'environ 95%.

2.4 Polydispersité des grains de silice

Les grains de silice utilisés sont commercialisés par *ColoChrom*. Ils présentent une forme sphérique, comme nous pouvons le voir sur la figure 2.11, avec un diamètre entre $1 \mu\text{m}$ et $5 \mu\text{m}$.

Pour déterminer leur polydispersité, nous avons réalisé des mesures de viscosité avec plusieurs grains, dispersés dans du 5CB pur. A partir de l'équation 2.5, et après avoir mesuré la vitesse de chute v des grains, nous pouvons déterminer R . Nous avons obtenu un rayon moyen $R = 0,62 \pm 0,13 \mu\text{m}$, où l'erreur est donnée par l'écart-type correspondant aux différentes mesures effectuées. La masse volumique du grain¹ est

¹Masse volumique de la silice

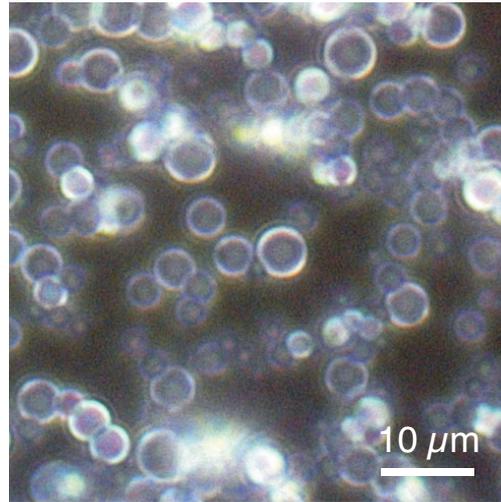


FIG. 2.11: Photographie des grains de silice sous microscope optique. Nous pouvons observer que les grains ne sont pas monodisperses. Il est ainsi nécessaire d'en tenir compte, par la suite, lors du calcul de la force à laquelle ils sont soumis.

$\rho_{\text{grain}} = 2,5 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ et la viscosité du 5CB est $\eta_{5CB} = 14,21 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ [15]. Néanmoins, ces mesures ont été effectuées systématiquement sur les grains de plus petite taille. Elles n'ont été réalisées qu'à titre indicatif et confirment la nécessité de déterminer, lors de chaque mesure de viscosité, le rayon du grain, au lieu de considérer une valeur moyenne.

Ce type de mesure n'est applicable que lorsque le 5CB se trouve en phase isotrope. Pour déterminer le rayon des grains en phase nématique, une autre procédure a été mise au point, comme il sera possible de le vérifier plus tard (§3.6).

2.5 Charge des grains de silice

Ces mesures de vitesse de grains peuvent aussi être utilisées pour déterminer leur charge électrique. En appliquant une tension électrique V pour faire remonter un grain, nous pouvons écrire, à partir de l'équation de STOKES (Eq. 2.4)

$$F_e - (P - \Pi) = 6 \pi \eta R v \quad (2.9)$$

En mesurant la vitesse v du grain, nous pouvons déterminer sa charge q :

$$\begin{aligned} q \frac{V}{h} &= 6 \pi \eta R v + (P - \Pi) \\ q &= -91e \pm 3e \end{aligned} \quad (2.10)$$

Nous obtenons une charge équivalente à environ 90 charges électroniques. Le signe de cette charge a été déterminé d'après le signe de la tension appliquée. Même si les mesures sont faites dans du 5CB pur, il doit exister des ions, provenant des résidus de synthèse, espèces dégradées ou autres impuretés, qui peuvent contribuer à un écrantage partiel de la charge réelle du grain. Néanmoins, nous considérons que ce processus est très rapide et que les mesures sont effectuées lorsque l'état d'équilibre est déjà atteint. La valeur obtenue est ainsi une mesure de la charge électrique *effective* des grains, dans le 5CB. Etant donné que toutes les mesures à venir, dans lesquelles il est nécessaire de connaître la charge des grains (§2.7) sont réalisées dans le même milieu, la charge effective des grains ne va pas changer.

2.6 Microscopie à force atomique — AFM

La Microscopie à force atomique, ou AFM², a été développée en 1986 par G. BINNIG, C.F. QUATE et CH. GERBER, [16] comme une application du concept de microscope à effet tunnel, STM³. Il permet de mesurer des forces de l'ordre de $10^{-18}N$. Cet outil a pour but d'étudier la surface de matériaux isolants à l'échelle atomique. L'AFM est basée sur la mesure des forces entre un levier et la surface étudiée. Le capteur de force est un ressort-lame (levier, en anglais *cantilever*) encastré à une extrémité et muni d'une pointe (*tip*) à l'autre extrémité. Les forces d'interaction modifient la déflexion ou la torsion statique ou oscillante du levier. La mesure de ces déformations dans les microscopes à

²De l'anglais, *Atomic Force Microscopy*

³*Scanning Tunneling Microscope*

force atomique actuels s'effectue, le plus souvent, grâce à la déviation d'un faisceau laser réfléchi par l'extrémité du levier. Le balayage de l'ensemble de la surface va permettre de reconstituer sa topographie [17].

Différents modes opérationnels existent en AFM, en fonction de l'interaction qui existe entre la pointe et la surface. Dans le mode le plus communément utilisé, le mode *contact*, la pointe est légèrement appuyée contre la surface provoquant une flexion du levier. Dans le mode de *non-contact*, la pointe survole la surface à quelques 50Å à 150Å de distance, la flexion du levier étant due à l'interaction de Van der Waals. Dans cette thèse, nous utilisons le mode *tapping*.

2.6.1 *TappingMode*TM

Cette technique d'AFM permet d'avoir accès à des images topographiques de surfaces *a priori* fragiles, qui n'adhèrent pas bien au substrat, ou qui posent des difficultés vis-à-vis des autres techniques. Le mode *tapping* permet de dépasser les problèmes inhérents à la friction, à l'adhésion, aux forces électrostatiques ou autres, en plaçant alternativement la pointe en contact avec la surface de façon à obtenir des images à haute résolution et en la remontant de manière à éviter de la traîner sur l'échantillon, lors du balayage. Dans la figure 2.12 est représenté le schéma de fonctionnement de l'AFM, en mode *tapping*.

Le mode *tapping* consiste à induire une vibration du levier proche de sa fréquence de résonance, par le biais d'un cristal piézo-électrique. Cette fréquence de vibration est de l'ordre des 270kHz. Quand la pointe est éloigné de la surface de l'échantillon, le levier oscille avec une certaine amplitude (dite amplitude libre). Au fur et à mesure que la pointe est abaissée, celle-ci commence à toucher légèrement la surface. L'interaction entre la pointe et l'échantillon provoque une diminution de l'amplitude d'oscillation du levier, due à une dissipation d'énergie mécanique. C'est précisément la réduction de cette amplitude de vibration qui va permettre d'identifier et de mesurer les propriétés de la surface.

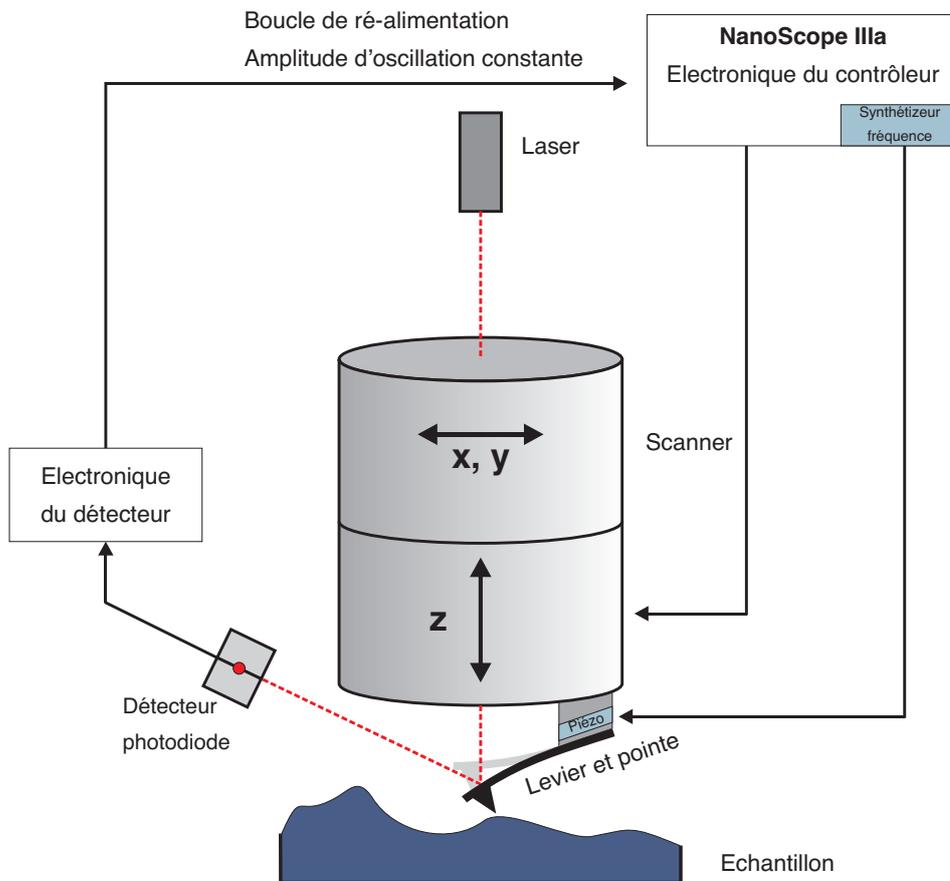


FIG. 2.12: Microscopie à force atomique — *TappingMode*TM

Durant le mode de *tapping*, l'amplitude d'oscillation du levier est maintenue constante, par application d'une boucle de contre-réaction. Quand la pointe passe par une élévation, le levier dispose de moins d'espace pour osciller, provoquant la diminution de l'amplitude de vibration. A l'opposé, quand la pointe passe par une dépression, l'amplitude est augmentée, pouvant se rapprocher de la valeur maximale, celle de l'oscillation libre. L'amplitude de vibration du levier est mesurée par le détecteur qui reçoit le faisceau laser réfléchi sur le levier. La boucle de contre-réaction permet d'ajuster l'altitude du levier par rapport à la surface, grâce à un système de positionnement piézo-électrique très précis, de manière à rétablir l'amplitude d'oscillation initiale de la pointe, ainsi que

la force appliquée sur l'échantillon. Les valeurs de l'altitude du levier en fonction de ses coordonnées sur le plan $z(x, y)$ permettent ainsi de reconstituer la topographie de la surface.

2.7 Etude du collage de grains de silice en surface

Nous étudions les propriétés d'un film polymère synthétisé *in-situ* comme agent de collage en fonction de sa résistance à une force externe. Cette force peut aussi bien être horizontale, c'est-à-dire, parallèle aux surfaces de la cellule, que verticale. Le premier type de force est obtenu à travers un dispositif expérimental que nous avons développé et qui permet d'induire un écoulement hydrodynamique au sein de l'échantillon. Pour obtenir des forces verticales, nous nous basons sur le fait que les grains de silice possèdent une charge électrique d'environ $-90e$. Ainsi, l'application d'une tension à l'échantillon se traduit par une force électrique verticale à laquelle sont soumis les grains.

Pour obtenir le profil d'arrachage des grains, une image de l'échantillon est obtenue pour chaque valeur de force appliquée, avec à un appareil photo couplé au microscope optique. Le comptage du nombre de grains décollés est réalisé à l'aide d'un programme de traitement d'image en comparant chaque image avec une référence, obtenue avant l'application du tout premier écoulement. Typiquement, chaque courbe est issue d'une statistique d'environ 120 grains.

2.7.1 Ecoulement hydrodynamique

L'écoulement hydrodynamique est produit par l'application d'une différence de pression aux extrémités de la cellule de cristal liquide. Le dispositif expérimental mis en œuvre est représenté schématiquement dans la figure 2.13.

Il consiste en un piston relié à l'échantillon par un tube, et intercalé d'un réservoir d'air. Le mouvement du piston est actionné par un système motorisé qui lui permet

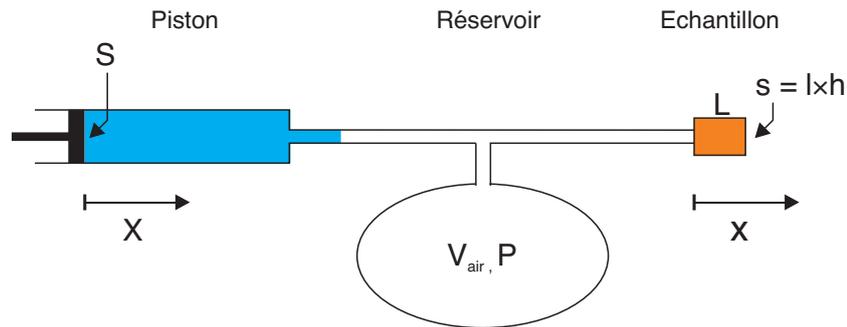


FIG. 2.13: Dispositif expérimental mis en œuvre pour appliquer une flux hydrodynamique à une cellule de 5CB.

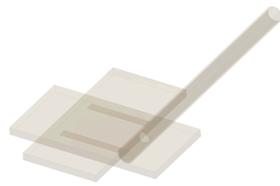


FIG. 2.14: Cellule expérimentale

d'effectuer un mouvement d'aller-retour de période T . Nous induisons ainsi une variation de pression P à l'entrée du réservoir (alternativement, une surpression suivie d'une dépression). En considérant l'air comme un gaz parfait, nous pouvons écrire l'équation

$$\frac{\delta P}{P} = -\frac{\delta V_{air}}{V_{air}} \quad (2.11)$$

où

$$\delta V_{air} = S \delta X \quad (2.12)$$

avec S , la surface du piston et δX son déplacement.

La pression P à la sortie du réservoir se transmet à travers la résistance hydrodynamique r de l'échantillon

$$P = r \frac{\partial V}{\partial t} = r s v \quad (2.13)$$

où V est le volume de cristal liquide dans la cellule de surface s et v la vitesse de déplacement du fluide. La résistance hydrodynamique r dépend des dimensions de la cellule (longueur L , largeur l et épaisseur h) et de la viscosité η du fluide, ici le cristal liquide, et est donnée par

$$r = \frac{12L \eta}{l h^3} \quad (2.14)$$

En simplifiant les équations 2.11 et 2.13, nous obtenons

$$\frac{S \delta X}{V_{air}} = k v, \quad k = -\frac{r s}{P} \quad (2.15)$$

Nous remarquons que le déplacement du fluide x au sein de l'échantillon est l'intégrale du déplacement X du piston. Le moteur couplé au piston lui impose une vitesse de déplacement constante $\pm b$:

$$\delta X = b t \quad (2.16)$$

et ainsi

$$x = \frac{S b}{V_{air} k} \frac{t^2}{2} \quad (2.17)$$

Le mouvement du fluide dans la cellule est de type quadratique, pouvant être traduit par l'équation générale $x(t) = a t^2$, d'amplitude A et fréquence T^{-1} (Fig. 2.15a).

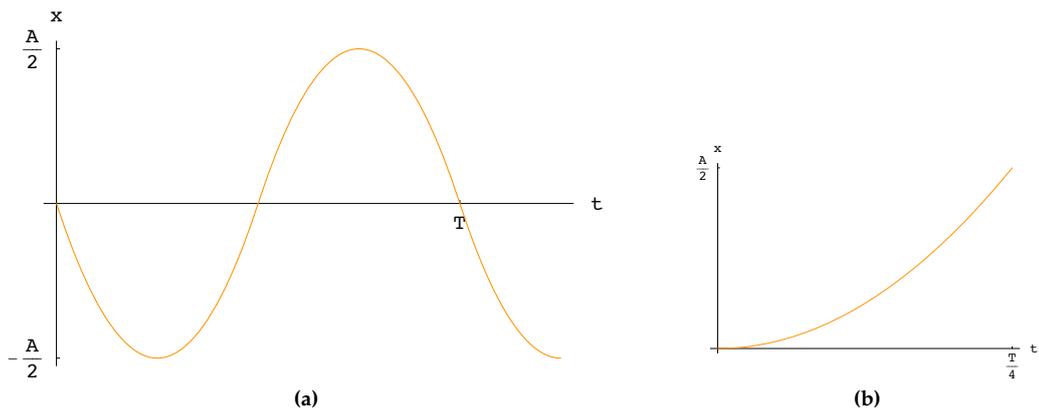


FIG. 2.15: Fonction de déplacement du liquide dans la cellule de cristal liquide.

Dans un intervalle de temps $\frac{T}{4}$, la fonction de déplacement du liquide est donnée par

$$x = \frac{16A}{T^2} \frac{t^2}{2} \quad (2.18)$$

En simplifiant 2.17 et 2.18, nous obtenons le paramètre de calibration α , exprimé en fonction des paramètres ajustables du dispositif.

$$\alpha \equiv \frac{16k}{S} = \frac{b T^2}{V_{air} A} \quad (2.19)$$

Il ne nous reste plus qu'à calibrer notre montage expérimental. Nous prenons une cellule dans laquelle sont dispersés des grains de silice dans du 5CB. Quand ceux-ci se trouvent à mi-distance entre les plaques, leur amplitude est maximale et peut être mesurée sous le microscope optique. Nous avons mesuré $\alpha = 1,3 \cdot 10^8 \pm 0,3 \cdot 10^8 (s \cdot m^{-3})$

A partir du paramètre α , mesuré pour l'échantillon de calibration, nous pouvons alors ajuster le volume du réservoir V_{air} , la vitesse de déplacement du moteur b et sa période T pour déterminer la vitesse v_{max} du cristal liquide au centre de l'échantillon.

$$v_{max} = v \left(\frac{T}{4} \right) = \frac{4A}{T} \quad (2.20)$$

$$v_{max} = \frac{4bT}{\alpha V_{air}} \quad (2.21)$$

Néanmoins, nous devons nous assurer que l'amplitude $A = \frac{vT}{4}$ du fluide ne soit pas de l'ordre de la longueur de la cellule. En effet, ceci provoquerait l'apparition d'une bulle d'air dans l'échantillon (voir même son vidage).

Avec une cellule de $25\mu m$ d'épaisseur et $1cm \times 1cm$ de dimension, un volume d'air $V_{air} \approx 1000mm^3$, une vitesse de déplacement du piston b entre $3mm s^{-1}$ et $4mm s^{-1}$ et une période T entre $0,8s$ et $8s$, nous obtenons un paramètre d'ajustement de $\alpha = 1,3 \cdot 10^8 \pm 0,3 \cdot 10^8 (m^{-3} s^{-1})$. Ainsi, nous pouvons provoquer des écoulements avec des vitesses entre $100\mu m s^{-1}$ et $1600\mu m s^{-1}$.

Pour pouvoir déterminer la force à laquelle sont soumis les billes éventuellement collées en surface, il est nécessaire de s'assurer que notre système se maintient toujours dans un régime laminaire. En évaluant le nombre de Reynolds (Eq. 2.3) pour la vitesse maximale, nous obtenons $Re = 3 \cdot 10^{-6} \ll 1$. La force est alors directement donnée par l'équation de Stokes

$$F = 6 \pi \eta R v \quad (2.22)$$

où R est le rayon de la bille et v la vitesse à $z = R$. Le régime laminaire de l'écoulement nous permet d'affirmer que le profil de vitesse est parabolique, avec une vitesse maximale au centre de la cellule et nulle au contact des parois (Fig. 2.16).

$$v(R) = v_{max} - \frac{4 v_{max}}{h^2} \left(R - \frac{h}{2} \right)^2 \quad (2.23)$$

$$\approx 0,1 v_{max}, \quad h = 25 \mu m, \quad R = 0,75 \mu m \quad (2.24)$$

La force hydrodynamique à laquelle sont soumis les grains déposés en surface est ainsi donnée par

$$F = \frac{0,4 b T}{\alpha V_{air}} \quad (2.25)$$

En ce qui concerne notre montage expérimental, elles varient entre $3 \cdot 10^{-12} N$ et $25 \cdot 10^{-12} N$. La propagation de l'erreur de α mène à une erreur dans la détermination de la force appliquée d'environ 20%.

Une des limitations de ce montage expérimental est précisément la vitesse maximale de l'écoulement auquel l'échantillon est sujet, aux alentours de $1000 \mu m \cdot s^{-1}$ (Force appliquée de l'ordre de $F = 25 \cdot 10^{-12} N$). En effet, pour atteindre des forces supérieures, l'écoulement hydrodynamique nécessaire impliquerait la diminution du volume d'air compressible V_{air} , tout en diminuant la période de déplacement T du moteur de manière à éviter l'avancement d'une bulle d'air dans la cellule, voir, son vidage. Pour diminuer T , nous nécessitons d'augmenter la vitesse du moteur qui est déjà à son maximum.

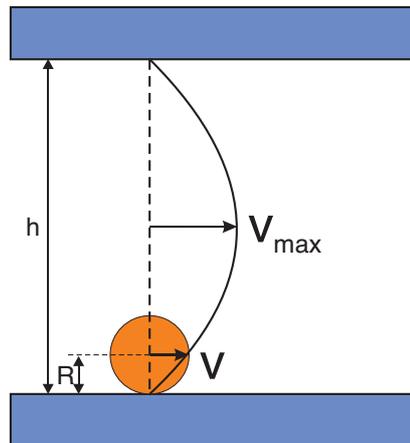


FIG. 2.16: Profil de vitesse parabolique pour un écoulement laminaire

2.7.2 Force électrique

Nous utilisons la force électrique pour un décrochage vertical des grains. Pour pouvoir appliquer une tension à l'échantillon, nous utilisons des lames conductrices, *i.e.*, des lames de verre recouvertes d'ITO, lors de la fabrication des cellules. De la laque d'argent permet le contact électrique entre les fils de cuivre qui sont reliés au générateur de tension et la cellule.

Le principe de comptage des grains décollés en fonction de la force appliquée aux grains est similaire à celui employé dans la section §2.7.1. Néanmoins, quand un grain se décolle par l'action d'une force verticale, il est difficile de s'en apercevoir, vu de dessus. Pour cela, nous appliquons un très faible écoulement horizontal (avec une vitesse $v_{max} = 50 \mu m s^{-1}$) qui n'est susceptible de décrocher aucun grain, que nous confirmons en comparant les prises de vue à tension nulle, avec et sans écoulement. Ainsi, quand un grain est décollé par l'action du champ électrique, il se trouve emporté par le courant hydrodynamique, même si celui-ci est faible.

Si nous appliquons une tension continue à l'échantillon durant un intervalle de temps considérable, nous provoquons la polarisation de l'échantillon. C'est-à-dire, la

migration d'ions négatifs sur la plaque de charge positive (et *vice-versa*) est responsable de l'apparition d'une tension de polarisation de signe contraire à celle que nous appliquons. Ainsi, la tension effective à laquelle sont soumis les grains est minorée et les mesures deviennent éronnées. Pour cela, nous avons décidé de ne pas appliquer une tension continue mais une succession d'impulsions symétriques de courte durée (Fig 2.17) : cela nous évite, de plus, de provoquer l'électrolyse d'espèces actives qui pourraient enclencher une polymérisation parasite.

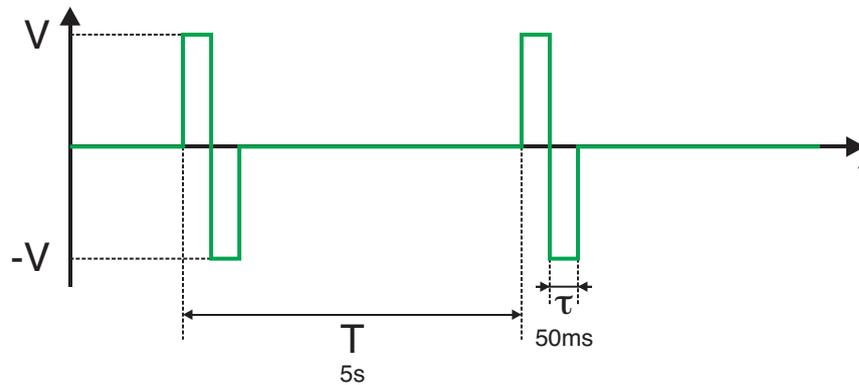


FIG. 2.17: Tension appliquée à la cellule lors de l'étude de décollage des grains avec un champ électrique. La période du signal est de $T = 5s$ et la durée de l'impulsion de $\tau = 50ms$.

Le signal appliquée a une période $T = 5s$. L'impulsion qui permet de décrocher les grains a une durée de $\tau = 50ms$ et une amplitude V . La force électrique est donnée par

$$F_e = q E = q \frac{V}{h} \quad (2.26)$$

qui correspond à la force de COULOMB.

2.8 Mesure de la déviation angulaire dans une cellule nématique torse

Une cellule *nématique torse* consiste en deux lames planaires disposées de façon à ce que les axes faciles \mathbf{n}_0 soient perpendiculaires entre eux, $\mathbf{n}_{0,\text{sup}} \perp \mathbf{n}_{0,\text{inf}}$. Ainsi, le directeur du nématique décrit une trajectoire hélicoïdale entre les deux lames de la cellule. Cette hélice peut tourner soit vers la droite, soit vers la gauche, étant donné que ces deux configurations correspondent à des états d'équilibre parfaitement équivalents. L'échantillon présente ainsi deux types de domaines. Le couple élastique appliqué en surface provoque une légère déviation des molécules aux interfaces de la cellule de $\pm\epsilon$. Cette valeur varie en fonction de la force d'ancrage azimutale. Comme les deux lames que nous utilisons sont semblables, nous pouvons considérer ϵ égal sur chacune d'elles. La direction des molécules en surface est alors $\mathbf{n}_0 \pm \epsilon$.

Pour mesurer l'angle ϵ , nous partons du fait que nous nous trouvons dans le régime de MAUGUIN. C'est-à-dire, dans les conditions où la rotation du directeur $\varphi < \frac{\pi}{2}$ et le pas de l'hélice $p \approx 4d \gg \lambda$, où $d = 25\mu\text{m}$ est l'épaisseur de la cellule. Dans ce cas, la cellule agit comme un guide d'onde et la direction de polarisation de la lumière incidente subit une rotation de $\varphi = \pm\frac{\pi}{2} - 2\epsilon$ en traversant l'échantillon.

Avec l'échantillon entre polariseurs, nous ajustons l'analyseur de manière à obtenir successivement l'extinction maximum de la lumière dans chacun des deux types de domaines. L'écart angulaire mesuré est égal à 4ϵ .

Chapitre 3

Interaction d'une bille de silice avec une ligne de disinclinaison

3.1 Introduction

Les interactions entre deux billes de dimensions micrométriques dans un milieu nématique sont un sujet auquel la communauté scientifique commence à s'intéresser. Ces phénomènes, de nature élastique, résultent de l'interférence des champs de distorsion créés par les billes, suivant le type d'ancrage qu'elles possèdent en surface. POULIN a observé que des gouttelettes d'eau dispersées dans un milieu nématique uniforme, s'organisent en formant des chaînes [18]. Les gouttelettes, qui induisent un ancrage homéotrope en surface, sont régulièrement espacées, séparées entre elles par des défauts ponctuels. Plus tard, POULIN observa aussi un phénomène d'alignement similaire avec des colloïdes [19, 20]. SMALYUKH a aussi étudié l'interaction entre particules suspendues dans un milieu nématique [21, 22]. Il observa que des colloïdes, cette fois exhibant un ancrage planaire, s'alignaient pour former des chaînes orientées selon un direction d'environ 30° par rapport aux lignes de champ du nématique.

LUBENSKY proposa que ce genre d'interaction, entre deux colloïdes, pouvait s'écrire

selon une expansion multipolaire [23] :

$$\frac{F}{4\pi K} = -\alpha^2 R_1^2 R_2^2 \frac{6}{d^4} + \beta^2 R_1^3 R_2^3 \frac{120}{d^6} - \alpha\beta R_1^2 R_2^2 (R_1 - R_2) \frac{24}{d^5} \quad (3.1)$$

où les termes en $\frac{1}{d^4}$, $\frac{1}{d^6}$ et $\frac{1}{d^5}$ correspondent, respectivement, aux contributions dipôle-dipôle, quadripôle-quadripôle et dipôle-quadripôle.

Nous nous sommes intéressé par contre à étudier l'interaction entre le champ de distorsion d'un colloïde et, non pas celui d'un autre colloïde, mais celui d'une ligne de disinclinaison. En effet, nous avons observé que lorsque nous dispersions un grain de silice au voisinage d'une disinclinaison, celui-ci était attiré vers le défaut jusqu'à s'y fixer. Cette force exercée sur le grain, elle aussi de nature élastique, s'est avérée être un outil de manipulation original. Dans ce chapitre, nous allons l'étudier en détail. Nous commencerons par élaborer un processus de mise en œuvre d'une ligne de disinclinaison, grâce à un traitement de surface approprié des parois de la cellule expérimentale.

Ensuite, nous procéderons à la caractérisation en soi de cette force élastique. Etant donné qu'il s'agit du mouvement d'un grain de forme sphérique et de rayon R , dans un milieu visqueux, la force de traînée à laquelle il est soumis est donnée par l'équation de STOKES (2.4). Quant à la force d'attraction exercée par la ligne, elle appartient à la même famille des interactions entre deux colloïdes (3.1). Ainsi, nous supposerons pouvoir exprimer cette contribution élastique en termes de $F \propto \frac{1}{d^n}$. L'équation qui régit le mouvement en question peut s'écrire selon (3.2).

$$m\vec{\gamma} = 6\pi\eta R\vec{v} - A \frac{\vec{d}}{d^{n+1}} + \vec{F}_{Brownien} + \vec{P} + \vec{\Pi} \quad (3.2)$$

Les autres termes de cette équation sont $m\vec{\gamma}$, la relation fondamentale de la dynamique, $\vec{F}_{Brownien}$ la force brownienne responsable des fluctuations aléatoires du grain, \vec{P} la force gravitationnelle et $\vec{\Pi}$ la poussée d'ARCHIMÈDE.

Pour caractériser cette force, nous mesurerons expérimentalement la distance d du

grain par rapport à la disinclinaison, en fonction du temps et à partir de là, sa vitesse v . Nous pourrions ainsi déterminer l'exposant de l'interaction, c'est-à-dire, le paramètre n (3.2).

3.2 Préparation des échantillons

Les échantillons expérimentaux consistent en deux lames de verre superposées, séparées d'une distance de $150 \mu\text{m}$ par des espaceurs. Les lames, recouvertes d'une couche d'ITO conductrice, nous permettent d'appliquer une tension électrique de manière à pouvoir déplacer les grains de silice¹ dispersés dans la cellule. Afin de former une ligne de disinclinaison en volume, nous avons déposé sur chacune des lames une couche orientée de *PTFE* qui induit un alignement planaire (§2.1.2), en deux étapes. Nous commençons par recouvrir l'intégralité de la lame. Ensuite, nous ne frottons qu'une moitié de la lame pour superposer une seconde couche de *PTFE*, perpendiculairement à celle déjà existante (Fig. 3.2). Les lames sont disposées de manière à ce que la frontière qui sépare les deux régions soit superposée et maintenues par une mini-presse adaptée au microscope de façon à pouvoir déplacer la lame supérieur, même après avoir introduit le cristal liquide. Celui-ci, dans lequel les grains de silice ont été dispersés, est introduit dans la cellule par capillarité, en phase isotrope. Après avoir refroidi l'échantillon, à 30°C , nous observons la nucléation de la phase nématique en différents domaines de l'échantillon. Lorsque ces domaines recouvrent la frontière, le directeur effectue une rotation de 90° en passant d'une zone (verticale) à l'autre (horizontale). Dans certains domaines, cette rotation va être positive tandis que dans d'autres, elle va être négative. Et au point de rencontre de deux de ces types de domaines, la direction des molécules de cristal liquide va être indéfinie. A cet endroit se forme un défaut topologique, qui va se propager en volume pour donner lieu à une ligne de disinclinaison qui joint les deux

¹Les grains de silice possèdent une charge électrique d'environ $-90 e$ (§2.5)

lames. Le déplacement de la lame supérieure nous permet alors d'aligner plus finement ces deux points d'ancrage et obtenir ainsi une ligne verticale.

3.3 Grains de silice

Les grains de silice sont déjà recouverts d'un surfactant pour empêcher qu'ils ne s'agrègent entre eux. Dans le cas de leur dispersion dans un milieu nématique, ce traitement de surface qui consiste en des chaînes alkyles greffées en surface, induit aux molécules en contact un ancrage homéotrope. Ceci peut être confirmé sous polariseurs croisés, où nous apercevons la distorsion typique du directeur autour d'un grain immergé dans un champ nématique uniforme (Fig. 3.1a).

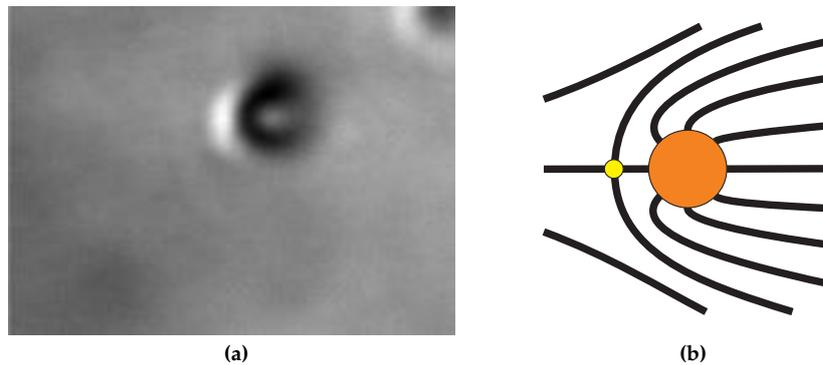


FIG. 3.1: Distorsion du champ du directeur autour d'un grain de silice possédant un ancrage homéotrope, dans un cristal liquide nématique uniforme. Pour maintenir nulle la charge topologique du système, un défaut ponctuel de type *satellite* de charge $m = -1$ se trouve associé au grain.
 (a) Cliché sous microscope optique, entre polariseurs croisés.
 (b) Représentation des lignes de champ de \vec{n} .

Pour maintenir constante la charge topologique du système, un défaut ponctuel de type *satellite* se forme au voisinage du grain [18], selon le schéma représenté dans la figure 3.1b.

3.4 Mesure de la vitesse

Une fois la ligne de disinclinaison formée, nous devons nous assurer que le grain est suffisamment éloigné des parois avant d'initier les mesures. En effet, le traitement de surface imposé aux lames de l'échantillon induit l'alignement des molécules de cristal liquide selon une direction bien précise. Cette direction est communiquée aux molécules voisines jusqu'à s'étendre à l'ensemble de la cellule. Proche des parois, l'effet d'alignement imposé par les parois est plus intense. La distorsion autour de la disinclinaison peut à cet endroit être masqué par l'ancrage des molécules sur les lames. Cet effet est communément connu sous le terme d'écrantage. Ainsi, nous pouvons considérer que, pour des distances à la ligne inférieures à la moitié de l'épaisseur de l'échantillon (qui, rappelons-le, est de $150 \mu\text{m}$), les grains se situant dans le tiers central de la cellule ne sont pas trop écrantés. En appliquant de brèves impulsions électriques, nous pouvons ramener un grain se situant dans le voisinage du défaut, vers cette zone où la distorsion du champ de directeur est la moins perturbée par les surfaces de l'échantillon. L'altitude du grain peut être déterminée en réglant la mise au point sur le grain : la lecture de l'échelle graduée du microscope nous permet de déterminer, avec une erreur inférieure à $1,5 \mu\text{m}$, l'altitude du grain (erreur déterminée lors des mesures de viscosité – §2.3). Néanmoins, il est nécessaire de prendre quelques précautions avec l'application de la tension électrique. Un signal trop intense ou appliqué sur une durée de temps trop grande peut provoquer des mouvements hydrodynamiques, pouvant entraîner le rapprochement et la combinaison entre elles de deux lignes de disinclinaison de signe opposé. Après l'application du champ électrique, nous attendons quelques secondes pour que système relaxe et que sa vitesse hydrodynamique soit nulle avant de procéder aux mesures. Le schéma expérimental ainsi que la géométrie de la cellule sont représentés dans la figure 3.2.

Pour déterminer la vitesse du grain, nous mesurons sa distance d par rapport à

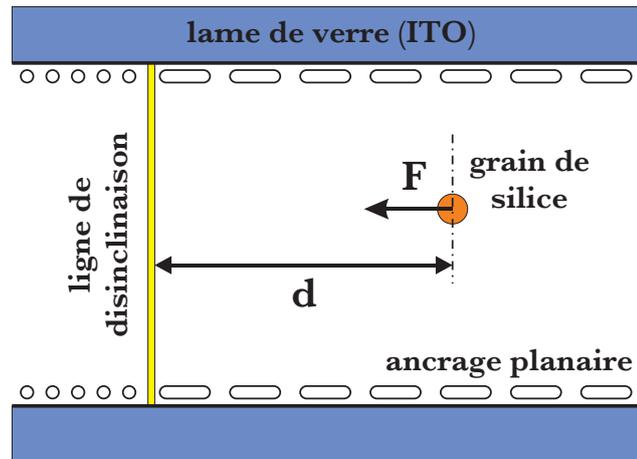


FIG. 3.2: Représentation schématique d'une cellule, où est la direction selon laquelle sont orientées les molécules de 5CB sur chacune des zones de la paroi est indiquée par des bâtonnets. Une ligne de disinclinaison verticale joint deux points situés sur les frontières de séparation des deux zones.

la ligne de disinclinaison en fonction du temps. Avec un appareil-photo couplé au microscope, nous prenons des photos à intervalles de temps réguliers, de 2s. Dans la figure 3.3 sont présentés trois photographies prises à des instants différents, représentant un grain se déplaçant vers la ligne de disinclinaison.

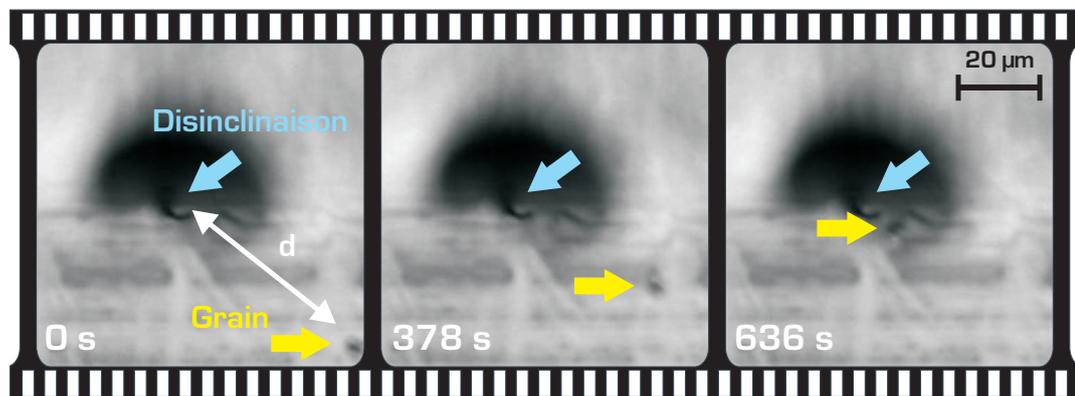


FIG. 3.3: Clichés illustrant l'attraction d'un grain de silice par une ligne de défaut, sous polariseurs parallèles. Nous pouvons y apercevoir la frontière horizontale qui délimite les deux régions avec les directions d'alignement perpendiculaires (la partie inférieure est frottée horizontalement, la supérieure, verticalement) sur laquelle s'est formée la ligne de disinclinaison. Nous distinguons aussi la forte perturbation du champ autour de celle-ci et le grain de silice, situé à une distance d de la ligne.

Chaque cliché est analysé au moyen d'un programme de traitement d'images² de manière à tracer la trajectoire parcourue par le grain, c'est-à-dire $(x(t), y(t))$. $d(t)$ est alors la distance cartésienne mesurée par rapport à la position d'arrivée sur la ligne. L'erreur associée à la position du grain est de l'ordre de $1 \mu m$ et résulte, d'une part, de la détermination du centre du grain sur chacune des photographies obtenues et d'autre part, du changement d'altitude du grain au cours de la mesure. La mise au point est perdue et le grain devient plus flou. Il est nécessaire de s'assurer qu'aucun flux hydrodynamique résiduel ne persiste au sein de l'échantillon, qui puisse perturber le mouvement du grain. Ce flux peut résulter, par exemple, d'une fuite dans la cellule. Face à cela, nous avons pris des précautions concernant ce problème, notamment en observant le déplacement d'un grain suffisamment éloigné d'une ligne pour qu'il ne puisse en subir l'interaction. Dans ce cas, nous avons bien observé un mouvement aléatoire dans le plan, de type brownien, pour lequel le déplacement moyen était nul.

Une mesure typique de d est représentée dans la figure 3.4.

Nous pouvons observer que le mouvement du grain est accéléré au fur et à mesure que celui-ci se rapproche de la ligne. La distance maximum sur laquelle une interaction grain-disinclinaison a été étudiée, est d'environ $50 \mu m$. Lorsque le grain se trouve plus éloigné, la gravité à laquelle il est soumis fait en sorte qu'il se trouve déposé sur la surface avant d'avoir rejoint la ligne. Il est aussi possible que son altitude devienne telle que l'écrantage par la paroi de l'échantillon soit dominante et son interaction avec le défaut altérée. Dans la figure 3.5 est représenté un profil de déplacement d'un de ces grains.

En effet, le grain est parti d'une position trop proche de la paroi inférieure de la cellule : son interaction avec la ligne est écrantée. Nous ne chercherons pas, par la suite, à étudier ce genre de phénomènes.

Pour déterminer la vitesse, nous ajustons une fonction polynomiale par intervalles sur les données précédentes. La dérivée première de celle-ci nous permet d'obtenir la

²ImageJ - <http://rsb.info.nih.gov/ij>

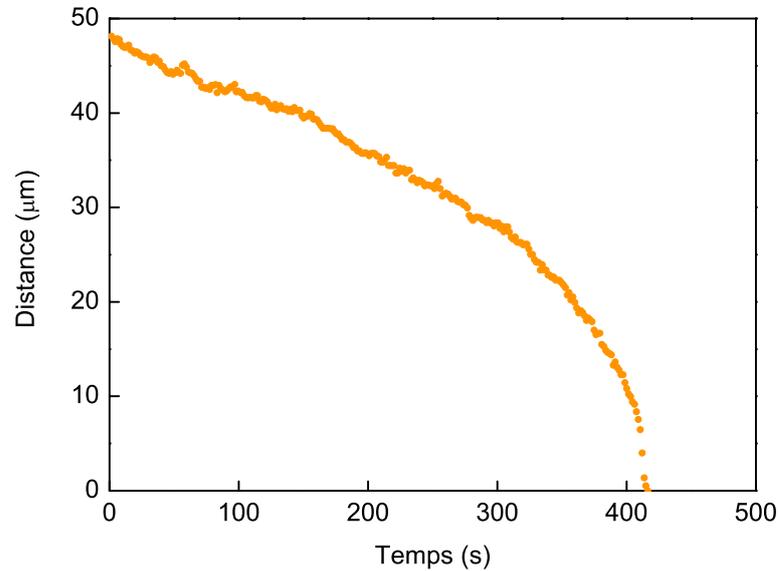


FIG. 3.4: Distance du grain à la disinclinaison en fonction du temps.

vitesse du grain en fonction de sa distance à la ligne. En regardant de plus près l'allure des données représentée dans la figure 3.4, nous pouvons observer l'existence d'une tangente verticale lorsque le grain rencontre la ligne (ici, à $t \approx 400$ s). Cette situation mène à des difficultés de calcul pour déterminer la fonction $d(t)$. Ainsi, en inversant les données (c'est-à-dire, en traçant le temps en fonction de la distance), l'asymptote devient horizontale en $d = 0$. La fonction d'ajustement prend ainsi la forme générale

$$t(d) = \sum_{i=0}^n a_i \cdot d^i \quad (3.3)$$

La dérivée de cette fonction nous permet maintenant d'obtenir l'inverse de la vitesse. Etant donnée la tangente verticale, le terme de premier ordre est nul, $a_1 = 0$. Nous avons considéré les termes jusqu'à $n = 5$, qui nous permettent un bon ajustement de la fonction aux données expérimentales. Dans la figure 3.6, nous présentons les résultats concernant

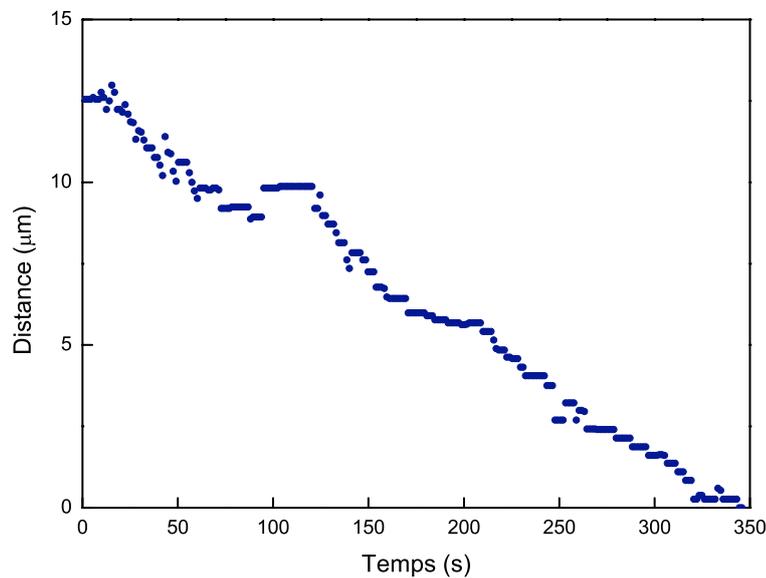


FIG. 3.5: Distance à la disinclinaison en fonction du temps, dans le cas où le grain est écranté par la paroi. Les fluctuations que nous observons sont la conséquence du mouvement brownien de la particule.

la vitesse d'un grain.

Nous obtenons naturellement une vitesse qui augmente à mesure que le grain se rapproche de la ligne et qui finit par diverger.

Etant donné que les valeurs typiques de vitesse sont de l'ordre de $v \lesssim 1 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, nous pouvons estimer d'après l'équation (2.3), un nombre de Reynolds $R_e \lesssim 10^{-10}$. Comme la condition $R_e \ll 1$ est respectée, nous confirmons que le système se maintient dans un régime laminaire, validant ainsi le recours à l'équation de STOKES pour traduire la force de traînée.

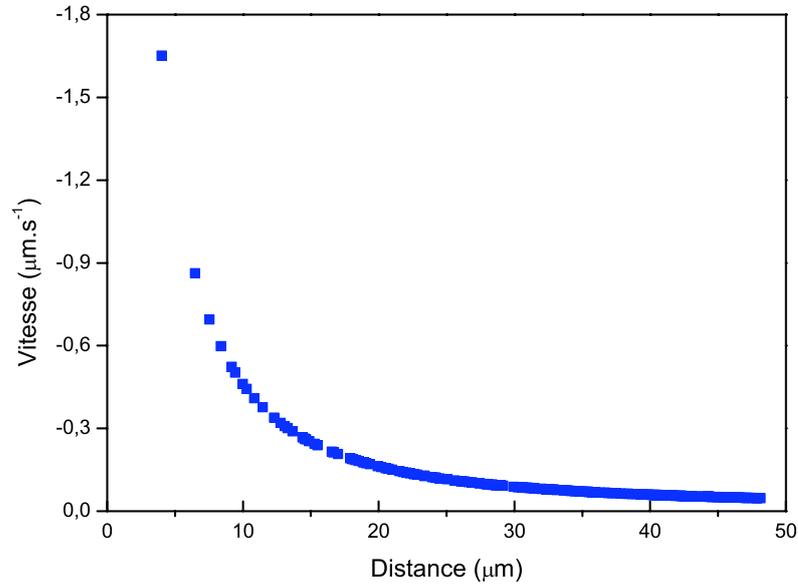


FIG. 3.6: Vitesse du grain en fonction de sa distance à la disinclinaison, obtenue à partir des mesures de $d(t)$.

3.5 Caractérisation de l'interaction

Comme nous l'avons vu précédemment, l'interaction entre un grain et une ligne de disinclinaison est traduite par l'expression générale (3.2). Néanmoins, plusieurs simplifications peuvent être prises en compte. La première consiste à considérer le mouvement du grain restreint au plan XY. Comme les mesures sont effectués à partir de photographies où l'on enregistre la vue de dessus de la cellule, la trajectoire observée correspond à la projection du mouvement des grains sur le plan des parois. Les termes \vec{P} et $\vec{\Pi}$ peuvent ainsi être écartés. Le terme inertiel $m\vec{\gamma}$ est lui aussi négligé : sa contribution a été estimée 7 ordres de grandeur inférieurs à celle de la traînée de STOKES [19]. Finalement, en moyennant l'équation, c'est-à-dire, en ignorant l'effet apporté par le mouvement

brownien, l'équation (3.2) est réécrite de la forme

$$F = 6\pi\eta Rv = \frac{A}{d^n} \quad (3.4)$$

Pour caractériser le type d'interaction à laquelle est soumis un grain, il nous faut alors déterminer l'exposant n et le facteur A de l'équation (3.4). A partir de cette dernière expression, nous pouvons écrire les équations (3.5) que nous allons ajuster aux mesures de vitesse en fonction de la distance à la disinclinaison.

$$v = \left(\frac{C}{d^n} \right), \quad C = \frac{A}{6\pi\eta R} \quad (3.5)$$

En prenant le logarithme, nous obtenons

$$\log(v) = \log(C) - n \log(d) \quad (3.6)$$

Nous avons représenté les mesures de $\log(v)$ en fonction de $\log(d)$ sur la figure 3.7.

En analysant ce graphique, nous observons que les points se situant à proximité de la disinclinaison, ici pour une distance $d \lesssim 8\mu m$, ont tendance à s'écarter de la droite. Une des possibles causes est une erreur de détermination de l'origine à partir de laquelle sont mesurées les distances. Etant donnée la difficulté expérimentale de superposer les frontières supérieure et inférieure qui délimitent les domaines d'orientation perpendiculaires, et le long desquelles se forme la ligne de disinclinaison (Fig. 3.2), celle-ci n'est pas parfaitement verticale. Sa projection sur le plan d'observation n'est ainsi pas un point mais un segment de droite. La détermination de ses coordonnées est ainsi associée à une erreur plus conséquente lorsque le grain en est proche. La déformation de la ligne, due à l'interaction réciproque avec le grain, peut aussi contribuer à ce que la position que nous avons prise comme origine soit faussée. Une autre cause à cet écart observé peut résider dans le fait que dans la zone délimitée par les deux frontières, le

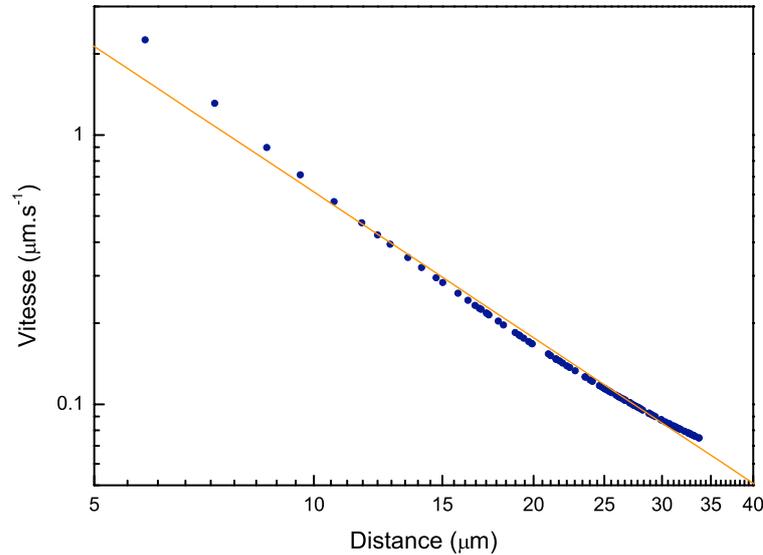


FIG. 3.7: Représentation de la vitesse (v en $\mu m \cdot s^{-1}$) en fonction de la distance (d en μm) à la disinclinaison, en échelle logarithmique. Le coefficient directeur de la droite d'ajustement nous donne, d'après (3.6) la valeur de $n = 1,85$.

directeur décrit une rotation de $\pm 90^\circ$ et la distorsion élastique autour de la ligne adopte une géométrie différente : dans ce cas, la loi d'interaction du grain avec la ligne est différente et il est possible qu'elle soit décrite par une expression qui ne soit plus du type $F \propto \frac{1}{d^2}$. Néanmoins, et dans la discussion à suivre, les mesures effectuées dans ce type de région sont écartées. L'exposant n est donné par le coefficient directeur de la droite qui s'ajuste le mieux aux données expérimentales. Nous avons obtenu, pour l'ensemble des mesures (Tab. 3.1) une valeur moyenne de $n = 2,0 \pm 0,1$, avec l'erreur associée donnée par l'écart-type de l'ensemble des résultats.

Nous pouvons retirer de ces résultats une première conclusion. La force à laquelle est soumis un grain à proximité d'une ligne de disinclinaison possède une dépendance en $F \propto \frac{1}{d^2}$.

Les mesures de la position d'un grain en fonction du temps nous permettent aussi de

déterminer son rayon R et la viscosité η du milieu environnant. Pour cela, nous étudions ses fluctuations aléatoires – mouvement brownien.

3.6 Mouvement brownien

Le mouvement brownien désigne le mouvement aléatoire de particules microscopiques à une température donnée, dû aux collisions avec les molécules de gaz ou solvant environnant. Il fut découvert en 1827 par un botaniste, ROBERT BROWN, lorsqu'il étudia le déplacement erratique de particules de pollen dans un liquide.

L'équation différentielle de LANGEVIN (3.7) décrit le mouvement brownien d'une particule dans un fluide

$$m\dot{v} = \alpha v + F(t) \quad (3.7)$$

où v est la vitesse de déplacement, le terme $\alpha = 6\pi\eta R$ donné par l'équation de STOKES correspond à la force de traînée d'une particule sphérique dans un milieu visqueux et $F(t)$ est une force aléatoire, résultant du choc avec les molécules environnantes. En développant cette équation [24], nous arrivons, dans le cas d'une dimension, à

$$\langle \Delta x^2 \rangle = \frac{k_B T}{3\pi\eta R} t \quad (3.8)$$

qui nous indique la distance moyenne parcourue par la particule en un intervalle de temps t .

Etant donné maintenant que le milieu est anisotrope, il possède deux valeurs de viscosité différentes. Comme simplification, nous réduisons le système aux situations extrêmes où les grains se déplacent, soit parallèlement aux lignes de champ, soit perpendiculairement. Ainsi, la viscosité est, respectivement, égale à η_{\parallel} , ou à η_{\perp} . Ces constantes ont été estimées par LOUDET ET AL. et STARK ET AL., aussi bien expérimentalement [25] que théoriquement [26], pour des sphères de rayon $R = 0,55\mu m$ immergées dans un cristal

liquide nématique $-5CB$. Les valeurs suivantes ont été obtenues

$$\eta_{\parallel} = 52,5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

$$\eta_{\perp} = 86,4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

Compte tenu de cette anisotropie, nous représentons les trajectoires effectuées par les grains selon un nouveau référentiel, où l'axe ξ coïncide avec la direction du mouvement, c'est-à-dire, avec $v(t)$, et l'axe ζ lui est perpendiculaire. La viscosité effective, celle à laquelle ils sont *de facto* soumis, est alors donnée par $\eta_{ef} \equiv \eta_{\parallel}$ ou $\eta_{ef} \equiv \eta_{\perp}$, respectivement. Ainsi, nous pouvons réécrire (3.8)

$$\langle \Delta \xi^2 \rangle = \frac{k_B T}{3\pi \eta_{\xi} R} t \quad (3.9)$$

$$\langle \Delta \zeta^2 \rangle = \frac{k_B T}{3\pi \eta_{\zeta} R} t \quad (3.10)$$

Pour chaque grain, nous considérons un tronçon de sa trajectoire où la vitesse $v(t)$ est approximativement constante, la force d'attraction exercée par la disinclinaison étant encore faible. Ensuite, nous considérons que l'origine du référentiel (ξ, ζ) se déplace à vitesse constante $\vec{v}(t)$. Ainsi, nous pouvons mesurer les déplacements $\langle \Delta \xi \rangle^2$ et $\langle \Delta \zeta \rangle^2$ en fonction du temps, dus uniquement à l'action du mouvement brownien. En ajustant ces mesures aux expressions (3.9) et (3.10), nous pouvons déterminer $\eta_{\xi} R$ et $\eta_{\zeta} R$, le rayon du grain étant toujours inconnu. Nous pouvons attribuer la viscosité effective compte tenu de la relation entre ces deux dernières valeurs et sachant que, selon le référentiel adopté, $\eta_{ef} \equiv \eta_{\xi}$ (Eq. 3.11).

$$\frac{\eta_{\xi}}{\eta_{\zeta}} = \begin{cases} \frac{\eta_{\perp}}{\eta_{\parallel}} \approx 1,63 & \therefore \eta_{ef} = \eta_{\perp} \\ \frac{\eta_{\parallel}}{\eta_{\perp}} \approx 0,61 & \therefore \eta_{ef} = \eta_{\parallel} \end{cases} \quad (3.11)$$

Nous calculons maintenant le rayon R des grains en appliquant l'expression (3.9).

Les différents grains que nous avons mesurés possèdent des rayons entre $R = 1,1\mu m$ et $R = 2,5\mu m$. Ces valeurs sont en accord avec l'observation des grains sous microscope optique (Fig. 2.11).

Ces mesures nous permettent aussi de lever l'incertitude quant au signe de la disinclinaison. En fonction de l'angle selon lequel le grain approche la ligne et connaissant l'orientation du directeur au long de la trajectoire (d'après la viscosité effective η_{eff} (Eq. 3.11)), nous allons pouvoir déterminer s'il s'agit d'une ligne $m = +\frac{1}{2}$ ou $m = -\frac{1}{2}$.

Dans la figure 3.8, nous avons représenté les trajectoires des grains, déjà regroupées en fonction du signe de la ligne par laquelle ils sont attirés. La disinclinaison est située à l'origine des coordonnées ($x = 0$, $y = 0$).

Le grain **a** se déplace vers la disinclinaison le long d'une trajectoire qui possède un angle $\theta = 8^\circ$, mesuré à partir de l'axe vertical y . A partir de l'étude de son mouvement brownien, nous avons trouvé la relation $\left(\frac{\Delta\xi}{\Delta\zeta}\right)^2 = 0,45$. Cette valeur est plus proche de $\left(\frac{\Delta\xi}{\Delta\zeta}\right)^2 = 0,61$, ce qui d'après les équations (3.11), nous permet de lui attribuer un déplacement parallèle au directeur. En confrontant ces données avec la configuration des deux types de lignes possibles, schématisées dans les insertions des figures 3.8a et 3.8b, nous concluons que les deux sont compatibles avec nos données. Néanmoins, nous savons qu'il s'agit d'une ligne $m = +\frac{1}{2}$ parce que des mesures avec d'autres grains ont été effectuées sur cette même ligne, pour lesquels il n'existait pas d'ambiguïté. C'est le cas du grain **c** qui s'approche selon un angle $\theta = 78^\circ$. D'après $\left(\frac{\Delta\xi}{\Delta\zeta}\right)^2 = 0,42$, nous en concluons qu'il se déplace parallèlement au directeur. Cette situation n'est compatible qu'avec une ligne de signe $m = +\frac{1}{2}$; dans le cas contraire, pour ce même angle d'approche, le grain se déplacerait perpendiculairement au directeur. Les grains **b** et **d** se déplacent eux aussi parallèlement au directeur – $\left(\frac{\Delta\xi}{\Delta\zeta}\right)^2$ est égal, respectivement, à 0,50 et 0,68. Mais compte tenu de l'angle de leur trajectoire ($\theta = 120^\circ$ et $\theta = 114^\circ$), la ligne ne peut être qu'une disinclinaison de signe $m = -\frac{1}{2}$.

Concernant les grains **e** et **g**, nous avons obtenu des valeurs pour $\left(\frac{\Delta\xi}{\Delta\zeta}\right)^2$ de 2,18 et

2,17, ce qui signifie qu'ils croisent une région où l'orientation locale du directeur est perpendiculaire à leur déplacement. L'angle que leur trajectoire effectue est de $\theta = 103^\circ$ et $\theta = 119^\circ$, respectivement. Ainsi, et encore une fois sans ambiguïté, nous pouvons affirmer qu'ils sont attirés par une ligne $m = +\frac{1}{2}$.

Le grain f, quant à lui, décrit une trajectoire courbe. Seuls les derniers points, qui décrivent une trajectoire rectiligne, ont été considérés. Avec un angle $\theta = 124^\circ$ et $\left(\frac{\Delta\xi}{\Delta\zeta}\right)^2 = 2,25$, nous concluons qu'il s'agit d'une ligne $m = +\frac{1}{2}$.

Toutes les valeurs des mesures expérimentales sont regroupées dans le tableau 3.1.

Sachant la valeur de la viscosité effective η_{eff} et en fonction des différents profils de vitesse mesurés, nous pouvons évaluer la force adressée par la disinclinaison sur les grains de silice, à partir de l'équation (3.4). Nous obtenons des valeurs se situant entre 0,4 *picoN* et 6 *picoN*, évaluée à une distance $d = 10 \mu m$ de la ligne.

Nous pouvons maintenant procéder à une analyse dimensionnelle de la force d'interaction F . Ainsi, nous allons réécrire l'équation (3.4) en normalisant la force en termes de R^n et en introduisant un paramètre α de façon à ce que $A = \alpha R^n$.

$$\frac{F}{R^n} = \frac{\alpha}{d^n} \quad (3.12)$$

Nous remarquons que de l'équation (3.12), α possède les unités d'une force. A cette loi d'universalité, nous pouvons aussi appliquer la fonction logarithme, qui devient ainsi donnée par l'équation (3.13). Nous tenons compte ici des résultats expérimentales qui pointent vers un exposant $n = 2$, en considérant que ce paramètre est entier (Tab. 3.1).

$$\log\left(\frac{F}{R^2}\right) = \log(\alpha) - 2 \log(d) \quad (3.13)$$

Nous pouvons maintenant, pour chaque grain, représenter $\log\left(\frac{F}{R^2}\right)$ en fonction de $\log(d)$, où F est la force de traînée. Nous obtenons ainsi le graphique de la figure 3.9.

Nous observons clairement la répartition des données en deux catégories de droites.

Pour la première, qui regroupe les **a-d**, nous avons déterminé un paramètre d'ajustement $\alpha_1 = 171,3 \pm 49,3(N)$. Cela indique que l'amplitude de la force par laquelle ils sont attirés vers la ligne est supérieure aux grains qui se situent dans la deuxième région, **e-g**, pour lesquels nous avons évalué $\alpha_2 = 23,0 \pm 0,6(N)$.

L'origine de cette différence dans le module de la force se trouve dans le type de déformation du champ avec lequel interagit le grain. Nous avons déjà vu que les propriétés de surface des grains mènent à ce que les molécules de cristal liquide en contact adoptent un ancrage homéotrope (§3.3). La déformation du champ du nématique, au voisinage du système *grain-satellite*, est en plus grande partie de type *splay*, comme nous pouvons l'apercevoir dans le schéma de la figure 3.1. Ainsi, étant donné que l'interaction entre le grain et la disinclinaison résulte d'un couplage entre les distorsions qu'elles induisent dans le champ du directeur, il est d'espérer une interaction plus intense dans le cas où le grain est confronté avec une déformation, due à la ligne de disinclinaison, de type *splay* de plus grande amplitude. Le fait de n'observer que des interférences entre déformations de même type découle du fait qu'elles sont orthogonales entre elles. D'après DE GENNES [4], il est possible d'écrire l'énergie élastique d'une déformation nématique comme la somme d'une contribution de type *splay* avec une de type *bend*, indépendantes l'une de l'autre (eq. 1.5).

Nous allons maintenant regarder s'il existe une relation entre l'amplitude de *splay* locale, c'est-à-dire, au voisinage de la trajectoire du grain, et le paramètre de force α . L'amplitude de *splay* est donnée par la divergence du champ de déformation $\nabla \cdot \vec{n}$ et est fonction de l'angle et du signe de la ligne. Dans le référentiel adopté (en coordonnées polaires), l'angle θ est mesuré à partir de l'axe vertical y (Fig. 3.8). Pour une disinclinaison de signe $m = +\frac{1}{2}$, le champ du directeur, représenté dans la figure 3.10a, est donné par

$$\vec{n}_{+1/2} = -\sin \frac{\theta}{2} u_\theta + \cos \frac{\theta}{2} u_r \quad (3.14)$$

Sachant qu'en coordonnées polaires, l'opérateur $\nabla \cdot \vec{A}$ s'écrit selon (3.15)

$$\nabla \cdot \vec{A} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \vec{A}_r) + \frac{\partial \vec{A}_\theta}{r \partial \theta} \quad (3.15)$$

L'amplitude de *splay* vient ainsi donnée par

$$\nabla \cdot \vec{n}_{+1/2} = \frac{1}{2} \cos \frac{\theta}{2} \quad (3.16)$$

Pour une disinclinaison de signe $m = -\frac{1}{2}$, figure 3.10a, nous obtenons

$$\vec{n}_{-1/2} = -\sin \frac{3\theta}{2} u_\theta + \cos \frac{3\theta}{2} u_r \quad (3.17)$$

et

$$\nabla \cdot \vec{n}_{-1/2} = \frac{1}{2} \cos \frac{3\theta}{2} \quad (3.18)$$

Dans le tableau 3.1, nous avons indiqué les valeurs de $\nabla \cdot \vec{n}$ et de α pour chaque grain étudié. Nous pouvons observer que, pour les grains **a-d** où l'amplitude de *splay* est la plus élevée (entre 0,4 et 0,5), α a tendance à prendre aussi des valeurs plus grandes (entre 100 N et 220 N). L'opposé se passant avec le restant des grains **e-g** ($\nabla \cdot \vec{n}$ entre 0,2 et 0,3, et α aux alentours de 23 N). Ceci étant, nous pouvons en conclure que l'interaction avec la disinclinaison est plus intense lorsque le grain se situe dans une zone de *splay*. Cela confirme l'interférence entre les termes de déformation de type *splay-splay*.

Il devient intéressant à ce stade de prêter attention à la trajectoire du grain **f** (Fig. 3.8a). Nous observons qu'initialement, le grain ne décrit pas une trajectoire rectiligne vers la disinclinaison, mais semble plutôt s'en échapper pour l'aborder avec un angle d'approche semblable aux grains **e** et **g**. En effet, sa position initiale se situe à un angle $\theta \approx 180^\circ$ par rapport à la disinclinaison. Comme l'amplitude de *splay* y est approximativement nulle (3.16), une trajectoire rectiligne vers le défaut n'est pas favorable. C'est pourquoi le grain effectue un mouvement curviligne jusqu'à atteindre une région où le terme de *splay* soit

plus élevé.

Le résultat de l'ensemble des mesures est présenté dans le tableau 3.1.

grain	θ	R (μm)	$\left(\frac{\Delta\xi}{\Delta\zeta}\right)^2$	η_{ef}	m	n	α (N)	$\nabla \cdot \vec{n}$
a	8°	$2,5 \mu m$	0,45	$\eta_{ }$	$+\frac{1}{2}$	2,03	131,8	0,50
b	120°	$2,3 \mu m$	0,50	$\eta_{ }$	$-\frac{1}{2}$	1,98	89,1	0,50
c	78°	$1,5 \mu m$	0,42	$\eta_{ }$	$+\frac{1}{2}$	1,85	218,8	0,39
d	114°	$1,3 \mu m$	0,68	$\eta_{ }$	$-\frac{1}{2}$	1,90	208,9	0,49
e	103°	$1,3 \mu m$	2,18	η_{\perp}	$+\frac{1}{2}$	2,00	22,4	0,31
f	124°	$1,5 \mu m$	2,25	η_{\perp}	$+\frac{1}{2}$	2,12	23,4	0,23
g	119°	$1,2 \mu m$	2,17	η_{\perp}	$+\frac{1}{2}$	2,10	23,4	0,25

Tab. 3.1: Tableau récapitulatif des interactions grain-disinclinaison.

Il y est indiqué, pour chaque grain, l'angle θ de la trajectoire selon laquelle il est attiré vers le défaut, son rayon R , le rapport $\left(\frac{\Delta\xi}{\Delta\zeta}\right)^2$, qui permet de déterminer la viscosité effective η_{ef} du cristal liquide et le signe topologique m de la ligne avec laquelle il interagit. Nous pouvons aussi y trouver l'exposant n , le paramètre d'interaction α et l'amplitude de *splay* du champ de distorsion local $\nabla \cdot \vec{n}$.

3.7 Conclusion

Nous avons étudié la force adressée sur des grains de silice dispersés dans un milieu nématique par une ligne de disinclinaison. Quand les grains sont sous l'influence de ce champ de force, ils sont attirés vers la disinclinaison, jusqu'à y rester fixés. Cette interaction résulte de l'interférence entre les deux champs de distorsion autour de la ligne et du grain. Il en ressort une force attractive qui varie avec $F \propto \frac{1}{d^2}$, d étant la distance qui sépare le grain de la ligne. A une distance de $10 \mu m$, nous avons mesuré des forces d'interaction attractives de l'ordre du *picoN*.

Néanmoins, cette force n'est pas indépendante de la direction selon laquelle le grain se rapproche de la disinclinaison. Comme exemple, dans le cas d'une ligne $m = +\frac{1}{2}$, le

module de la force $-a-$ d'un grain qui se rapproche selon un angle $\theta = 78^\circ$ est environ 10 fois supérieur à celui d'un grain avec $\theta = 103^\circ$

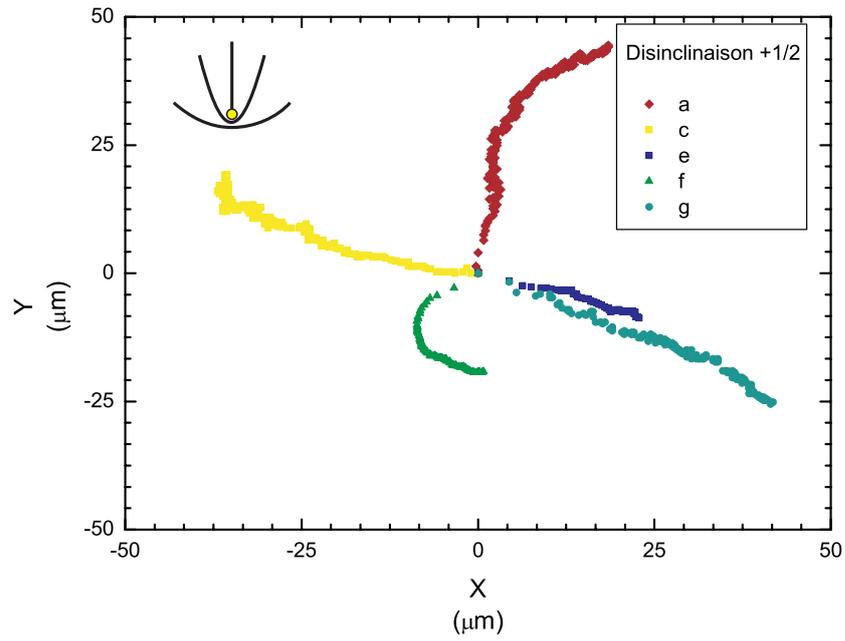
Nous avons observé que la force exercée sur le grain était d'autant plus intense que l'amplitude de *splay* était élevée. Néanmoins, il est important de préciser que diverses simplifications ont été considérées en ce qui concerne notre modèle. Nous avons attribué à l'orientation locale du directeur, par rapport à la trajectoire du grain, que deux valeurs extrêmes : parallèle ou perpendiculaire. Aussi, tous les calculs ont été réalisés en considérant l'approximation à une constante élastique. Ainsi, moyennant la reconsidération de ces simplifications, il serait possible de mieux caractériser la dépendance de l'intensité de la force à laquelle les grains sont soumis, en fonction de leur position relative à la disinclinaison.

Cette force que nous avons caractérisée peut maintenant être utilisée dans le but de manipuler des grains. En effet, nous avons observé que l'attraction exercée par la ligne n'est pas restreinte à une seule particule. En augmentant la densité de grains au voisinage de la ligne, il est possible de tous les fixer, produisant ce que nous avons appelé un *collier de perles*. Lorsque la ligne est saturée en grains, nous avons formé un objet, en l'occurrence un fil, qui rejoint deux points de la cellule que nous pouvons déterminer à l'avance *via* des conditions de traitement de surface appropriés. Nous pouvons voir dans la figure 3.11, une photographie d'une ligne de disinclinaison remplie de grains. Etant donné que la prise de vue est dans l'axe de la ligne, il a été nécessaire de déplacer la lame supérieure de l'échantillon de manière à pouvoir observer la ligne. Cela explique que la ligne ne soit que partiellement remplie, étant donné que nous avons allongé la disinclinaison.

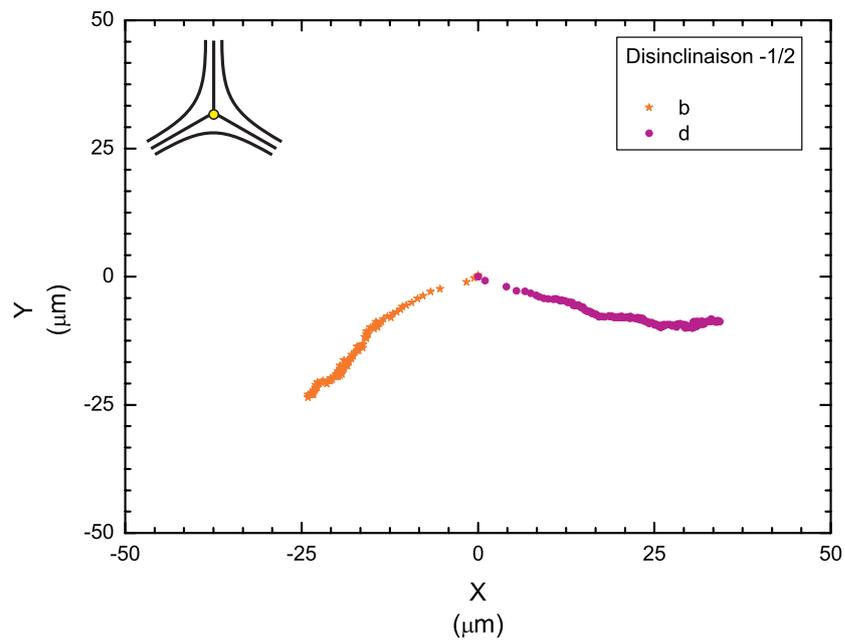
Ce principe est très intéressant d'un point de vue technologique, étant donné que cette *micromanipulation* ne nécessite pas d'intervention extérieure. En quelque sorte, par auto-assemblage, nous avons réussi à aligner des objets selon une direction définie de l'espace. Néanmoins, la consistance de cet objet est assurée par la distorsion élastique du

champ du directeur. Un passage en phase isotrope, où tout alignement des molécules en volume est perdu, mènerait à la re-dispersion des grains de silice.

Le prochain pas est alors de coller les grains entre eux, pour assurer la cohésion du collier, lorsque la force nématique n'est plus présente. Nous avons, pour cela, décidé d'avoir recours à un polymère synthétisé dans des conditions telles qu'il ne se forme qu'au contact avec une surface, soit-elle celle d'un grain ou celle de la surface-même de la cellule. Dans le prochain chapitre, nous aborderons la formation de ce film polymère, synthétisé *in-situ* : il est important de pouvoir entamer la réaction au moment voulu, c'est-à-dire, après que nous nous soyons assurés que le collier est formé.



(a)



(b)

FIG. 3.8: Trajectoires des différents grains analysés, regroupées selon le signe de la disinclinaison. En insertion, sont représentés les champs du directeur \vec{n} autour des lignes.

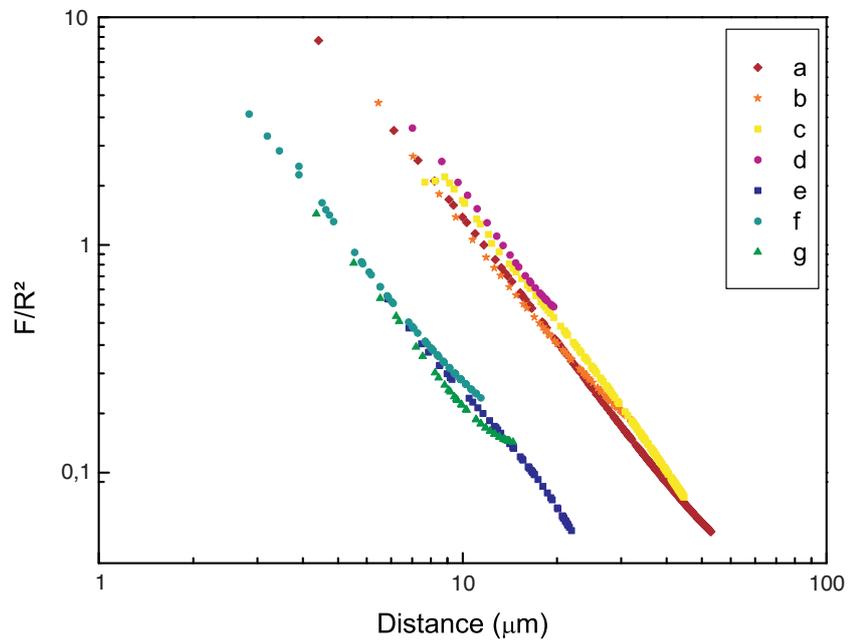


FIG. 3.9: Force d'interaction des grains avec la disinclinaison, normalisée au rayon des grains. Les mesures se regroupent en deux familles, différenciées par le paramètre d'ajustement α qui correspond à l'amplitude de la force.

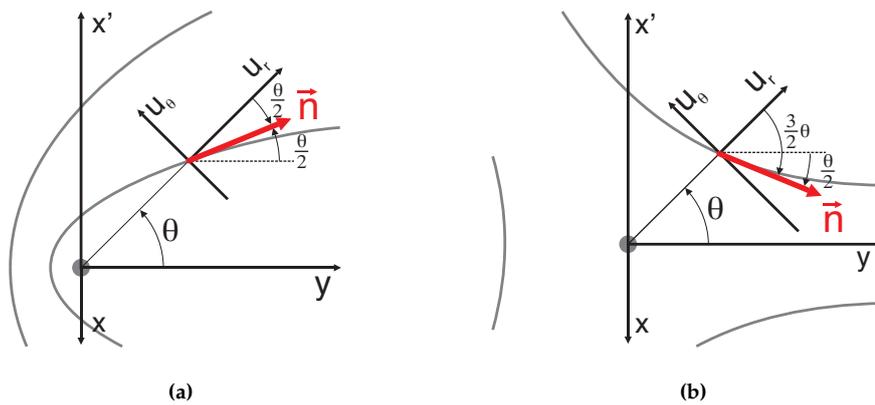


FIG. 3.10: Représentation schématique du directeur \vec{n} autour d'une ligne de disinclinaison $m = +\frac{1}{2}$ (a) et $m = -\frac{1}{2}$ (b)

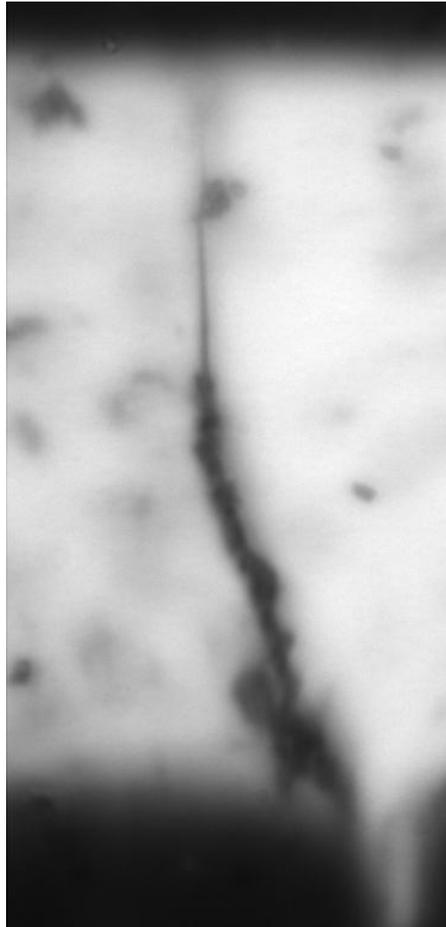


FIG. 3.11: Ligne de disinclinaison joignant les parois de la cellule, partiellement remplie de grains de silice.

Chapitre 4

Films de surface synthétisés *in-situ*

4.1 Introduction

Le recouvrement de substrats par un film polymère a attiré l'intérêt de la communauté scientifique au long de ces dernières années, aussi bien à un niveau fondamental qu'appliqué. Outre la protection des surfaces contre l'action d'agents corrosifs externes tels que l'oxydation, l'alignement des molécules de cristaux liquides peut être contrôlé en ayant recours à des polymères, comme par exemple le polyimide [27], le polyvinyl alcool ou le PTFE¹ [10]. D'autres propriétés physiques peuvent aussi être visées, telles que la conductivité électrique, le mouillage ou l'adhésion, ceci pour n'en citer que quelques-unes.

Les méthodes de déposition de couches polymère sont elles aussi variées. La déposition d'une couche orientée de PTFE se réalise à partir d'une barre de téflon, frottée à chaud sur la surface à traiter (§2.1.2). Les chaînes de polymère se disposent suivant la direction de frottement, induisant par la suite l'ancrage des molécules de cristal liquide selon cet axe, bien défini.

Mais plus généralement, la réaction de polymérisation a lieu à partir d'une solution de

¹poly(tétrafluoroéthylène) - téflon

monomère, avec d'autres composés éventuels tels que amorceurs ou stabilisateurs, qui est déposée uniformément sur le substrat par *spin-coating*, *dip-coating*, impression, estampage ou, tout simplement, vaporisation. Le processus de polymérisation en soit peut ensuite être enclenché. En un premier temps, la formation d'agrégats en volume –floculation– mène à la gélification en masse de la solution, dans le cas où les concentrations des réactifs sont suffisantes pour atteindre le seuil de percolation. Les réactions de *cross-linking* entre monomères conduisent en général à une démixtion du solvant qui ensuite est évaporé.

Certaines réactions de polymérisation peuvent aussi être initiées en surface avant de se propager en volume. La synthèse de films de polyaniline [28] sur une surface de verre en est un exemple. Dans ce cas, il est nécessaire que le substrat présente des sites de nucléation (des cations d'aniline créés lors d'une période dite d'*induction*) à partir desquels vont croître des chaînes polymériques. Un mécanisme semblable de croissance est retrouvé lors de la formation de films de polyanisidine sur des surfaces d'or. Le régime de floculation apparaît alors comme un effet marginal et parasite [29].

Mais c'est précisément cet effet de floculation très communément observé, que nous allons explorer pour former de manière originale des films minces de polymères *in-situ*, c'est-à-dire, sur les surfaces-mêmes de la cellule de cristal liquide. Nous partons d'une solution de monomère dans du 5CB suffisamment dilué pour que le système persiste dans un régime de floculation, sans que le seuil de percolation soit atteint. Les agrégats qui se forment en volume vont être libres de diffuser aléatoirement dans l'espace pour finalement atteindre une des parois. S'ils possèdent une taille suffisamment grande, ils y restent attachés, formant ainsi une couche de polymère.

Dans ce chapitre, nous rapportons l'étude de ces films de surface. Nous commençons par déterminer les conditions initiales requises pour leur formation, qui passe par identifier les seuils de gélification. Nous présenterons ensuite leur caractérisation topographique et nous discuterons finalement les mécanismes de synthèse des films, basés sur un modèle thermodynamique simple.

4.2 Identification du seuil de gélification

Le seuil de gélification (ou seuil de percolation) traduit les conditions de polymérisation pour lesquelles le système passe d'un état fluide à un gel. Pour l'identifier, nous avons développé une procédure expérimentale qui nous permet de mesurer le changement de viscosité de la solution en fonction de la concentration et du temps d'irradiation (§2.3). Quand le gel est formé, la vitesse de chute du grain est nulle, c'est-à-dire qu'il reste figé dans la matrice de polymère. Pour des concentrations de 1%, 2% et 3% en masse de monomère et en utilisant l'*Irgacure* comme photo-amorceur, la solution se trouve gélifiée après un temps d'irradiation de, respectivement, 240s, 180s et 20s. Ceci permet de définir la ligne de transition sol-gel de notre système (Fig. 4.1).

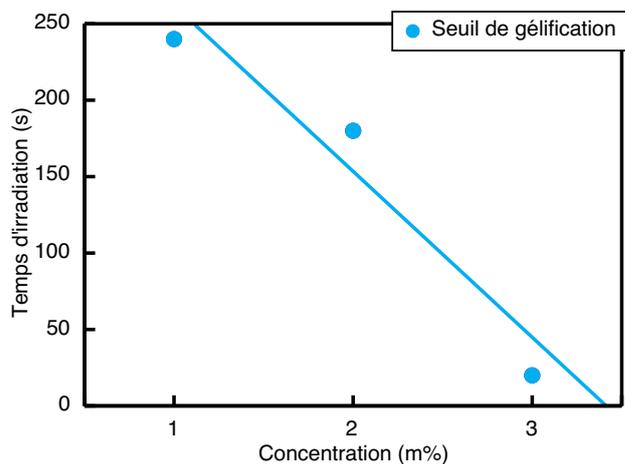


FIG. 4.1: Identification des seuils de gélification en fonction de la concentration et du temps d'irradiation d'une solution où le photoamorceur utilisé est l'*Irgacure*

4.3 Préparation des échantillons

Sur chacune des plaques est déposée une mono-couche de silane selon la procédure décrite en §2.1.2. Elle a pour but de favoriser l'adhésion du polymère sur les parois en verre de l'échantillon.

Les paramètres qui vont exercer un rôle sur l'épaisseur et la morphologie des films sont le type de photo-amorceur, la concentration en monomère, le temps d'irradiation et l'épaisseur de la cellule. Ainsi, différents échantillons ont été préparés avec des concentrations de 2% et 3% et des temps d'irradiations qui vont de 10s à 40s. L'épaisseur des cellules est de $5\mu\text{m}$, $25\mu\text{m}$ et $150\mu\text{m}$.

Les lames inférieure et supérieure des échantillons sont identifiées pour être caractérisées séparément. La plaque supérieure étant celle qui est directement irradiée.

4.4 Caractérisation topographique

La caractérisation des films de surface se base sur la mesure de son épaisseur et de sa rugosité, par microscopie à force atomique —AFM (§2.6). Pour cela, après l'irradiation de l'échantillon (§2.2.3), celui-ci est soigneusement ouvert. Chacune des lames est nettoyée à l'aide d'un jet d'éthanol qui permet d'éliminer tout résidu de cristal liquide qui pourrait mettre en cause les mesures d'AFM. En effet, l'existence éventuelle d'une couche liquide en surface pourrait exercer sur la pointe de l'AFM une importante force de capillarité qui mènerait celle-ci à s'écraser sur la surface de l'échantillon. L'éthanol est retiré par simple évaporation. Puis, la plaque de verre sur laquelle a été déposé un film polymère est rayée à l'aide d'une lame de cuivre-béryllium. Cet alliage est connu pour sa dureté inférieure à celle du verre, susceptible ainsi de ne pas le rayer. Néanmoins, elle est tout de même suffisante pour rompre la couche de polymère. Une bande de matière est ainsi retirée, mettant à nu le substrat. A partir d'une image de la rayure obtenue par AFM, il est possible d'établir son profil, où la différence d'altitude entre les deux niveaux donne l'épaisseur du film.

Dans la figure 4.2 se trouve représentée une image typique obtenue par AFM de la plaque supérieure d'un échantillon préparé avec une concentration de 2% en monomère et l'*Irgacure* comme photo-amorceur et polymérisé par une irradiation de 20s.

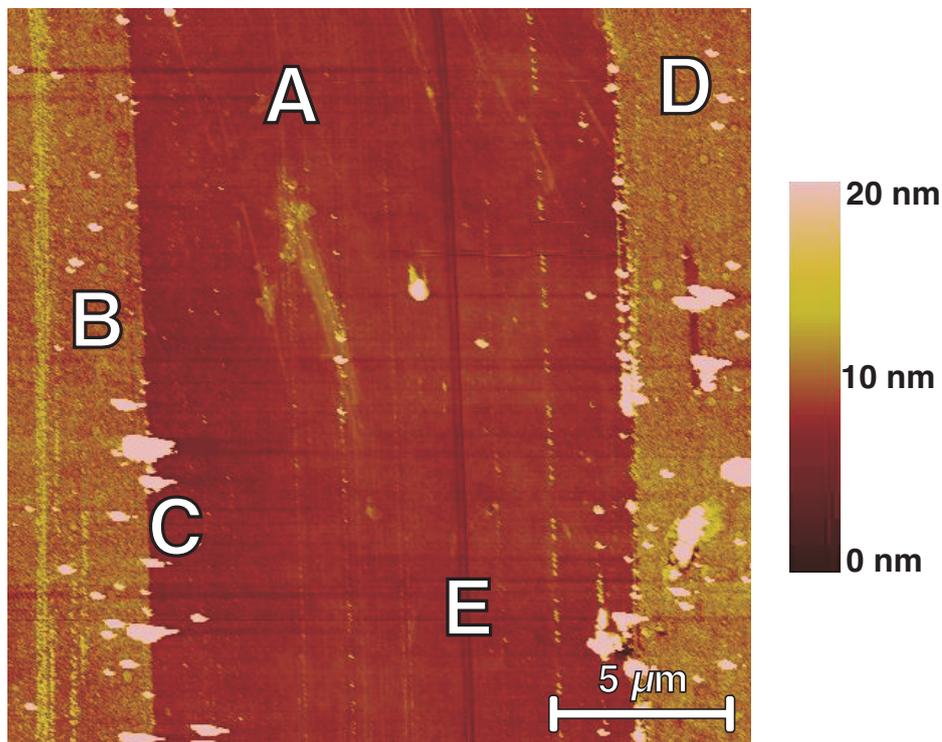


FIG. 4.2: Image AFM d'une rayure sur la plaque supérieure d'un échantillon de 2% de concentration, préparé en utilisant l'Irgacure784[®] comme photo-amorceur et soumis à une irradiation de 20s. Essentiellement sont observées la rayure (A), le film polymère (B) et une région frontalière (C) de long de laquelle de larges amas sont accumulés lors du rayage. L'altitude est indiquée par l'échelle de couleur à droite.

Nous pouvons distinguer différentes régions. Dans la partie centrale, en (A), le rayage a permis de retirer une bande de film polymère, mettant à nu la surface de verre de l'échantillon. Dans la deuxième (B) le film polymère est maintenu intact, exception faite de quelques larges amas (C) formés durant le rayage. Ils correspondent à de la matière accumulée durant le passage de la lame et déposée de chaque côté de la rayure. Dans certains échantillons, nous observons une très fine rayure du substrat-même (E). Celle-ci est surprenante compte tenu du fait que la lame utilisée pour effectuer le rayage est supposée ne pas endommager le verre. Néanmoins, il est possible que ce soit dû à une

impureté incrustée dans l'alliage de la lame. Dans la figure 4.3 est représentée une coupe de profil perpendiculaire à la rayure.

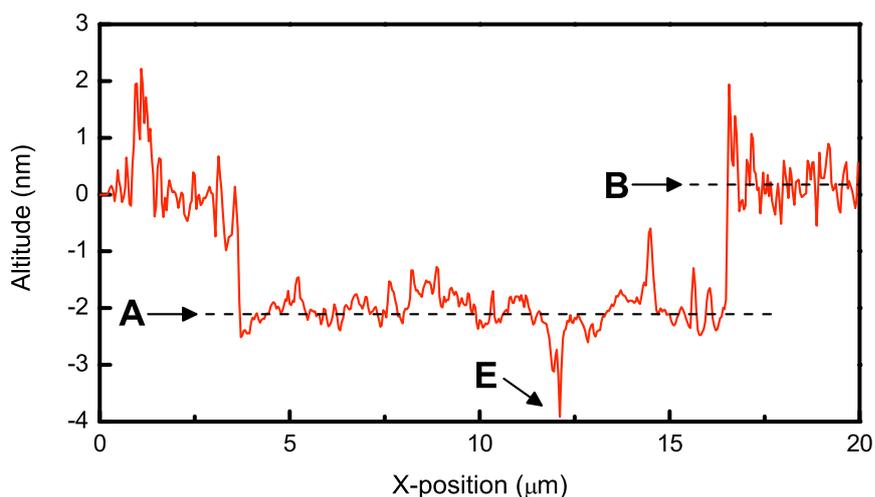


FIG. 4.3: Profil du film polymère, perpendiculaire à la rayure (Fig. 4.2). Il indique une épaisseur et une rugosité de $2,1\text{nm}$ et $0,6\text{nm}$, respectivement.

Il est évident que nous ne considérons pas la rayure du verre (E) pour déterminer la ligne de base (A). La hauteur de la marche correspond à l'épaisseur du film polymère déposé. Encore une fois, les amas de grande taille référencés ci-dessus (C) ne sont pas pris en compte. Dans cet échantillon en particulier, nous avons mesuré une épaisseur de $2,1\text{nm}$, avec une rugosité de $0,6\text{nm}$. Il est aussi intéressant de remarquer quelques larges plots qui se situent suffisamment loin de la rayure (D) pour ne pas en être une conséquence. Cette observation suggère l'existence de deux processus concurrents de formation du film en surface. Un est responsable de la formation d'un film de surface très fin continu et l'autre par l'apparition de plots de dimension plus élevées.

D'après la figure 4.4, la situation est inversée, en ce qui concerne l'utilisation de l'autre photoamorceur : le *DABP*. Les plots de polymère sont nettement dominants

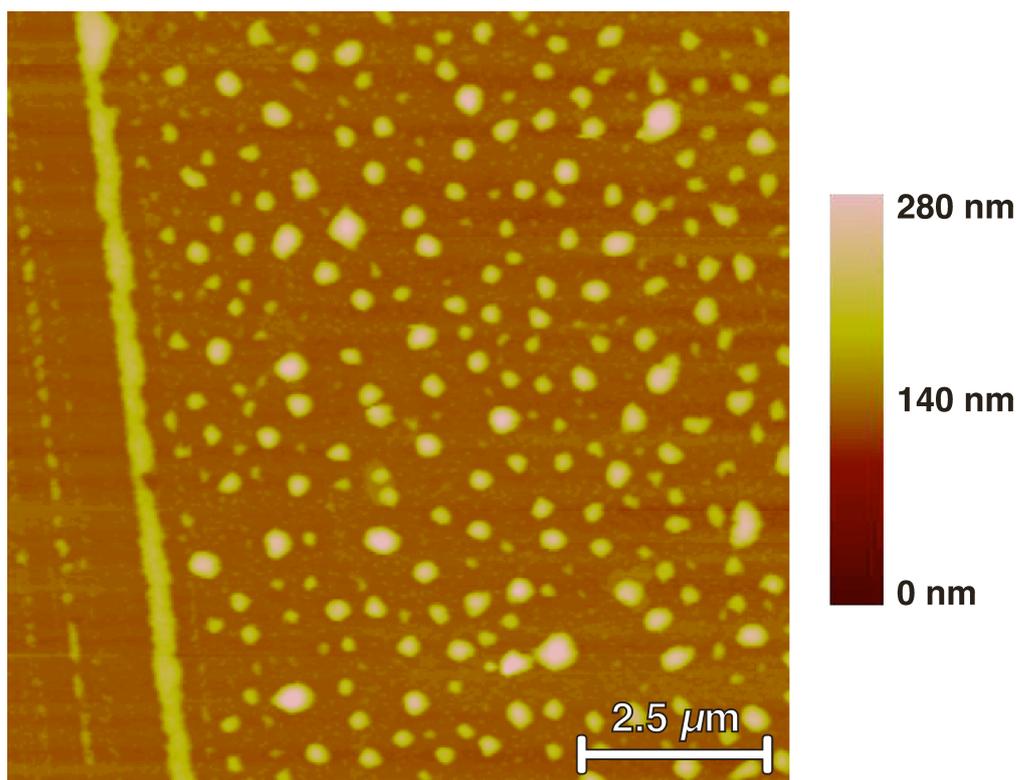


FIG. 4.4: Image AFM d'un plaque couverte de plots de polymère obtenus avec une concentration en monomère de 2% et le *DABP* comme photo-amorceur. Durant la polymérisation, l'orientation du cristal liquide coïncide avec la direction horizontale (cette orientation est imposée par l'utilisation d'une contre-lame traitée pour cet effet). Aucun film continu n'est observé, seulement les plots qui sont disposés entre eux à des distances, sensiblement régulières, de l'ordre du micron. Nous pouvons aussi observer une corrélation dans la dispositions des plots : par endroits, ils se trouvent grossièrement alignés. De manière semblable à l'échantillon obtenue avec le photoamorceur *Irgacure*, nous avons rayé la lame pour mettre à nu le verre, fixant ainsi la ligne de base. Les ombres observées derrière les plots sont des artefacts dus au balayage AFM.

par rapport au film continu. De plus, ils ne se forment que sur la lame supérieure de l'échantillon. Rappelons que les longueurs d'onde efficaces à l'activation du *DABP* sont très fortement absorbées par le cristal liquide (§2.2.3) et ne peuvent pas atteindre la partie inférieure de la cellule. A des concentration de 2%, ces plots atteignent des tailles micrométriques et sont alignés grossièrement le long de lignes (Fig. 4.4). Pour confirmer leur nature, nous avons soumis les lames à l'action de différents solvants : l'éthanol, l'acétone et le dichlorométhane. Ils s'est avéré que, sous microscopie optique,

ces structures se maintiennent intactes. Cela prouve qu'il s'agit bien d'un polymère.

Les épaisseurs mesurées sur chacune des plaques d'échantillons de $25\mu\text{m}$ d'épaisseur avec, comme photo-amorceur, l'*Irgacure*, à différentes concentrations de monomère —2% et 3% en masse— et à différents temps d'irradiation —10s, 15s, 20s, 40s et 180s— sont résumées dans le tableau 4.1.

Conc.	Plaque	Temps d'irradiation					
		10s	10s + 10s	15s	20s	40s	180s
2%	sup.	0,2nm	1,6nm		2,1nm	7,7nm	Gel
	inf.	0,7nm	0,2nm		1,1nm	4,2nm	
3%	sup.	3,0nm		4,3nm	Gel		
	inf.	0,8nm		3,6nm			

Tab. 4.1: Mesures de l'épaisseur des films, par AFM, à partir d'échantillons préparés avec le photo-amorceur *Irgacure*. L'épaisseur des cellules est de $25\mu\text{m}$. Les mesures sont réalisées pour différentes concentrations et temps d'irradiation se situant en dessous du seuil de gélification qui a lieu, pour des concentrations de 2% et 3%, à 180s et 20s respectivement. Les incertitudes varient entre 0,5nm et 1nm et correspondent à la rugosité du film.

La première observation, assez évidente, est que l'épaisseur du film augmente en fonction de la concentration et du temps d'irradiation, ceci même quand nous irradiions l'échantillon en deux temps, *i.e.* 10s + 10s vs. 20s. Clairement, le film devient plus épais au fur et à mesure que les conditions de polymérisation se rapprochent du seuil de gélification.

Nous observons aussi que le film qui se forme sur la plaque supérieure est plus épais que celui de la plaque inférieure, excepté dans le premier échantillon (2%, 10s d'irradiation). Mais dans ce cas, les mesures révèlent un film très fin pour lequel les erreurs expérimentales sont importantes. Cette différence d'épaisseur indique que le gradient UV n'est pas complètement supprimé par le filtre, du moins pour les longueurs d'onde plus efficaces, proches du *cutoff* du 5CB, aux alentours de 330nm . La réaction de polymérisation est de ce fait légèrement favorisée au voisinage de la plaque supérieure.

L'effet de l'épaisseur de la cellule a aussi été étudié. Nous avons réalisé ce test pour

une même concentration de monomère (2%) et temps d'irradiation (40s). En augmentant l'épaisseur de la cellule ($5\mu m$; $25\mu m$; $150\mu m$), il apparaît que l'épaisseur du film polymère augmente aussi, avec probablement un effet de limitation pour la plus grande épaisseur. Respectivement, les épaisseurs de ($1,3nm$; $7,7nm$; $7,0nm$) ont été mesurées sur les plaques supérieures et de (*non – mesurable* ; $4,2nm$; $3,1nm$) sur les plaques inférieures.

4.5 Discussion

4.5.1 Films obtenus avec le *DABP*

Le cas du film de polymère obtenu en utilisant le photo-amorceur *DABP* semble être plus simple. A cause du phénomène d'atténuation, l'intensité de lumière UV est très inhomogène dans la cellule. Ainsi, le seuil de gélification ne peut être atteint qu'au voisinage proche de la première plaque illuminée, sur une distance de l'ordre de la longueur de pénétration de la lumière polarisante, *i.e.*, de l'ordre de, au moins, la longueur d'onde. La réaction de polymérisation peut ainsi être enclenchée à cet endroit. Elle correspond à une gélification locale. Des films d'environ $1\mu m$ d'épaisseur produits de cette manière ont été rapportés [30]. Ils présentent une structure fibreuse, longue de quelques micromètres, capable d'orienter un cristal liquide nématique. Ici, la concentration en monomère est moindre (2%) et le seuil de gélification n'est pas atteint même sur la surface supérieure. Néanmoins, la polymérisation peut être enclenchée en certains centres de nucléation qui peuvent exercer une action catalytique et abaisser suffisamment le seuil de réaction. En fonction de leur densité, ils peuvent engendrer une polymérisation de surface uniforme et pourvoir le substrat d'un film lisse de haute qualité. Ceci ne se produit pratiquement que sur certains substrats et avec certains polymères, tels que la polyaniline sur une surface de verre couverte de molécules amphiphiles appropriées [28], ou la polyanisidine sur des surfaces d'or [31], ou quelques polymères conducteurs sur des mono-couches auto-assemblées [32, 33], ou encore avec quelques

solvants particuliers, comme le poly-vinyl-pyrrolidone, ou de CO₂ supercritique [34], etc. . . En général, les sites de nucléation ne sont pas fréquents. Pourtant, leur existence est favorisée par des défauts géométriques du verre, par exemple ceux qui sont produits par la frontière de gouttes de solvant évaporées ou par des rayures du substrat. Ceci explique l'alignement grossier des plots de polymère selon une direction verticale, observé sur les substrats (Fig. 4.4). Ce phénomène serait impossible à observer si ces plots étaient le résultat d'un dépôt d'objets formés en volume. Dans ce cas, nous les retrouverions disposés aléatoirement sur la surface, pouvant former des enchevêtrements. De plus, nous pouvons observer qu'ils sont disposés entre eux à des distance sensiblement régulières. En effet, une fois que la réaction de polymérisation est enclenchée à partir d'un centre de nucléation, elle se produit en consommant le monomère disponible à proximité. Dans ce *rayon d'action*, il n'y aura plus de monomère qui puisse permettre la formation d'un autre plot. Leur taille et densité dépendent des conditions expérimentales, surtout en ce qui concerne la concentration en monomère. Elle peut atteindre des valeurs micrométriques mais leur facteur de forme (le ratio *diamètre : hauteur*) reste constant (6 : 1).

4.5.2 Films obtenus avec l'*Irgacure*

Clairement, les films produits avec le photo-amorceur *Irgacure* sont de nature différente. Le processus d'atténuation est, pour l'essentiel, éliminé, ce qui explique que les films apparaissent sur les deux plaques de manière symétrique, avec approximativement la même épaisseur. De plus, ces films ne présentent pas une morphologie discontinue comme les films *DABP*, même s'ils sont synthétisés à des concentrations en monomère et temps d'irradiation semblables.

La réalisation d'un tel film peut être expliquée de différentes manières. Vu que la polymérisation est réalisée avant que le seuil de percolation ne soit atteint, la possibilité que les films ne soient que le résidu d'un gel séparé lors de l'ouverture de l'échantillon,

collé aux plaques-mêmes après qu'elles aient été lavées, est écartée. Il est aussi possible de songer à une polymérisation de surface, mais ce mécanisme déjà discuté auparavant ne donne lieu que très exceptionnellement à des couches uniformes. Cet effet peut tout de même expliquer l'existence de plots situés loin de la rayure, dans la figure 4.2.

Par contre, la polymérisation en volume est toujours possible. Si les agrégats qui se forment en volume et atteignent le substrat sont suffisamment grands, ils se collent sur la surface pour former un film uniforme, avec une rugosité donnée par la taille des agrégats eux-mêmes. Ce mécanisme est assez proche des flocons de neige qui forment une couche sur le sol. Ces propriétés sont clairement cohérentes avec les observations en AFM des films polymères avec quelques nanomètres d'épaisseur et une rugosité relativement élevée, de l'ordre du nanomètre (Figs. 4.2 et 4.3). Ce modèle de *diffusion-collage* explique aussi que l'épaisseur des films sur les substrats est sensiblement proportionnelle au volume de la cellule, *i.e.* à l'épaisseur de l'échantillon (Tab. 4.1).

Il est aussi possible de remarquer que le gradient de lumière, même si nettement inférieur que dans le cas du *DABP*, n'est pas complètement éliminé. La longueur de pénétration des longueurs d'onde efficaces peut être estimée de l'ordre de $100\mu\text{m}$ (Eq. 2.2) au centre de spectre d'excitation (Fig 2.7) où la transmission du cristal liquide est $T(360\text{nm}) \approx 70\%$. Ceci explique que des agrégats de plus grande taille et plus nombreux se forment au voisinage de la plaque supérieure, donnant ainsi lieu à des films plus épais sur celle-ci.

La ségrégation des polymères qui découle de la déposition des agrégats, résulte du substrat lui-même. Elle est ainsi essentiellement différente de la démixtion qui est à l'origine de la formation des *PDLC* où, à l'opposé, les concentrations mises en jeu sont nettement plus élevées. Elle est aussi différente du mécanisme de formation des films rapportée dans des échantillons fins [35], où les conditions expérimentales se rapprochent de la production des *PDLC* avec des concentrations élevées.

4.5.3 Estimations du modèle de *diffusion-collage*

Naturellement, le processus de diffusion dure un certain temps. Il est possible d'estimer ce temps d'après la constante de diffusion du 5CB qui a été rapportée comme étant $D \approx 10^{-11} m^2 s^{-1}$ pour différents cristaux liquides nématiques [36]. Considérant que les agrégats possèdent une taille de quelques nanomètres, *i.e.* un ordre de grandeur supérieur aux sondes utilisées dans la référence [36], leur constante de diffusion est estimée comme étant un ordre de grandeur plus petite (Eq. 4.2).

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_{sonde}} \quad (4.1)$$

$$D_{agregat} = \frac{k_B T}{6\pi\eta (10R_{sonde})} = \frac{1}{10} D \quad (4.2)$$

Nous pouvons ainsi déduire leur temps de diffusion : il est égal à $\tau \approx 100s$ sur la moitié de l'épaisseur de l'échantillon, $\Delta h \approx 10\mu m$.

$$t = \frac{\Delta h^2}{4D_{agregat}} \quad (4.3)$$

En pratique, nous avons attendu, après l'irradiation de l'échantillon, un temps bien supérieur, aux environs d'une heure. Ceci permet d'assurer que tous les agrégats, les plus volumineux inclus, ont rencontré au moins une fois un des substrats. Alors, ils peuvent y rester collés ou bien continuer à nouveau leur mouvement Brownien. De façon à évaluer ces deux possibilités, nous comparons maintenant l'énergie libre de chacun des deux états possibles, *libres en volume* ou bien *collés en surface*. Schématiquement, l'énergie libre d'un agrégat en volume se traduit par un terme entropique, vu qu'il n'a aucune interaction avec la surface. Cette énergie peut être exprimée par

$$f_{vol} = -k_B T \ln \Omega \quad (4.4)$$

où Ω représente le nombre d'états thermodynamiques accessibles. A une constante près, Ω est donné par la fraction $\frac{L}{d}$ d'une cellule d'épaisseur L sur un agrégat de dimension d . A l'opposé, quand l'agrégat entre en contact avec le substrat, son énergie est réduite au terme d'interaction, essentiellement de type Van der Waals, qui est proportionnel à la surface de contact :

$$f_{surf} = u_{vdW} \left(\frac{d}{d_0} \right)^2 \quad (4.5)$$

où u_{vdW} est l'énergie d'interaction par monomère et $d_0 \approx 1nm$ la taille du monomère. Notons que dans ce modèle schématique, il est supposé que les chaînes de polymère ont accès à sensiblement le même nombre de conformations dans chacun des états, *libre en volume* ou *collé en surface*. L'entropie de conformation de l'agrégat devient alors une constante qui est additionnée aux énergies libres (4.4) et (4.5).

u_{vdW} peut être estimée en considérant que le substrat est recouvert d'une couche organique qui ressemble, en quelque sorte, à la molécule de monomère —les lames de verre sont recouvertes d'une monocouche de silane, §2.1.2. L'interaction de Van der Waals est attractive, $u_{vdW} \approx -\alpha k_B T$, où α est un paramètre de l'ordre de l'unité. Ainsi, la différence d'énergie libre entre les deux états possibles d'un agrégat, *libre en volume* ou *collé en surface*, est donnée par :

$$f_{vol} - f_{surf} \approx k_B T \left[\ln \left(\frac{d}{d_0} \right) + \alpha \left(\frac{d}{d_0} \right)^2 - \ln \left(\frac{h}{d_0} \right) \right] \quad (4.6)$$

Le signe de cette différence d'énergie détermine si l'agrégat se colle effectivement sur le substrat. Cette expression montre que la transition entre les deux états dépend légèrement de l'épaisseur de la cellule à travers le terme logarithmique. Pour $h \approx 20\mu m$, $\ln \frac{h}{d_0} \approx 10$. Le diamètre d_0 d'un monomère est, comme nous l'avons déjà vu, de l'ordre de $1nm$. Avec $\alpha = 1$, la transition a lieu pour $d \approx 3d_0$, ce qui correspond à des agrégats composés d'environ 20 monomères. En prenant $\alpha = 0,5$, nous trouvons $d \approx 4d_0$ (soit, approximativement, un agrégat de 60 monomères). Le poids du facteur α ne provoque

ainsi pas de divergence de l'expression 4.6. Dans des cellules plus épaisses, cette transition se produit avec des agrégats plus grands et donc la probabilité que ceux-ci se fixent éventuellement en surface est réduite. Néanmoins, dû aux variations relativement lentes du logarithme, cet effet devrait être faible. Typiquement, la taille minimum pour coller un agrégat augmente 20 à 30 fois plus lentement, en valeur relative, par rapport à l'épaisseur de l'échantillon. Mais, étant donné que nous ignorons la statistique exacte concernant la taille des agrégats, il est difficile d'associer cette variation de taille avec la quantité d'agrégats concernés et ainsi en déduire la diminution de l'épaisseur du film qui en résulte. Donc finalement, la probabilité de collage est dominée par la quantité d'agrégats $d > d_0$ disponibles dans l'échantillon. L'épaisseur du film devrait être approximativement proportionnel au volume, *i.e.* à l'épaisseur de l'échantillon, avec un comportement modéré aux plus grandes valeurs. Ceci est cohérent avec les mesures effectuées, même si cet effet de modération observé pour l'épaisseur la plus élevée ($150\mu m$) semble être exagéré et dû à des erreurs expérimentales, peut-être un arrachage partiel du film lors du lavage de la lame.

Il en découle que les agrégats plus grands qu'un diamètre critique $3d_0$ se fixent sur les parois, aussitôt qu'ils en prennent contact, pour former progressivement un film. Dans le cas opposé, les plus petits se maintiennent libres et continuent leur parcours de diffusion. Ce mécanisme de formation du film est semblable à un mécanisme retrouvé dans l'élaboration de films de latex où une dispersion de latex est successivement dispersée, séchée et recuite de façon à permettre aux chaînes de polymère de diffuser à travers le latex [37]. Etant données les faibles épaisseurs des films mesurées dans le tableau 4.1, nous en déduisons que, en-dessous du seuil de gélification, les agrégats qui sont suffisamment grands pour se coller sur les surfaces, *i.e.* formés par plus de 20 monomères, possèdent une densité numérique relativement basse. Ceci indique que la réaction de polymérisation reste limitée dans le cas des conditions expérimentales adoptées dans cette thèse, produisant des films où leur épaisseur augmente sensiblement

avec la durée de l'irradiation, qu'elle soit réalisée en plusieurs étapes ou non (Tab. 4.1).

Une fois fixés sur les parois, de nouvelles réactions de *cross-linking* entre agrégats peuvent encore avoir lieu. Du moins dans un premier temps où il existe encore des radicaux libres. Néanmoins, cet effet ne reste que marginal vu que la cohésion de ce film reste faible, comme nous allons le voir postérieurement avec des expériences de collage d'objets par ce même film (§5).

Dans ce sens les films *Irgacure* sont essentiellement différents des *DABP* qui sont synthétisés par le biais d'une nucléation en surface et de ce fait constitués de plots parfaitement liés. La cohésion des films *Irgacure* devrait être dans sa majorité provenant des interactions de Van der Waals entre agrégats. Comme les agrégats sélectionnés sont plus grands que $3d_0$, leur interaction peut être estimée à environ $10u_{vdW} \approx -10\alpha k_B T$ (Eq. 4.5). Ceci devrait être néanmoins suffisant pour d'intéressantes applications, comme par exemple l'enregistrement de l'ancrage de cristaux liquides (§6), ou le collage d'objets (§5).

4.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons abordé la formation de films polymères sur les surfaces de cellules de cristaux liquides nématiques dans lesquelles de petites quantités (quelques pour-cent) d'un dérivé de tri-acrylate et de photo-amorceur actif dans le visible - proche UV ont été dissous. Avec de telles faibles quantités de monomère, l'irradiation ne conduit pas à la formation d'un gel. Comme il est possible d'observer d'après les mesures, le film devient de plus en plus mince au fur et à mesure que les conditions de préparation s'éloignent de ce seuil. Ce film peut être ainsi considéré comme un effet pré-transitionnel, et comme étant induit par les interactions de courte portée (Van der Waals) du substrat.

Deux mécanismes de polymérisation —en volume et en surface— coexistent et leur importance relative dépend de la densité de sites de nucléation disponibles en surface.

Avec le photoamorceur *DABP*, la polymérisation en surface est dominante et donne lieu, comme le confirment les mesures en AFM, à des couches discontinues. Tandis qu'avec l'*Irgacure*, le mécanisme de polymérisation a plutôt lieu en volume qui conduit à des films de surface uniformes, avec une rugosité relativement importante. Ceci s'explique par la forte atténuation des longueurs d'onde efficaces à l'activation du *DABP* de sorte que dans ce genre d'échantillons, les conditions de polymérisation ne sont respectées qu'au voisinage de la plaque supérieure, sur une épaisseur de l'ordre de la distance de pénétration (approximativement, la longueur d'onde). Le volume effectif permettant une polymérisation en volume est restreint à cette fine couche et de ce fait devient négligeable, comparé à la polymérisation de surface.

Dans le cas de la polymérisation en volume (*Irgacure*), la formation du film suit différentes étapes. Après l'irradiation, des polymères sont formés en volume, diffusent et s'agglomèrent éventuellement entre eux, avant d'atteindre la surface et y rester collés. A ce moment, les agrégats peuvent établir entre eux des liaisons chimiques, mais le plus probable est que la cohésion du film provienne d'interactions de type Van der Waals. Ce mécanisme de formation-diffusion-collage des agrégats donne lieu à des films de surface d'épaisseur proportionnelle à la quantité d'agrégats et donc, au volume de la cellule.

Parmi les nombreuses voies disponibles qui concernent la production de films polymères adhérents à un substrat, ce processus *in-situ* possède l'avantage d'être particulièrement versatile et direct. Il n'implique pas de procédures spéciales de préparation, de *spin-coating* ou *dip-coating* exclusivement réservées à des surfaces planes. Il peut être mis en œuvre dans des cellules étroites, contrairement à d'autres techniques : sprays ou aérosols.

Finalement, bien que les films polymères préparés soient extrêmement minces, ils présentent d'intéressantes propriétés physiques, tels que le collage de grains microscopiques ou l'enregistrement de la direction d'ancrage d'une phase nématique, dont il sera question dans les chapitres suivants. Les bases de cette méthode étant lancées, nous pou-

vons penser à son optimisation concernant le choix du monomère, du photo-amorceur et du solvant nématique, de façon à augmenter l'épaisseur du film et améliorer ses propriétés mécaniques et d'ancrage.

Chapitre 5

Film polymère comme agent de collage

5.1 Introduction

La force nématique exercée par la ligne de disinclinaison sur les grains de silice dispersés dans son voisinage, nous a permis de les attirer sur un défaut topologique qui joint deux points de l'espace situés sur chacune des parois d'une cellule de cristal liquide (§3). En augmentant la densité de grains, il est possible d'en attirer un plus grand nombre, jusqu'à ce que la totalité du défaut soit rempli de grains. La cohésion de cet objet, que nous avons dénommé *collier*, est assurée par la très forte distorsion du champ élastique du cristal liquide au sein de la disinclinaison. Si nous passons en phase isotrope, en détruisant l'ordre du système, le champ élastique disparaît et les grains de silice se dispersent à nouveau en volume.

Pour éviter la rupture du collier, nous avons recours au film polymère formé en surface et déjà abordé dans le chapitre 4. Le mécanisme qui régit sa synthèse sur les parois de l'échantillon devrait permettre un phénomène semblable sur les surfaces des billes de silice. En effet, leur nature est très proche : de la silice recouverte d'une monocouche

d'un surfactant organique. Ainsi, après que nous ayons formé le collier, nous pouvons enclencher le processus de polymérisation du monomère, dissout dans le cristal liquide, en irradiant convenablement l'échantillon. Nous espérons que le film de polymère ainsi formé puisse maintenir les grains de silice unis, ceci permettant postérieurement un passage du cristal liquide en phase isotrope où les forces élastiques de cohésion ne sont désormais plus présentes.

Le collage des grains est testé en mesurant leur résistance mécanique à l'action de forces externes. Afin de simplifier l'étude du collage, nous commençons par considérer une première approche qui consiste à restreindre ce système à une interaction entre paires de grains de silice, c'est-à-dire, avant qu'ils n'aient été alignés le long de la ligne de disinclinaison. Etant donnée la complexité de la mise en œuvre de cette étude où il serait nécessaire de manipuler de manière complexe les grains de silice, par exemple, à l'aide de pinces optiques, nous avons considéré une deuxième simplification, basée sur la *théorie des images*. Ainsi, le système *grain-grain* est remplacé par son équivalent *grain-plan*. Cette théorie est valide lorsqu'il s'agit d'interactions de type *Van der Waals* [38] ou entre deux particules dispersées dans un milieu nématique, lorsqu'il existe un plan de symétrie entre les deux particules (Fig 5.1).

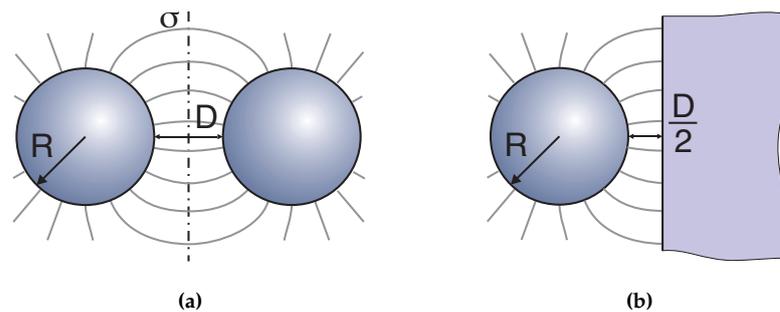


FIG. 5.1: Le champ du directeur autour de deux particules sphériques de rayon R séparées d'une distance D , dans un cristal liquide nématique possède un plan de symétrie σ . (a). Selon la *théorie des images*, ce système est équivalent à une sphère semblable, située à une distance $\frac{D}{2}$ d'un plan infini (b).

Nous pouvons alors admettre que l'interaction entre deux grains adjacents, alignés le

long d'une disinclinaison, est semblable à celle entre un grain et la paroi de l'échantillon et que la distance qui les sépare est, dans les deux cas, comparable. L'effet de collage apporté par le polymère est ainsi équivalent.

Pour apprécier la force de collage due au film polymère, nous avons réalisé deux expériences où les grains sont soumis à des types de forces différentes, orthogonales entre elles. Une première force, horizontale, qui résulte d'un écoulement hydrodynamique (§2.7.1) et une deuxième, verticale, de nature électrique (§2.7.2). Pour tester le collage, nous commençons par déterminer la réponse des grains déposés en surface, sans qu'aucun polymère ne soit synthétisé. Cela nous permettra, dans un premier temps, de valider le montage expérimental et par la suite servira d'objet de comparaison avec les mesures effectuées sur des grains où le polymère synthétisé *in-situ* agit comme élément de collage. Deux approches différentes de collage peuvent aussi être étudiées. La première consiste à former le polymère après que les grains soient en contact avec la paroi de l'échantillon. La seconde reproduit en quelque sorte un collage traditionnel où nous formons le film polymère avant de presser les grains contre la surface.

5.2 Principe de collage

Nous commençons par disperser des billes de silice ($1,5\mu\text{m}$ de diamètre) dans du 5CB, dans lequel est dissout un monomère –SR368– et un photoamorceur –Irgacure–. Le choix de ce photoamorceur a été motivé par les observations faites précédemment (§4), où nous avons pu constater qu'il permet la formation d'un film sur chacune des parois de l'échantillon, au contraire du DABP. Ensuite, après que les grains se soient déposés en surface, nous effectuons une transition en phase nématique et irradiions l'échantillon, menant à la formation d'un film polymère. Etant donné que la nature des grains et des parois de la cellule est semblable, le film polymère va se former de manière indifférenciée sur chacun de ces deux types de surface. L'irradiation de l'échantillon est effectuée en

phase nématique, de façon à profiter de la force nématique qui plaque les grains contre la surface. De plus, la formation, dans un deuxième temps, du collier passe inévitablement par une irradiation dans cette phase.

5.3 Mesures de décrochage des grains

5.3.1 Profil de référence

Les mesures de décrochage réalisées avant la formation du film polymère nous permettent de déterminer le profil de référence. Lors de l'utilisation d'une force de décrochage horizontale, nous réalisons ces mesures avant que l'échantillon soit irradié. Par contre, vu que l'application d'un champ électrique influe dans le processus de polymérisation, en détruisant probablement l'inhibiteur associé au monomère (§2.2.2) et en provoquant une polymérisation non-contrôlée lors de l'irradiation subséquente, les mesures de décrochage par une force électrique ont été réalisées sur un échantillon composé uniquement de 5CB.

Dans la figure 5.2 est représenté le profil de décrochage des grains soumis à une force verticale, sans qu'aucune couche de polymère n'ait été déposée. Etant donnée la polydispersité des grains de silice (§2.4) et l'incertitude associée à la charge électrique, la force effective appliquée sur les grains d'un même échantillon ne va pas être la même. Ainsi, en appliquant une certaine force à l'échantillon, tous les grains ne vont pas être décollés en même temps. Nos mesures se basent alors sur une étude statistique menée sur un univers d'une centaine de grains où, pour chaque valeur de la force appliquée, nous déterminons le nombre de grains décollés. Pour simplifier notre étude, nous ne retenons de cette courbe que trois valeurs : la force qui permet de décoller le premier grain (seuil de décrochage, ou force minimale), celle qui décolle 50% des grains (force moyenne) et celle à partir de laquelle tous les grains sont décollés (force de décrochage total). Pour déterminer ces valeurs, nous commençons par remarquer que la courbe

exhibe un comportement linéaire, pour les taux de décrochage intermédiaires, entre 5% et 90%. Dans cet intervalle, nous procédons à une régression linéaire. L'interception de cette droite avec les axes à 0% et à 50% nous permettent de déterminer les forces minimale et moyenne. La force de décrochage total est déterminée par la valeur pour laquelle tous les grains sont décollés : en effet, étant donnée la courbure prononcée du profil de décrochage, pour les plus grandes valeurs, l'extrapolation à partir de la droite précédente ne peut pas être considérée.

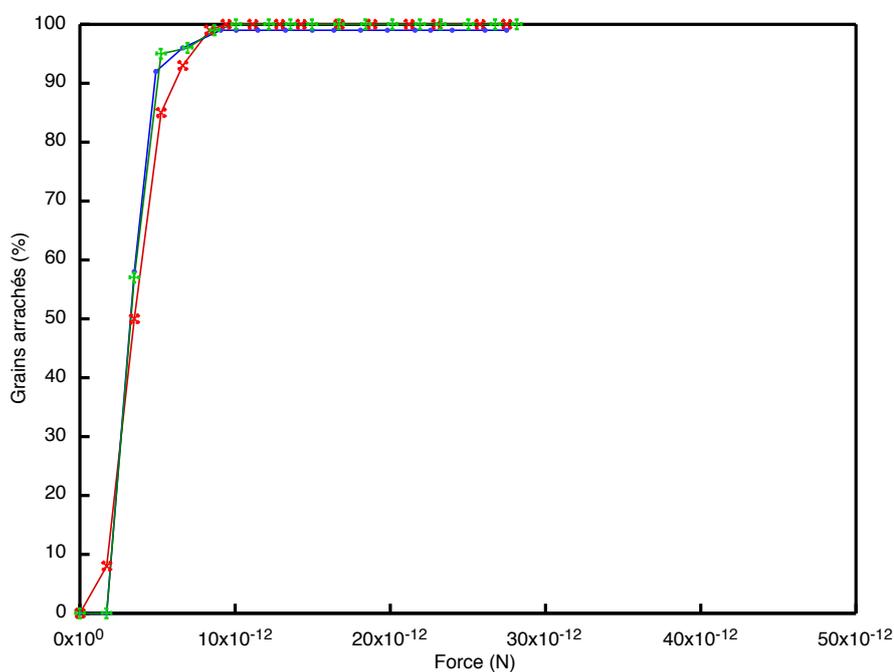


FIG. 5.2: Profils d'arrachage des grains avant la formation de la couche polymère et en appliquant une force verticale électrique. Les ligatures entre les différents points sont artificielles et ont pour but de guider l'œil lors de la lecture du graphique.

Nous observons une très faible dispersion des points. La superposition des trois mesures est concordante, ce qui nous permet de confirmer la bonne reproductibilité des mesures et donc de valider cette expérience. Nous identifions un seuil de décrochage aux alentours de 2 *picoN* et à partir de 8 *picoN*, tous les grains sont décollés. Le décollage de 50% des grains est obtenu avec une force de 3 *picoN*.

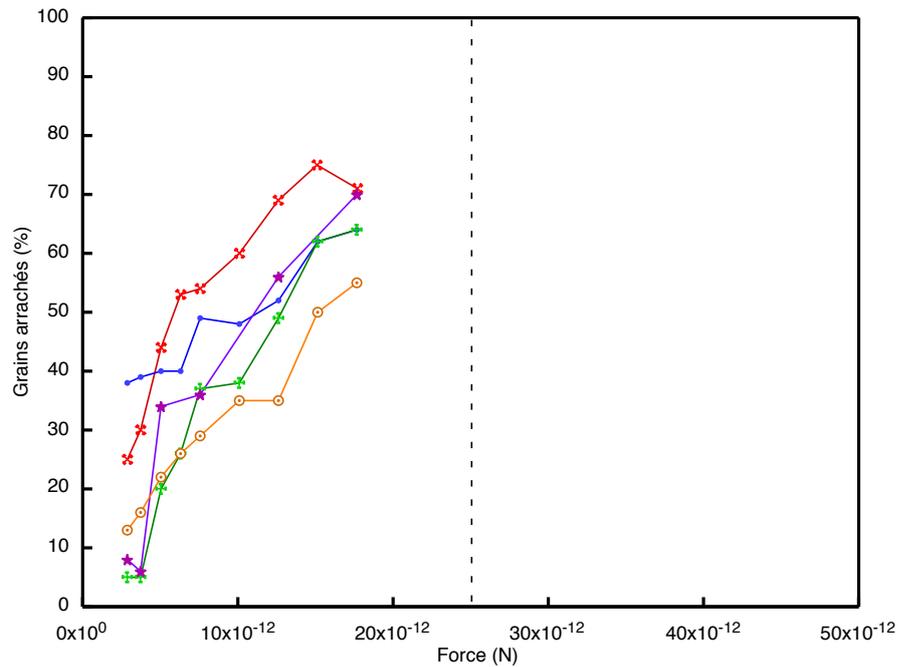


FIG. 5.3: Profils d'arrachage des grains avant la formation de la couche polymère et en appliquant une force horizontale hydrodynamique. La droite en pointillé représente la force maximale qu'il est possible d'appliquer aux grains en utilisant ce montage expérimental.

Quant à l'écoulement hydrodynamique, les mesures obtenues se traduisent par un nuage de points beaucoup plus dispersés (Fig. 5.3). Étant donné que ces mesures de microfluidique sont très délicates, elles se trouvent associées à des incertitudes plus importantes et plus difficiles à minimiser que lors de l'application de forces de nature électrique. Nous avons mesuré un seuil de décrochage aux alentours de 2 picoN , valeur identique à celle obtenue avec le champ électrique. Pour atteindre un décrochage de 50% de grains, nous devons appliquer une force qui varie entre 5 picoN et 15 picoN . Les limitations du montage expérimental que nous avons mis en place (§2.7.1) ne nous permettent pas d'atteindre les forces nécessaires au décrochage de la totalité des grains.

Si nous comparons les valeurs obtenues en appliquant les deux différentes forces, nous observons que la force horizontale est moins efficace. C'est-à-dire, pour décrocher le même taux de grains, il est nécessaire d'appliquer une force environ 3 fois plus élevée.

	Force de décrochage		
	0%	50%	100%
Force électrique	2 <i>picoN</i>	3 <i>picoN</i>	8 <i>picoN</i>
Force hydrodynamique	2 <i>picoN</i>	6 – 15 <i>picoN</i>	-

Tab. 5.1: Forces d'arrachage des grains en appliquant une force verticale électrique ou une force horizontale hydrodynamique.

Un comportement opposé serait *a priori* d'espérer étant donné que la force horizontale permettrait au grain de rouler et ainsi de briser plus facilement les points d'attache. La force verticale quant à elle doit les briser en même temps. Face aux évidences expérimentales que nous avons observé, nous ne pouvons pas avancer d'explication qui puisse nous satisfaire quant à cette observation. Il est possible que la charge de la particule ne soit pas identique lorsque celle-ci est en volume ou bien en contact avec la surface de l'échantillon. Ainsi, l'estimation de la force électrique appliquée sur les grains peut être erronée.

5.3.2 Effet du film polymère

Variation de la concentration en monomère

Pour tester la contribution du polymère, nous avons commencé par comparer le collage des grains en ayant recours à une force électrique, sur des échantillons de concentrations en monomère différentes. Pour des films synthétisés à partir de solutions de concentration 0%, 1%, 2% et 3%, nous avons obtenu les profils d'arrachage représentés dans la figure 5.4. L'irradiation est réalisée durant un intervalle de temps identique –10s–, exception faite à l'échantillon de 1% de concentration qui a été irradié pendant 40s.

Nous observons que le collage se trouve très nettement amélioré avec une concentration en monomère de 2%. D'une part, avec le déplacement vers les forces plus élevées du seuil de décrochage, mais aussi avec l'augmentation de la force nécessaire pour décoller 50% et 100% des grains. Cette tendance est aussi retrouvée avec une concentration de

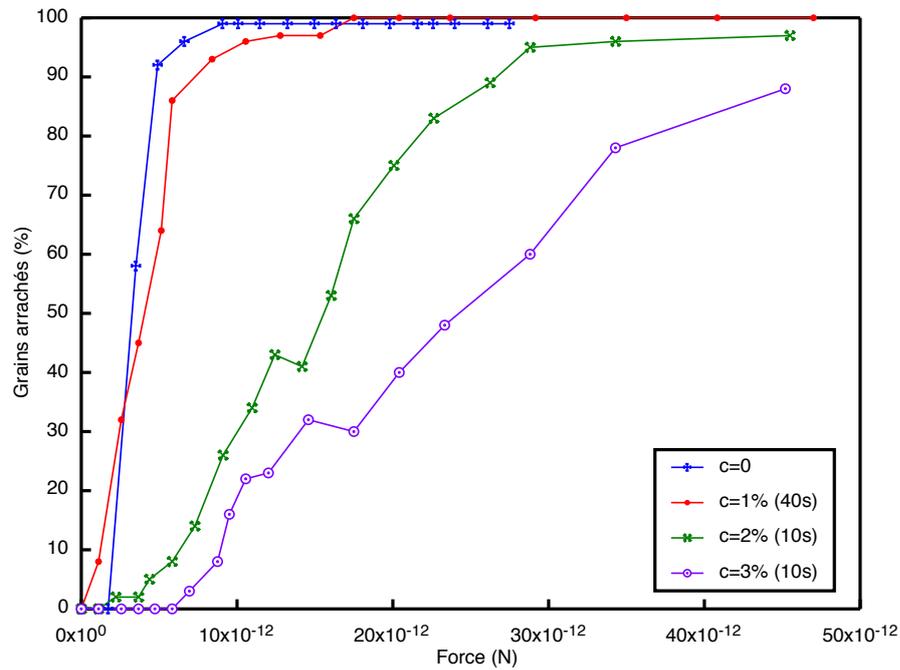


FIG. 5.4: Profils d'arrachage des grains par une force électrique en fonction de la concentration en monomère de la solution de 5CB, irradiée pendant un intervalle de temps de 10 s (exception faite à l'échantillon de 1% de concentration, irradié pendant 40 s).

3%. Les résultats sont résumés dans le tableau 5.2.

Concentration	Force de décrochage		
	0%	50%	100%
0%	2 <i>picoN</i>	4 <i>picoN</i>	9 <i>picoN</i>
1%	1 <i>picoN</i>	4 <i>picoN</i>	16 <i>picoN</i>
2%	3 <i>picoN</i>	14 <i>picoN</i>	32 <i>picoN</i>
3%	6 <i>picoN</i>	25 <i>picoN</i>	-

TAB. 5.2: Résumé des forces d'arrachage par une force électrique verticale, en fonction de la concentration en monomère.

Quand nous comparons ces résultats avec les épaisseurs de films mesurées dans le chapitre 4, nous remarquons que celles-ci augmentent aussi en fonction de la concentration en monomère. Si le collage est de fait amélioré quand l'épaisseur du film est plus élevée, nous devrions retrouver ce même comportement si, pour une concentration

choisie, nous augmentons le temps d'irradiation. En effet, celui-ci est aussi un des facteurs qui permet d'augmenter l'épaisseur des films.

Variation du temps d'irradiation

Pour tester l'effet du temps d'irradiation, nous avons préparé des échantillons avec une concentration en monomère de 2%. Ensuite, ils ont été irradiés pendant des intervalles de temps de 10s à 40s. En appliquant une force verticale, nous avons obtenu les profils de décrochage représentés dans la figure 5.5.

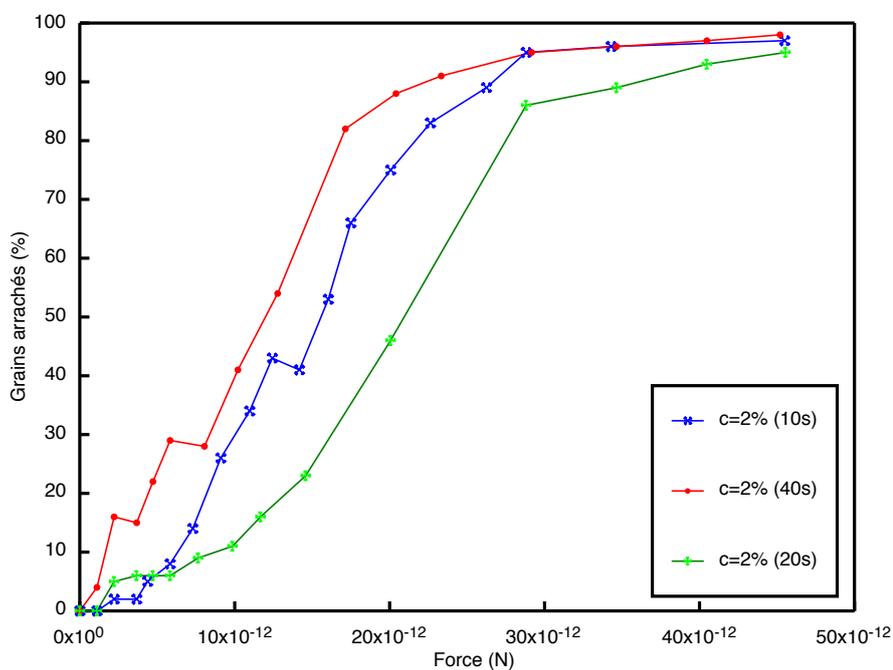


FIG. 5.5: Profil d'arrachage des grains en fonction du temps d'irradiation, avec une concentration de 2%, en appliquant une force verticale électrique.

Ils montrent qu'il n'y a pas de corrélation entre le temps d'irradiation de l'échantillon et l'efficacité du collage. En effet, en augmentant le temps d'irradiation de 10s à 20s, la force qui permet de décoller 50% des grains passe de 14 *picoN* à 21 *picoN* et celle qui en décolle la totalité passe de 32 *picoN* à 46 *picoN*. Néanmoins, cette tendance disparaît lorsque l'échantillon est irradié davantage, c'est à dire, pendant 40s, où nous observons

que 50% des grains se décollent avec seulement une force de 12 *picoN* et la totalité, à 32 *picoN*. Les mesures sont résumées dans les tableaux 5.3

Temps d'irradiation	Force de décrochage verticale		
	0%	50%	100%
10s	2 <i>picoN</i>	14 <i>picoN</i>	32 <i>picoN</i>
20s	2 <i>picoN</i>	21 <i>picoN</i>	46 <i>picoN</i>
40s	1 <i>picoN</i>	12 <i>picoN</i>	32 <i>picoN</i>

TAB. 5.3: Résumé des forces d'arrachage en fonction du temps d'irradiation, en utilisant une force électrique.

En utilisant maintenant une force horizontale hydrodynamique, nous avons obtenus les profils de la figure 5.6.

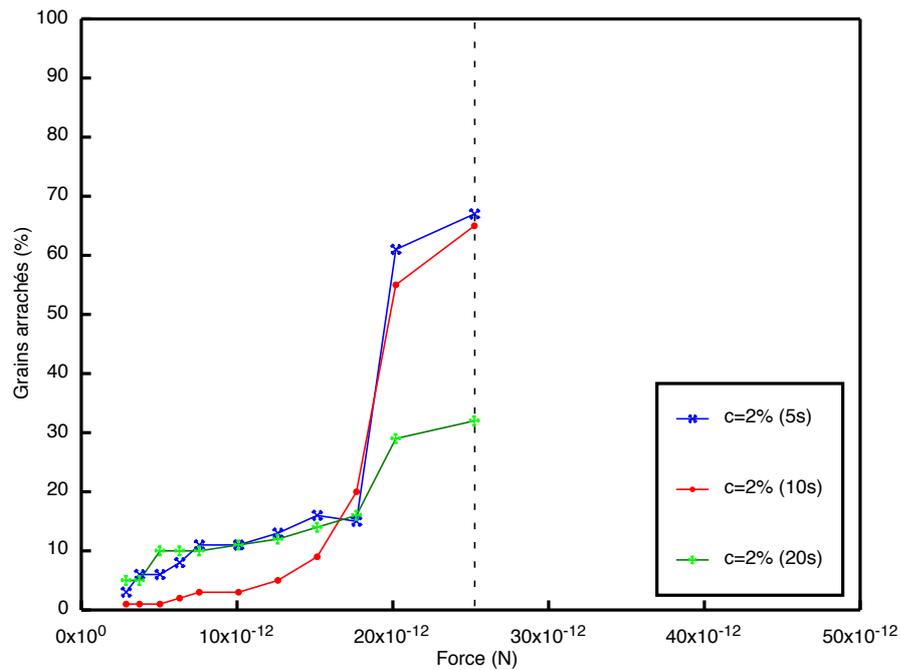


FIG. 5.6: Profil d'arrachage des grains en fonction du temps d'irradiation (entre parenthèses), avec une concentration de 2%, en appliquant une force horizontale hydrodynamique.

Encore une fois, nous observons, à la précision des mesures, que la variation du temps d'irradiation n'influe pas le collage des grains. Dans le tableau 5.4 se trouvent

résumées les mesures effectuées.

Temps d'irradiation	Force de décrochage horizontale		
	0%	50%	100%
5s	3 <i>picoN</i>	21 <i>picoN</i>	-
10s	3 <i>picoN</i>	21 <i>picoN</i>	-
20s	5 <i>picoN</i>	-	-

TAB. 5.4: Résumé des forces d'arrachage en fonction du temps d'irradiation (entre parenthèses), en utilisant un écoulement hydrodynamique.

Film pré-formé

Pour tester la formation du film polymère avant que les grains n'entrent en contact avec les surfaces, nous avons irradié un échantillon de concentration $c = 3\%$ pendant 10s, tout de suite après avoir introduit la solution, en phase isotrope alors que les grains se trouvent encore en suspension. L'échantillon est maintenu en phase isotrope, vu que l'avancement du front de transition de phase isotrope-nématique les entraînerait vers les parois. De manière à éviter qu'ils ne se déposent sur les plaques par l'action de leur poids, nous retournons continuellement la cellule, ceci pendant quelques heures, le temps que le film se forme. Après cela, nous avons laissé les grains se déposer en surface et nous avons refroidi l'échantillon en phase nématique. La force nématique permet de presser les grains contre la surface pour permettre, éventuellement, leur collage. Le profil obtenu est représenté dans la figure 5.7, superposé aux mesures obtenues à partir d'un échantillon similaire, mais irradié en phase nématique où les grains étaient déjà en contact avec la surface.

Il en ressort que nous n'avons pas, en ayant recours à cette variante, amélioré le collage : le profil de décrochage des grains enrobés de polymère est très semblable à celui qui a été obtenu sans formation de polymère.

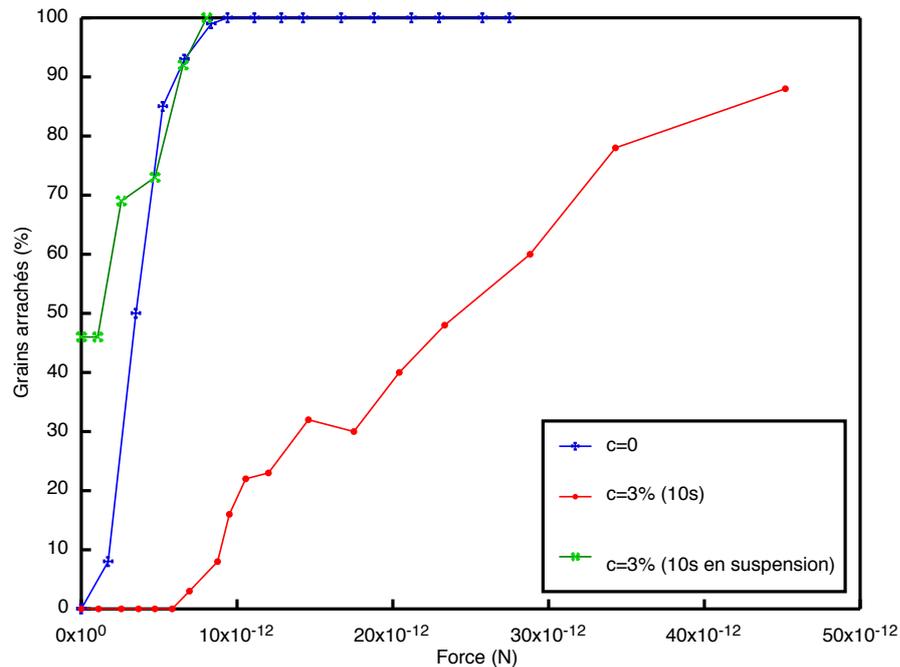


FIG. 5.7: Profils d'arrachage des grains lorsque le film polymère est synthétisé avant que les grains n'entrent en contact avec la surface.

5.4 Discussion

Après que nous ayons synthétisé le polymère, lorsque les grains sont déjà en contact avec les parois de l'échantillon, nous observons une nette augmentation de la force requise pour les décrocher. En d'autres termes, nous avons pu confirmer le rôle que le polymère joue dans le collage des grains en surface.

Dans la figure 5.8 nous avons résumé les trois valeurs de force verticale nécessaires à atteindre le seuil de décrochage, l'arrachage de 50% des grains et la totalité, lorsque le polymère a été synthétisé à partir de solutions de 0%, 1%, 2% et 3% de concentration.

La force minimale augmente avec la concentration, même si de manière assez discrète, exception faite à la valeur mesurée pour une concentration $c = 3\%$. Cette différence devient plus évidente encore lorsqu'il s'agit de décrocher 50% des grains –force moyenne, où il est nécessaire d'appliquer une force six fois plus importante aux grains collés avec un

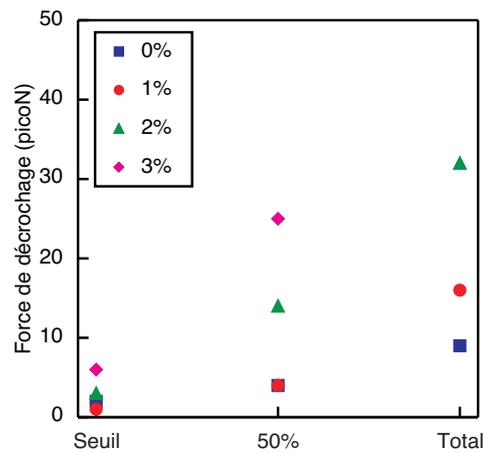


FIG. 5.8: Force de décrochage des grains avec une force verticale électrique en fonction de la concentration.

polymère formé à partir d'une solution de concentration $c = 3\%$, que pour $c = 1\%$. Cette tendance se confirme pour le décrochage de la totalité des grains, où il s'avère même que notre dispositif ne nous permet pas d'atteindre des forces suffisantes en ce qui concerne les films de concentration plus élevée. Pour obtenir des forces supérieures à 50 picoN , il est nécessaire d'appliquer des tensions qui mènent au claquage de l'échantillon, aux alentours de 90 V .

En variant maintenant le temps d'irradiation, toujours avec les grains en contact avec les parois, nous observons que les propriétés de collage ne varient pas (Fig. 5.9).

Si bien que nous avons amélioré le collage en irradiant l'échantillon pendant 20s au lieu de 10s , une irradiation de 40s va à l'encontre à cette tendance. Il faut noter ici que les erreurs expérimentales associées à, d'une part, l'obtention d'une solution à une concentration précise et d'autre part, aux mesures-mêmes des forces de décrochage, ont pu masquer une éventuelle dépendance de ce facteur vis-à-vis de ses propriétés de collage. Néanmoins, cette dépendance serait de toute façon moins évidente que par rapport à la concentration de la solution.

Ainsi, nous observons que le collage des grains en surface ne dépend pas de l'épaisseur

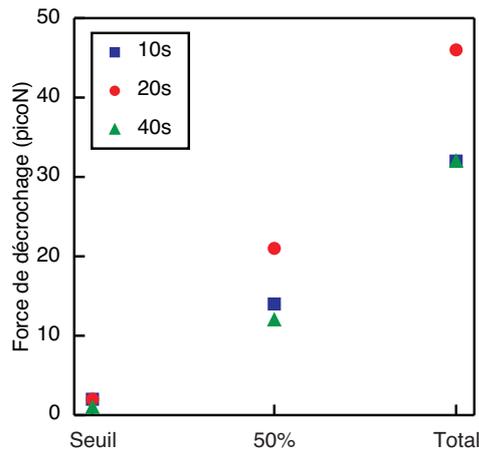


FIG. 5.9: Force de décrochage des grains avec une force verticale électrique en fonction du temps d'irradiation.

des films polymères continus, au contraire de ce qui aurait pu être supposé *a priori*. Prenons l'exemple des échantillons avec $c = 3\%$ et irradié pendant 10s –*échantillon A*– et celui avec $c = 2\%$ et irradié pendant 40s –*échantillon B*. Bien que les propriétés de collage observées pour l'*échantillon A* soient nettement supérieures (Confirmer les tables 5.2 et 5.3), son épaisseur est inférieure : 3,0nm contre 7,7nm pour l'*échantillon B*.

D'après le mécanisme que nous avons proposé et discuté en détail dans le chapitre 4, c'est la diffusion d'agrégats formés en volume qui est responsable de la formation des films continus en surface. Dans la figure 5.10, nous avons représenté schématiquement la formation du film au voisinage d'un grain déposé sur la paroi de l'échantillon.

Au voisinage de b , nous pouvons considérer, compte tenu de la présence du grain, que le système est équivalent à une cellule de très faible épaisseur. D'après le modèle simple que nous avons proposé pour la formation de film en surface, l'épaisseur de ces dernier dépendaient directement du volume de l'échantillon et donc, de son épaisseur. Nous nous attendons alors à l'inexistence de film à cet endroit, ou du moins, d'épaisseur parfaitement négligeable. Néanmoins, il est parfaitement possible qu'un agrégat formé en volume diffuse aléatoirement jusqu'à atteindre la surface en b . Mais la probabilité

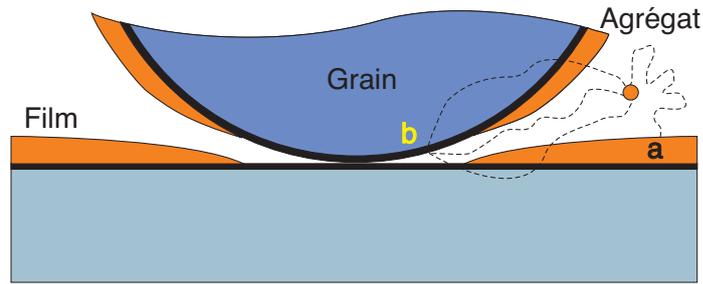


FIG. 5.10: Formation du film de surface au voisinage d'un grains déposé en surface.

qu'il atteigne la surface à cet endroit sans avoir rencontré auparavant la surface en un point a , par exemple, ou le grain lui-même reste très réduite. Nous nous attendons ainsi à ce que le polymère ne puisse pas former de film entre la surface de l'échantillon et les grains de silice et ainsi contribuer directement à son collage.

Parallèlement à ce mécanisme de formation des films de surface par diffusion d'agrégats en volume, nous avons aussi vu qu'un processus de croissance à partir d'un centre de nucléation en surface entraine aussi en compétition, donnant lieu à ce que nous avons dénommé par *plot*. Dans ce dernier cas, il est possible que ces plots, lors de leurs croissance, établissent une surface de contact s avec le grain (Fig. 5.11). L'interaction entre le grain et le plot au niveau de s est ainsi responsable du collage du grain en surface.

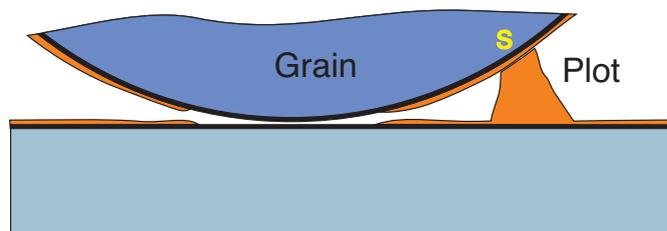


FIG. 5.11: Interaction entre un plot de surface et un grain.

Nous pouvons évaluer la nature de cette interaction à partir de la force de décrochage mesurée. S'il s'agissait d'une liaison covalente, sa force de rupture serait de l'ordre de 4 nN [39]. Or, nous avons mesuré des forces d'arrachage de l'ordre de 20 picoN. Ces valeurs sont bien trop faibles pour pouvoir briser une liaison covalente.

Supposons maintenant le cas où le collage entre la paroi de la cellule et le grain soit dû à une interaction de type Van der Waals. Au niveau de la surface s , nous pouvons considérer l'interaction entre n groupements fonctionnels de même nature séparés d'une distance D . En ne considérant que l'interaction entre premiers voisins, l'énergie d'interaction est donnée par

$$E_{VdW} = -\frac{C}{D^6}n \quad (5.1)$$

et la force, par

$$F_{VdW} = \frac{6C}{D^7}n \quad (5.2)$$

où C est la constante de Van der Waals.

Considérons une séparation entre le grain et le plot d'environ $D = 5 \text{ \AA}$ et avec une valeur typique de $C = 100 \cdot 10^{-79} \text{ J} \cdot \text{m}^{-6}$ [38]. D'après les mesures expérimentales, la force de rupture de cette liaison est de $F = 20 \text{ picoN}$ (force de décrochage). Nous pouvons déduire le nombre n de groupements fonctionnels en interaction :

$$F_{VdW} \approx 8 \cdot 10^{-12} n = 20 \cdot 10^{-12} \quad (5.3)$$

$$n \approx 3 \quad (5.4)$$

Néanmoins, cela ne signifie pas que seulement 3 groupements assurent la liaison entre le grain et la surface. Selon la théorie de GRIFFITH, en appliquant une contrainte, supérieure à une valeur critique, une fissure peut se propager à l'étendue d'un solide [40]. Dans notre cas, cette force critique est la force d'arrachage F et qui est représentée

par f_i dans le schéma de la figure 5.12. En appliquant cette force de façon continue sur le grain, nous brisons successivement les diverses liaisons jusqu'à, dans notre cas, séparer le grain de la surface. Chacune de ces liaisons est assurée par l'interaction de, approximativement, 3 groupements.

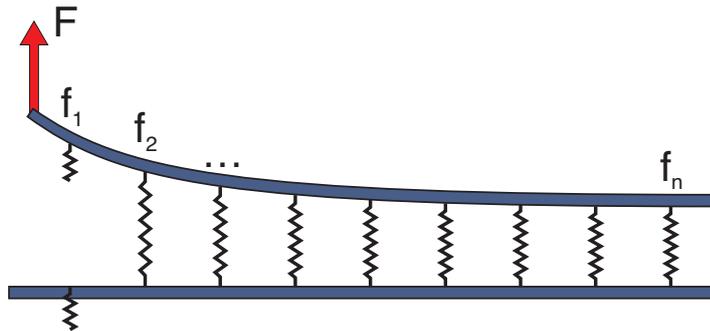


FIG. 5.12: Représentation schématique de la rupture successive des différents points d'accrochage entre le plot et le grain, quand celui-ci est soumis à une force F .

Pour essayer d'augmenter l'énergie d'interaction entre le grain et la surface, nous avons formé le film polymère avant que le grain n'entre en contact avec la surface. Cette approche permet d'éviter les contraintes schématisées dans la figure 5.10. Ainsi, quand le grain entre en contact avec la paroi de l'échantillon, les deux surfaces sont recouvertes par le film polymère. La surface de contact entre le grain et la surface est ainsi augmentée, n'étant plus réduite aux plots formés en surface. Dans la section 5.3.2, nous avons formé le film avant que les grains ne soient pressés contre les surfaces. Mais nous avons observé que ceci ne contribue pas à augmenter l'efficacité du collage. Nous observons même un comportement similaire à celui que nous avons obtenu lorsque aucun film n'a été déposé.

Ceci est surprenant, mais nous pouvons penser que lors de la croissance d'un plot en surface, les fonctions chimiques périphériques à la structure polymère se réorganisent de façon à minimiser l'énergie libre du système. Le réarrangement de ces fonctions dépend

de leur affinité, soit avec la paroi de l'échantillon (ou la surface du grain), soit avec le cristal liquide environnant. Quand le système est irradié, alors que les grains ne sont pas en contact avec la paroi, le polymère va recouvrir la totalité de la surface des grains (ainsi que celles de la cellule) en optimisant le mouillage avec le cristal liquide. Ainsi, quand un grain se dépose sur la surface, la couche de cristal liquide qui mouille les deux surfaces ne permet pas un rapprochement du grain au delà d'une certaine distance, pour laquelle l'interaction de Van der Waals est très atténuée. C'est d'ailleurs cette grande affinité du polymère avec le cristal liquide qui va permettre d'observer, dans un chapitre suivant (§6), un effet de mémorisation de l'ancrage du nématique.

5.5 Collage d'un collier

Nous avons synthétisé ce film polymère, en tant qu'agent de collage, dans le but de consolider un collier composé de grains silice que nous avons aligné le long d'une ligne de disinclinaison. Lorsque le système est chauffé au delà de la température de transition de phase, les propriétés élastiques du cristal liquident disparaissent et la cohésion des grains, assurée jusqu'à présent par la distorsion du champ nématique n'est plus disponible. Nous devons la remplacer pour éviter les grains se redispersent à nouveau en volume en ne laissant aucune trace du collier. Pour cela, nous avons utilisé le film polymère synthétisé *in-situ*.

Au long de ce chapitre, nous avons pu vérifier les propriétés de collage de ce type de film et en évaluer sa résistance à l'action mécanique d'une force externe. Lors de la transition de l'échantillon vers la phase isotrope, celle-ci commence à nucléer en différents points de l'espace. La frontière de séparation entre une zone isotrope et une zone encore en phase nématique est associée à une tension superficielle γ . Le polymère doit pouvoir résister à la force F appliquée sur les grains par le front de transition nématique-isotrope. Sinon les grains se décollent entre eux et le collier se désagrège.

Pour évaluer cette force, nous considérons l'avancement du front de transition perpendiculairement au collier (Fig. 5.13). Ceci est facilement obtenu en créant un gradient de température vertical, c'est-à-dire, en chauffant l'échantillon à partir d'une des parois.

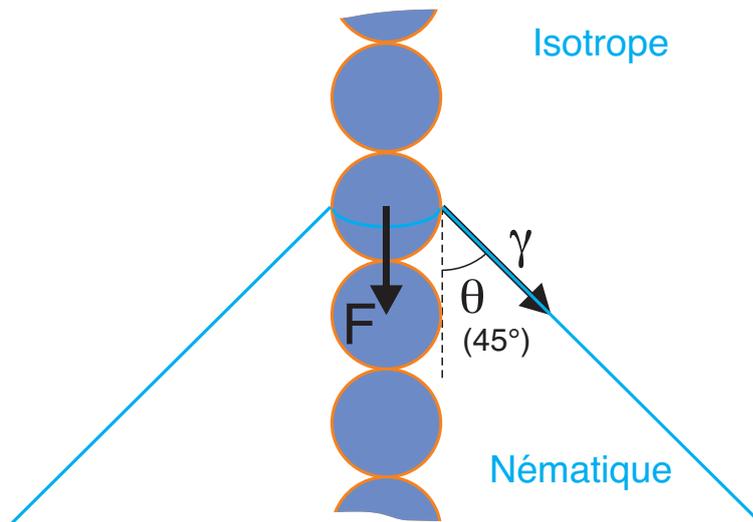


FIG. 5.13: Représentation schématique de la force F appliqué aux grains par le front de transition nématique-isotrope, qui possède une tension superficielle γ .

La force verticale F appliquée sur un grain de rayon R par le front de transition nématique-isotrope est donné par l'équation 5.5.

$$\begin{aligned} F &= \gamma \cdot 2\pi R \cdot \cos \theta \\ &= 50 \cdot 10^{-12} \text{ N} \end{aligned} \quad (5.5)$$

où $\gamma = 1,49 \cdot 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-2}$ [41], $R = 0,75 \text{ } \mu\text{m}$ et $\theta = 45^\circ$

Compte tenu de cette estimation, nous pouvons en conclure que, même en synthétisant le film polymère dans les conditions où le meilleur collage est observé – $c = 3\%$ et 10s d'irradiation – celui-ci ne peut pas résister aux forces appliquées par le front de transition

de phase. En effet, nous pouvons voir sur le graphique 5.4 que, pour une force appliquée de 50 *picoN*, la proportion de grains arrachés est d'environ 90%. De plus, il suffit de briser une liaison pour que le collier soit rompu.

5.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons abordé les propriétés de collage d'un film polymère synthétisé *in-situ* en testant sa résistance à l'application de forces externes, horizontales ou verticales.

Nous avons pu constater que l'efficacité du collage dépend de la nature des plots, de leur taille et densité, plutôt que du film continu, formé à partir d'une polymérisation en volume. Ceci permet d'expliquer que le collage dépende de la concentration en monomère, sans que le temps d'irradiation joue de rôle déterminant : au d'autres termes, il ne dépend pas de l'épaisseur du film continu.

Le collage serait plutôt dû à l'interaction entre le grain et la paroi, par le biais des plots qui se forment à partir d'un point de nucléation en surface, mécanisme, comme nous avons pu le voir précédemment, concurrent de la déposition des agrégats formés en volume. La valeur de forces de décrochage mesurées nous ont permis d'estimer leur nature physique. Il s'agit d'une interaction de Van der Waals entre le grain de silice et le plot formé en surface (ou entre un plot qui a nucléé sur la surface du grain, et la paroi). Dans le cas où cette interaction serait due à une liaison covalente, le collage résisterait à une force, approximativement, trois ordres de grandeur plus élevée.

Pour que les grains puissent être collés, il est nécessaire que leur distance à la surface soit inférieure à l'épaisseur du film polymère. Ceci n'était pas, *a priori*, acquis puisque l'apparition d'un défaut topologique associé à chaque grain [18] pourrait contribuer à les séparer (§3).

L'existence du polymère qui recouvre la surface des grains avant qu'ils n'entrent en

contact avec les parois de l'échantillon, elles aussi recouvertes par le film, ne contribue pas à un collage plus efficace. Nous avons même constaté que l'interaction avec la surface est semblable à celle lorsque le polymère n'a pas encore été formé. Le polymère déposé dans ces conditions possède alors les propriétés d'un surfactant qui empêche l'agglomération des grains.

Finalement, nous avons évalué la force à laquelle était soumis un collier lors de la transition de l'échantillon en phase isotrope. Il s'est avéré que la cohésion apportée par le film polymère est insuffisante. En effet, nous avons vu qu'en appliquant une force de cette intensité à des grains collés en surface, leur presque totalité était arrachée.

En conclusion, nous avons déposé *in-situ* une colle activée par une irradiation uv-visible, qui nous permet de fixer des objets de dimensions micrométriques. La cohésion qu'elle apporte n'est pas suffisante pour répondre à nos besoins mais néanmoins, nous pensons que l'optimisation de ce processus permettra, dans de futures études, d'aboutir à un film polymère plus résistant et compatible avec notre système. L'adoption d'un couple monomère-photoamorceur pour lequel la polymérisation de surface soit dominante semble être la voie à adopter étant donné que nous avons identifié ce phénomène comme étant le responsable des propriétés de collage observées.

Chapitre 6

Mémoire de surface

6.1 Introduction

Les films de surface que nous avons synthétisés, dans le but d'être utilisés comme agent de collage (§4 et §5), se sont avérés posséder aussi d'intéressantes propriétés d'ancrage des cristaux liquides. Le contrôle de l'orientation des molécules de cristaux liquides aux surfaces des substrats est en effet, et depuis longtemps, une question qui relève un important défi auquel s'intéresse la communauté scientifique. Aussi bien du point de vue de la recherche expérimentale comme de celui des applications technologiques dans le domaine des afficheurs, il est important d'avoir un contrôle fin de l'orientation du directeur aux surfaces, si possible à de grandes échelles. De nombreuses et différentes méthodes sont employées pour y parvenir [42]. Une des plus populaires consiste à déposer par *spin-coating* une couche de polymère qui, dans un deuxième temps, est orientée uniformément par brossage. Cette méthode est néanmoins reconnue comme ayant quelques problèmes inhérents, notamment lors du processus de brossage où l'obtention d'une surface parfaitement régulière et exempte de particules est difficile et où l'accumulation de charges électrostatiques peut endommager les couches inférieures de TFT. Il est donc urgent de mettre en place des procédés d'alignement où

il n'y a pas de contact avec le substrat, plus particulièrement, en évitant l'utilisation d'un brossage mécanique. Ceci peut être accompli en ayant recours à une source UV polarisée pour synthétiser des couches d'alignement à partir de polymères orientés [43]. Plus récemment, une nouvelle méthode basée sur la transcription d'alignement a été proposée [44]. Elle permet de reproduire la configuration d'une surface originale, sur un substrat recouvert d'un film polymère. En particulier, des variations continues de la direction d'ancrage peuvent ainsi être obtenues. De fait, cette méthode fait recours aux propriétés de mémoire de la surface, *i.e.*, à la possibilité de la part de la surface de garder une empreinte de l'orientation du nématique, sans aucun changement physique apparent.

Nous proposons que cette même méthode de transcription puisse être obtenue sans pour autant qu'un film de polymère ne soit pré-déposé sur les surfaces. Nous utilisons pour cela les films polymères synthétisés *in situ* (§4).

La mémoire de surface est un phénomène connu depuis longtemps. Elle a été observée pour la première fois par FRIEDEL sur une surface de verre, initialement isotrope et mise en contact avec un cristal liquide [3]. Plus récemment, CLARK l'a aussi observé sur une surface de polymère hydrophobe après entrée en contact avec des phases smectiques A ou G [45]. Ce mécanisme de mémoire de surface a été l'objet de nombreuses études. En particulier, des mesures de génération de second harmonique montrent que les molécules en contact avec la surface forment une couche régulière [46, 47]. Leur interprétation, que nous allons démontrer être erronée, propose que cette couche soit adsorbée de telle manière en surface que de brefs passages en isotrope sont permis, sans que l'orientation soit perdue [48]. Ce mécanisme est lié à un ancrage fort des molécules de cristal liquide en surface, avec des valeurs typiques de longueur d'extrapolation de l'ordre de $L_a < 50 \text{ nm}$, mesurées sur des surfaces de verre que l'auteur croit être nu [49]. Comme nous allons le voir dans le chapitre §6.3.2, c'est l'existence d'impuretés qui va être responsable de cet ancrage fort. Nous avons observé que l'ancrage azimutal des molécules de cristal liquide

sur une surface de verre est intrinsèquement très faible, sans pour autant avoir utilisé de traitement de surface supplémentaire, menant tout de même à l'existence d'un effet de mémoire de surface. Cette observation entre en claire contradiction avec les hypothèses d'adsorption de molécules nématogènes en surface et nous mène ainsi à questionner le mécanisme de mémoire d'ancrage considéré jusqu'à présent par la communauté scientifique.

6.2 Géométrie des échantillons

Pour mener l'étude du phénomène de mémoire de surface, deux types de cellules sont préparées, selon la procédure générale décrite dans le chapitre 2.1.

Les premières, que nous désignerons par cellules de *type A*, sont obtenues par l'assemblage de lames qui ont simplement été nettoyées par bombardement ionique (Nettoyage au plasma : §2.1.1), sans aucun autre traitement de surface additionnel. Elles sont séparées entre elles par des espaceurs qui assurent une épaisseur de la cellule $d = 25 \mu\text{m}$. Les molécules de cristal liquide, en contact avec la surface de verre nu, adoptent un ancrage planaire, sans pour autant qu'une direction préférentielle dans le plan des parois soit définie.

En ce qui concerne les cellules de *type B*, les lames ont été soumises à un rayage unidirectionnel (§2.1.2). Dans ce cas, en plus de l'ancrage planaire qui est induit par la nature des lames, sa topographie permet de définir l'orientation azimutale des molécules [9]. En disposant l'axe facile des deux plaques perpendiculairement l'un par rapport à l'autre, nous obtenons un échantillon qui possède une géométrie dite de *nématique torse*. Le directeur décrit ainsi, entre les deux plaques, une hélice positive ou négative (*i.e.*, une torsion de $\pm \frac{\pi}{2}$), deux états d'équilibre équivalents en termes d'énergie.

6.3 Mémoire d'orientation

Pour tester l'effet de mémoire, ou plus précisément, l'enregistrement de l'orientation azimutale du directeur, plusieurs tests ont été réalisés. Suite à l'idée qui est généralement acceptée et qui attribue l'effet de mémorisation de l'orientation à l'adsorption des molécules mêmes du cristal liquide en surface, nous allons commencer par n'utiliser que du 5CB pur, avec les deux types de cellules que nous avons préparé. Ensuite, nous allons dissoudre un monomère dans le cristal liquide en guise d'impureté et observer l'existence d'une mémoire de surface. Finalement, nous procéderons à la synthèse d'un film polymère de surface *in-situ* par la méthode développée dans le chapitre §4 de cette thèse et le caractériserons par rapport à ses propriétés de mémoire d'alignement.

6.3.1 Cristal liquide pur

Une cellule de *type A* est remplie par capillarité avec du 5CB pur à 99,9%, en phase isotrope. L'échantillon est refroidi en phase nématique, à 30°C. Après un régime intermédiaire de *coarsening* où les plages nématiques s'élargissent, le système se stabilise en une structure caractéristique dite *texture Schlieren* (Fig. 6.1a). Nous pouvons observer l'existence de nombreuses franges noires qui se croisent entre elles. Les points de croisement, dénommés noyaux, sont séparés entre eux par des distances de $d \approx 100 - 150 \mu\text{m}$. Nous pouvons interpréter l'apparition de ces noyaux à partir d'une ligne de disinclinaison qui, étant d'ordre ± 1 , est topologiquement instable (Fig. 6.2a) [4]. Ainsi, elle *s'échappe dans la troisième dimension* pour donner lieu à deux défauts ponctuels en surface, d'ordre ± 1 (Fig. 6.2b).

Etant donné que nous n'avons procédé à aucun traitement de surface qui puisse définir une direction préférentielle des molécules de 5CB sur les parois de l'échantillon, nous pouvons considérer que l'orientation initiale des molécules ancrées en surface est aléatoire. L'énergie élastique contenue dans la configuration d'équilibre, lors du processus

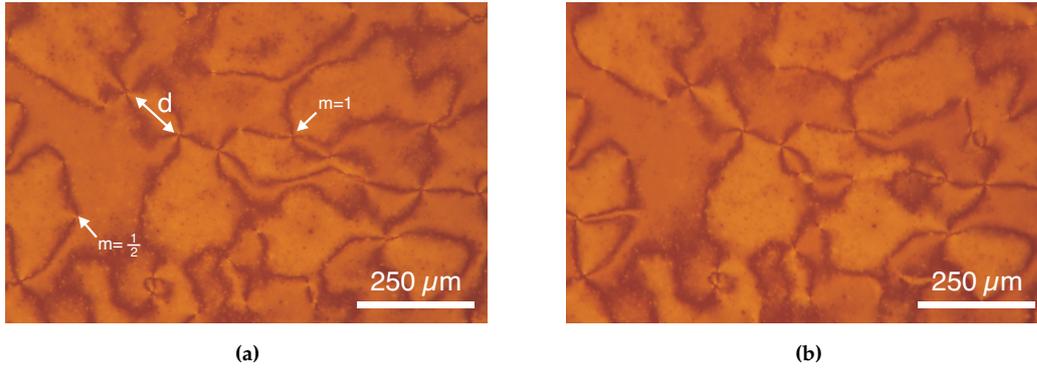


FIG. 6.1: Texture *Schlieren* d'une cellule de *type A*, remplie avec du 5CB. Nous pouvons observer les noyaux typiques de ce genre de texture, qui peuvent être d'ordre entière ($m = \pm 1$) ou semi-entière ($m = \pm \frac{1}{2}$), séparés par une distance d . Ce système s'est avéré posséder une mémoire d'ancrage, étant donné que la structure initiale (a) est retrouvée après que l'échantillon ait subi une brève incursion en phase isotrope (b).

de stabilisation du système, peut être évaluée à partir de l'équation de RAPINI-PAPOULAR (6.1) de l'énergie d'ancrage azimutale, pour une surface unitaire S [7].

$$W_a = \frac{1}{2}A \int \sin^2 \varphi \, dS = \frac{1}{4}A S \quad (6.1)$$

où la constante d'ancrage azimutale de RAPINI-PAPOULAR $A = \frac{K}{L}$ est donnée par la relation entre la constante élastique de FRANK K et la longueur d'extrapolation L . La structure se stabilise quand cette énergie se trouve être de l'ordre de l'énergie élastique du système. Pour estimer cette énergie, considérons la surface S autour d'un noyau d'ordre $m = \pm 1$, qui sont parmi les plus nombreux. Pour estimer l'énergie élastique, considérons les régions I et II (Fig. 6.2).

La région I est une demi-sphère autour d'un des points de disinclinaison, de rayon $\frac{D}{2}$, la moitié de l'épaisseur de l'échantillon. Dans cette région, nous pouvons rapprocher le champ du nématique à celui produit par une charge topologique d'ordre $m = 1$. En intégrant sur les deux demi-sphères, nous obtenons

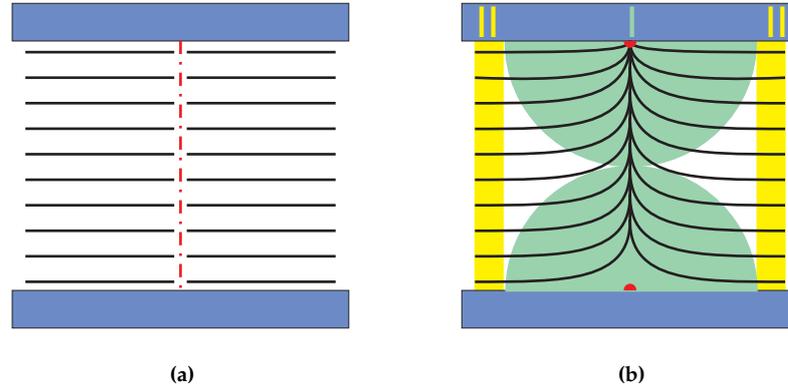


FIG. 6.2: Représentation schématique du champ du directeur au voisinage d'un défaut topologique d'ordre $m = \pm 1$. En (a) est représentée une ligne instable (en pointillé) qui va se transformer en deux défauts ponctuels en surface (b). Ce système possède une symétrie cylindrique autour de la ligne de disinclinaison (ou la droite qui rejoint les deux défauts ponctuels.)

$$\begin{aligned}
 W_{eI} &= \frac{1}{2}K \int \int \int (\nabla\varphi)^2 dV & (6.2) \\
 &= \frac{1}{2}K \int_0^{\frac{D}{2}} \frac{1}{r^2} 4\pi r^2 dr \\
 &\approx \pi KD
 \end{aligned}$$

où φ est l'angle entre le directeur \mathbf{n} et un axe donné. La région II correspond à la couronne cylindrique autour des demi-sphères et qui couvre la surface moyenne $S = \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2$ entre deux défauts. L'énergie élastique dans cette deuxième région est donnée par

$$\begin{aligned}
 W_{eII} &= \frac{1}{2}K \int \int \int (\nabla\varphi)^2 dV & (6.3) \\
 &= \frac{1}{2}K \int_{\frac{D}{2}}^{\frac{d}{2}} \frac{1}{r^2} 2\pi D r dr \\
 &\approx \pi KD \ln\left(\frac{d}{D}\right)
 \end{aligned}$$

L'énergie élastique totale est la somme de deux précédentes $W_e = W_{eI} + W_{eII}$. Quand l'état d'équilibre est atteint, $W_a = W_e$ et nous obtenons

$$L_A = \frac{K}{A} = \frac{d^2}{4D \left(1 + \ln\left(\frac{d}{D}\right)\right)} \quad (6.4)$$

Nous obtenons ainsi $L_A \approx 40 \mu m$, une valeur supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celle qui est généralement rapportée dans la littérature ($L < 50 nm$) [49]. Ceci correspond à une force d'ancrage nettement inférieure. Malgré cela, nous avons observé que ce type d'échantillon donne tout de même lieu à une mémoire d'ancrage. En effet, après avoir maintenu l'échantillon en phase nématique pendant 30 minutes, les propriétés d'ancrage de la surface changent et en particulier, la direction du directeur est enregistrée en surface. Ceci est facilement mis en évidence en chauffant l'échantillon en phase isotrope, à $50^\circ C$ et en le maintenant à cette température pendant 5 minutes. C'est ce que nous appelons une incursion *brève* en phase isotrope. A ce moment, tout ordre d'orientation des molécules est détruit. Lorsque nous passons de nouveau en phase nématique, et après le régime de *coarsening*, l'échantillon retrouve une structure très proche de celle qu'il avait auparavant et où la grande majorité des noyaux sont reconstitués (Fig 6.1b). Ce comportement est typique d'un phénomène de mémoire de l'orientation des molécules en surface.

Nous pouvons suspecter que ce phénomène de mémorisation de la direction des molécules soit accompagné d'une augmentation de l'énergie d'ancrage (diminution de la longueur d'extrapolation) suffisante de manière à éviter que, lors du stage de *coarsening*, le directeur ne s'oriente aléatoirement. Cette augmentation de la force d'ancrage est néanmoins limitée, comme nous allons pouvoir le démontrer en utilisant des cellules nématiques torsées.

Après avoir introduit le cristal liquide en phase isotrope dans une cellule de *type B*, l'échantillon est refroidi à $30^\circ C$. Lors du régime transitoire (*coarsening*), la phase

nématique commence à nucléer progressivement en de nombreux points de l'espace. Elle adopte à ces endroits une configuration hélicoïdale indépendante de celle des autres domaines où, comme nous l'avons déjà dit précédemment, le directeur peut effectuer une rotation de $\frac{\pi}{2}$ soit à droite, soit à gauche. Quand un domaine "gauche" et un domaine "droit" se rencontrent, la direction du nématique est conflictuelle le long de la frontière et une ligne de disinclinaison se forme en volume (Fig. 6.3a). Le couple appliqué aux molécules en contact avec le substrat est compensé par l'ancrage azimuthal des molécules et parce que la force d'ancrage n'est pas infinie, le directeur est légèrement dévié de la direction imposée par le traitement de surface d'un angle $\pm\epsilon$. La ligne de disinclinaison est rejetée en dehors de l'échantillon et le défaut devient ainsi virtuel (Fig 6.3b).

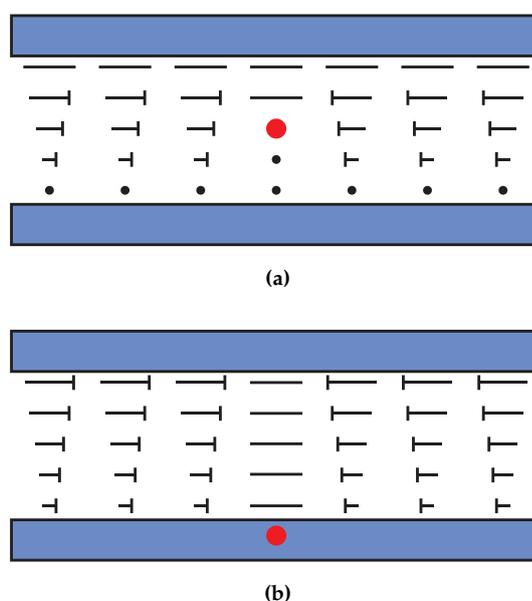


FIG. 6.3: Représentation schématique d'une cellule nématique torse. Dans le cas d'un ancrage fort (a), la ligne de disinclinaison, perpendiculaire au plan de l'image (point rouge) apparaît au milieu de l'échantillon. Dans le cas d'un ancrage faible (b), la direction des molécules est légèrement déviée par rapport à la direction imposée par le traitement de surface et le défaut est rejeté en dehors de l'échantillon : il devient virtuel.

En plaçant l'échantillon sous polariseurs, nous observons que ces deux types de domaines possèdent une teinte différente (Fig. 6.4a). La mesure des angles d'extinction

de la lumière dans chacune de ces zones nous permet de déterminer l'angle de déviation ϵ (§2.8). A partir de celui-ci, nous pouvons évaluer l'ancrage des molécules de cristal liquide en contact avec ce genre de parois, en déduisant la longueur d'extrapolation L_B .

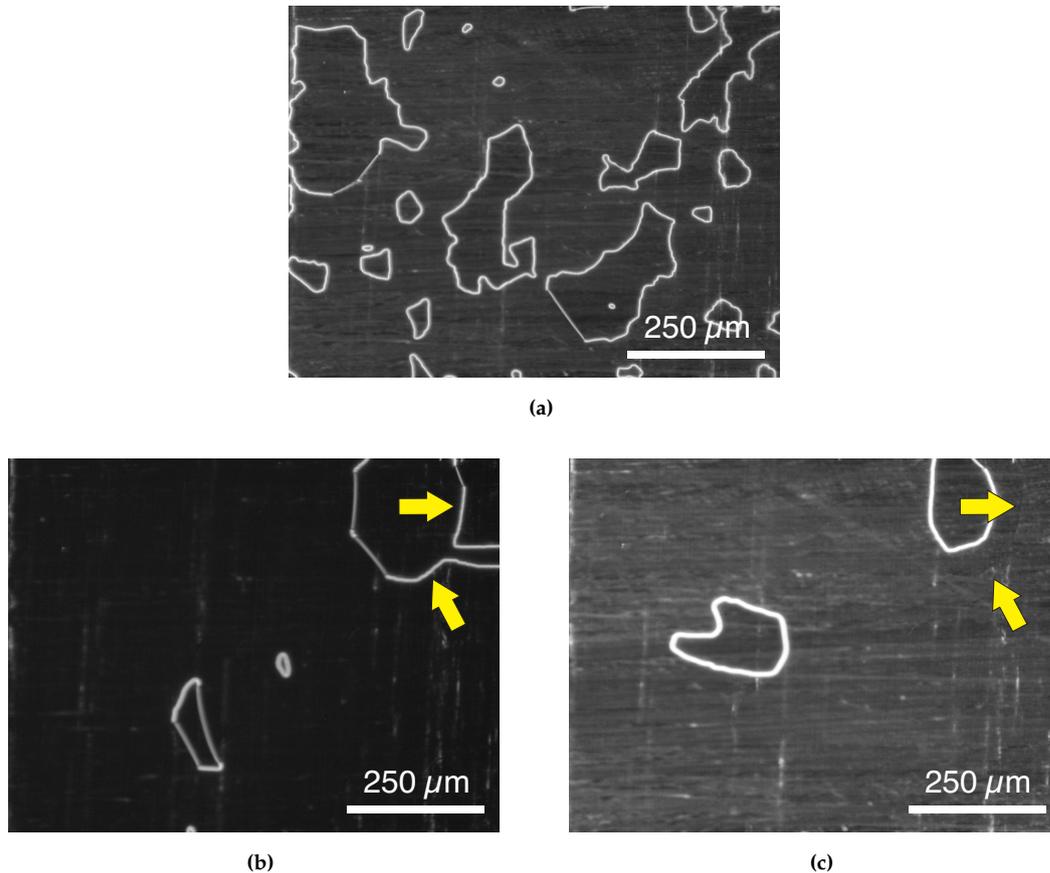


FIG. 6.4: Cellule nématique torse (*type B*), remplie de 5CB pur à 99,9%. Nous pouvons observer en (a) les deux types de domaines, séparés par une ligne de défaut virtuelle. Après avoir subi une incursion *brève* en phase isotrope, le système perd toute trace de la configuration initiale, (b). Cependant, si nous maintenons l'échantillon en phase nématique pendant 9 heures, nous donnons aux impuretés existantes en très faible quantité, le temps de diffuser jusqu'aux parois, contribuant à la mémorisation de l'orientation du directeur. Après une nouvelle incursion en phase isotrope, nous observons l'existence d'une mémoire d'ancrage très ténue, où les flèches en (c) montrent la trace de la ligne de défaut de la configuration précédente.

L'angle de torsion φ du directeur entre les deux parois de la cellule s'exprime en fonction de l'angle de déviation ϵ

$$\varphi = \frac{\pi}{2} - 2\epsilon \quad (6.5)$$

A l'équilibre, le couple de torsion en volume Γ_V est égal au couple de réponse de la surface Γ_S . Nous pouvons calculer Γ_V à partir de l'énergie élastique en volume (Eq. 6.6).

$$\begin{aligned} \Gamma_V &= \frac{\partial}{\partial \dot{\varphi}} (f_V) \\ &= \frac{\partial}{\partial \dot{\varphi}} \left(\frac{1}{2} K \dot{\varphi}^2 \right) \end{aligned} \quad (6.6)$$

où $\dot{\varphi} = \frac{\partial \varphi}{\partial z}$. En considérant que la torsion est uniforme, nous obtenons

$$\Gamma_V = \frac{K}{D} \left(\frac{\pi}{2} - 2\epsilon \right) \quad (6.7)$$

Pour calculer Γ_S (Eq. 6.8), considérons le terme de RAPINI-PAPOULAR pour l'énergie d'ancrage azimutale.

$$\begin{aligned} \Gamma_S &= \frac{\partial}{\partial \epsilon} (f_S) \\ &= \frac{\partial}{\partial \epsilon} \left(\frac{1}{2} \frac{K}{L} \sin^2 \epsilon \right) \\ &= \frac{K}{L} \sin 2\epsilon \end{aligned} \quad (6.8)$$

A partir de (6.6) et (6.8), nous obtenons l'expression pour la longueur d'extrapolation¹ (Eq. 6.9).

$$L = \frac{D \sin 2\epsilon}{\pi - 4\epsilon} \quad (6.9)$$

¹Les angles s'expriment en radians.

Nous avons mesuré pour cet échantillon un angle de déviation $\epsilon_i = 1,2^\circ$ (Tab.6.1). Ainsi, à partir de l'équation (6.9), nous pouvons estimer une longueur d'extrapolation de $L_B = 340 \text{ nm}$, qui correspond à l'ancrage dû aux rayures sur le verre.

Notons que, d'après le modèle de BERREMAN [9], cette longueur d'extrapolation s'exprime en fonction du vecteur d'onde q des rayures et de leur amplitude b_q suivant :

$$L^{-1} = \frac{1}{2} \sum b_q^2 q^3 \quad (6.10)$$

Si nous considérons que les rayures les plus efficaces sont les plus fines, à cause du terme q^3 , et en prenant leur longueur d'onde $\Lambda \approx 50 \text{ nm}$, nous estimons l'amplitude de ces rayures à $b_q \approx 3 \text{ nm}$. Ce résultat est tout à fait plausible (§2.1.2).

Après avoir maintenu l'échantillon pendant 30 minutes en phase nématique, nous procédons à une incursion *brève* en phase isotrope. De nouveau en phase nématique, nous observons la formation d'autres domaines indépendant des premiers (Fig. 6.4b) sans traces du réseau de défauts antérieur, sans enregistrement des angles de déviation des domaines initiaux. En d'autres termes, nous n'observons pas d'effet de mémoire de surface, contrairement aux observations menées sur les échantillons précédents. Ceci indique que l'ancrage azimutal des molécules qui est mémorisé sur les parois de l'échantillon qui, rappelons-le, consiste en du verre nu, est dominé par l'ancrage dû aux rayures.

Ainsi, nous pouvons estimer que la longueur d'extrapolation de l'axe facile qui est mémorisé en surface est inférieure à $L_A = 40 \mu\text{m}$, comme nous l'avons vu précédemment avec les échantillons de *type A*, mais supérieure à celle des rayures L_B en, au moins, un ordre de grandeur :

$$3 \mu\text{m} < L < 40 \mu\text{m} \quad (6.11)$$

Ce résultat entre en contradiction avec ce qui est généralement considéré qui, rappelons-le, pointent vers des valeurs de $L < 50 \text{ nm}$. De plus, nous avons observé ce

même phénomène de mémoire d'orientation lorsque l'ancrage des molécules est de telle sorte faible qu'il n'est pas compatible avec l'adsorption en surface des molécules de cristal liquide elles-mêmes. Remarquons aussi que l'adsorption des molécules en contact permanent avec la surface devrait être un processus beaucoup trop rapide pour être consistant avec les temps de glissement caractéristiques, de l'ordre de plusieurs heures [50]. Nous proposons alors que les modifications des propriétés d'ancrage, et les effets de mémoire d'orientation inhérents, sont essentiellement dus à l'adsorption d'impuretés présentes dans le nématique. Les temps d'enregistrement sont alors une fonction du temps de diffusion des impuretés dans la cellule. Dans le cas d'un cristal liquide nématique très pur (ici, nous utilisons du 5CB avec 99,9% de pureté), ce processus est long parce que les impuretés doivent diffuser à travers tout l'échantillon et limité à cause de leur très faible concentration. Cette idée se renforce si nous maintenons cet échantillon en phase nématique pendant une période de temps plus élevée, 9 heures. Nous permettons que les impuretés diffusent jusqu'aux surfaces et y soient adsorbées. Après une brève incursion en phase isotrope, nous pouvons observer une mémoire de l'ancrage des molécules, même si très ténue (Fig. 6.4c).

Pour confirmer cette hypothèse, nous allons introduire une quantité déterminée d'impuretés dans notre système et voir quelle contribution elles apportent au phénomène de mémoire d'orientation.

6.3.2 Monomère dissout dans le cristal liquide

Nous commençons par dissoudre un monomère, celui qui a déjà été utilisé lors de la synthèse des films de surface *-Sartomer-*, dans le 5CB avec une concentration de 2%. Nous mesurons l'angle de déviation ϵ aux surfaces d'une cellule nématique torse, de *type B* (Fig. 6.5a). Cet angle $\epsilon_i = 3,3^\circ$ est supérieur à celui que nous avons mesuré sur les cellules avec du 5CB pur, $\epsilon_i = 1,2^\circ$. En effet, lors de l'utilisation du 5CB pur, l'ancrage azimutal des molécules était assuré uniquement par les rayures précédemment

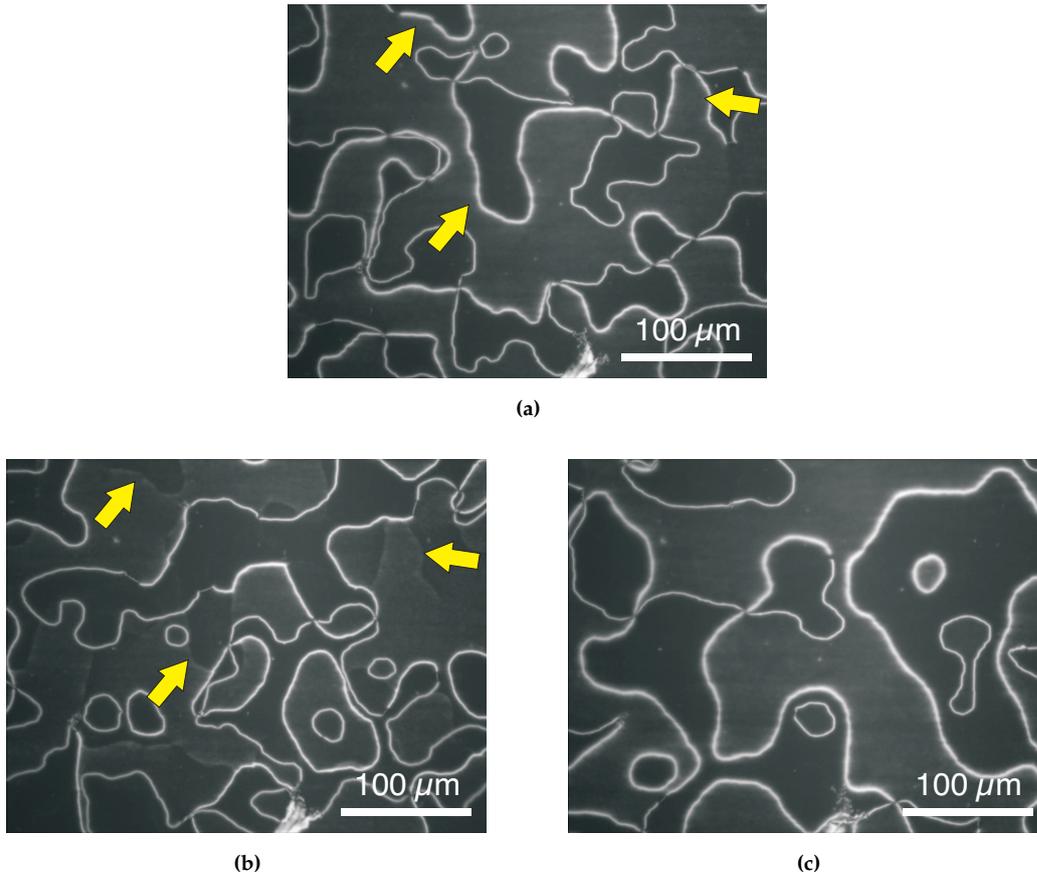


FIG. 6.5: Cellule nématique torse (*type B*), remplie de 5CB dans lequel est dissout un monomère, avec une concentration de 2%. (a), montre le réseau initial de défauts de surface. Après une brève incursion en phase isotrope, nous pouvons observer l'existence d'une trace de la configuration initiale, (b). Les flèches permettent de repérer le réseau enregistré. Après une nouvelle incursion en phase isotrope, maintenant plus prolongée, la mémoire de surface est effacée, (c).

effectuées sur le verre [9]. Mais lorsque des impuretés se déposent en surface, elles vont atténuer le relief des lames. Ainsi, l'amplitude des rayures b_q diminue et, d'après le modèle de BERREMAN (6.10), la longueur d'extrapolation L augmente : diminution de la force d'ancrage azimutale. Cet angle de déviation ϵ_i provient de la somme d'une réponse élastique à la torsion ϵ_{el} (Eq. 6.9) et d'un angle de glissement ϵ_{gl} , qui correspond à un changement de direction de l'axe facile (Fig. 6.6). L'effet de mémoire de l'orientation est ainsi un enregistrement de cette nouvelle direction, menée par l'action des impuretés existant dans le système.

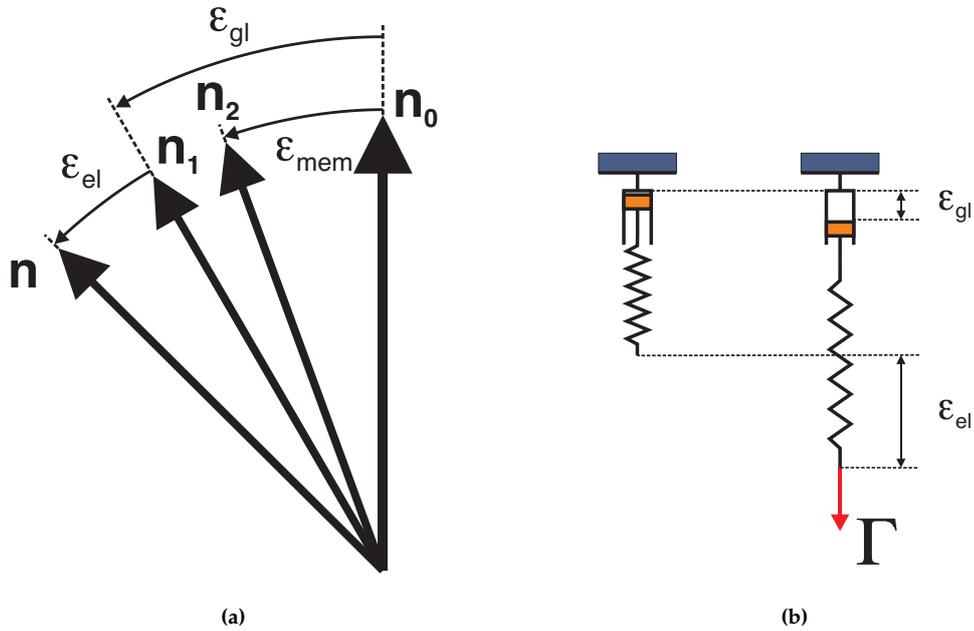


FIG. 6.6: (a) Ce schéma représente la direction initiale de frottement des lames n_0 . En appliquant un couple en volume, celles-ci sont déviées de leur position initiale vers n . En plus de la contribution élastique ϵ_{el} , il existe aussi un glissement de l'axe facile d'un angle ϵ_{gl} , qui désormais est dirigé selon n_1 . Néanmoins, l'angle de la direction enregistrée ϵ_{mem} est légèrement inférieur à l'angle du nouvel axe facile. (b) Analogie mécanique, avec le couple représenté par une force Γ verticale, appliquée à un système où le glissement de l'axe facile correspond à l'extension d'un piston et la composante élastique, à un ressort.

$$\epsilon_i = \epsilon_{el} + \epsilon_{gl} \quad (6.12)$$

Après avoir maintenu l'échantillon en phase nématique pendant 30 minutes, nous avons procédé à une incursion *brève* en phase isotrope. En refroidissant de nouveau l'échantillon en phase nématique, nous observons l'existence d'une mémoire de surface (Fig. 6.5b), où un angle de déviation ϵ_{mem1} persiste au sein des domaines initiaux. En toute rigueur, l'angle mémorisé ϵ_{mem1} est inférieur à l'axe facile étant donné qu'il l'attraction des molécules vers la direction de frottement initiale.

$$\epsilon_{mem1} < \epsilon_{gl} \quad (6.13)$$

Ainsi,

$$\epsilon_{el} < \epsilon_i - \epsilon_{mem1} \quad (6.14)$$

Ceci nous permet, à partir de l'équation 6.9, d'évaluer la longueur de d'extrapolation de la surface recouverte de monomère à $L_{mono} < 420 \text{ nm}$. La présence du monomère a contribué au changement des propriétés d'ancrage de la surface et à l'amélioration de la mémoire de l'orientation initiale.

Si nous procédons maintenant à une incursion en phase isotrope *prolongée*, c'est à dire à une température plus élevée – 70°C et pendant plus de temps – 30 minutes, nous remarquons que la mémoire d'orientation est complètement détruite et le système ne garde aucune trace de la conformation initiale du système (Fig. 6.5c).

Ces observations sont clairement compatibles avec un phénomène d'absorption des monomères en surface. Néanmoins, étant donné que leur interaction avec la surface, de type Van der Waals (§4), est faible, un processus de désorption est relativement facile. C'est pourquoi cette mémoire d'orientation est perdue après avoir soumis l'échantillon à une incursion en phase isotrope prolongée.

De noter que l'interaction entre les monomères et le cristal liquide doit être anisotrope et réversible, de manière à pouvoir rétablir l'orientation après le processus d'enregistrement.

Dans le chapitre 4, nous avons vu que la synthèse d'un film polymère *in-situ* passe par la formation d'agrégats en volume qui peuvent se fixer en surface si leur diamètre est supérieure à une valeur critique, évaluée à l'équivalent de 4 monomères. Ces agrégats vont jouer le rôle d'impuretés, capables d'enregistrer l'orientation des molécules de cristal liquide, à la seule différence que, ayant une taille supérieure à celle des monomère, leur interaction avec la surface va être plus forte.

6.3.3 Formation d'un film polymère

Maintenant, en plus du monomère ($c = 2\%$), nous avons dissout dans le 5CB un photoamorceur (*Irgacure*) qui permet, après que l'échantillon ait été irradié convenablement (temps d'irradiation de 20 s), de former un film en surface (§4). En maintenant l'échantillon pendant 30 minutes en phase nématique après l'irradiation (Fig. 6.7a), nous effectuons une incursion *brève* en phase isotrope. En revenant à la phase nématique, nous observons de nouveau l'existence d'un effet de mémorisation de l'orientation du directeur (Fig. 6.7b), renforcé par rapport à celui obtenu en n'utilisant que le monomère. En effet, nous avons mesuré un angle plus proche de la déviation initiale, c'est-à-dire $\epsilon_{mem1} = 3,0^\circ$. De plus, en soumettant l'échantillon à une incursion *prolongée* en phase isotrope, nous n'effaçons pas la mémoire de surface (Fig. 6.7c). Bien qu'elle soit atténuée, nous avons mesuré un angle de $\epsilon_{mem2} = 1,7^\circ$

Cet effet mémoire renforcé avec l'utilisation des polymères est parfaitement consistant avec de plus intenses interactions avec la surface, par rapport au cas des monomères, où les phénomènes de désorption sont plus difficiles. Seulement des changements de conformation du polymère peuvent modifier leur anisotropie et, conséquemment, effacer la mémoire d'orientation. Manifestement, ce processus n'est pas aussi efficace que le mécanisme de désorption-adsorption. En comparant ϵ_{ini} avec ϵ_{mem1} , nous pouvons évaluer la longueur d'extrapolation du cristal liquide en contact avec le polymère de surface à $L_{poly} < 100 \text{ nm}$, valeur supérieure au cas du monomère. Ce résultat est consistant avec le fait que le film polymère puisse supporter des couples plus élevés que de simples monomères adsorbés. Cet ancrage est comparable à celui mesuré sur des surfaces dures, comme par exemple, le SiO [51].

Les valeurs des déviations angulaires ϵ mesurées sur chacun des échantillons sont regroupées dans le tableau 6.1.

Nous pouvons en conclure que l'existence de monomère suffit à changer les conditions d'ancrage en surface, avec l'augmentation de l'angle de déviation ϵ_i . L'utilisation de

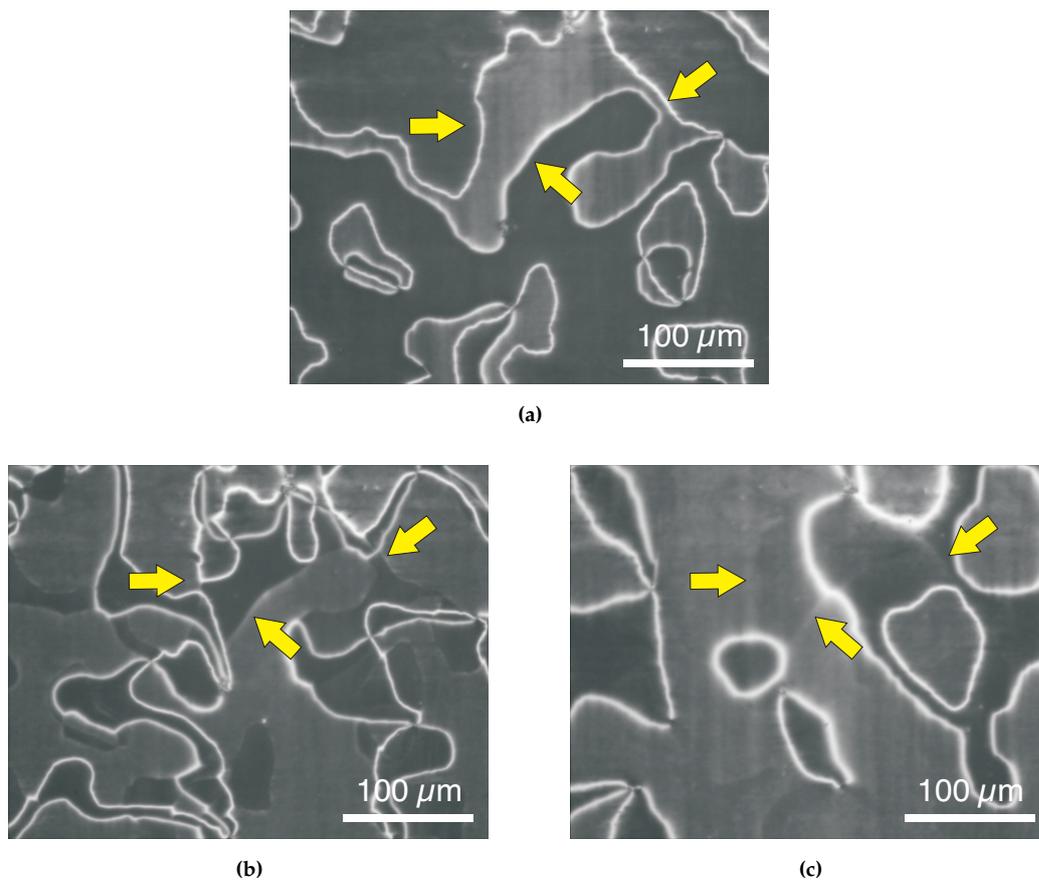


FIG. 6.7: Cellule nématique torse (*type B*), remplie de 5CB dans lequel est dissout un monomère, avec une concentration de 2%. L'irradiation de cet échantillon a permis la formation d'un film polymère en surface, selon le processus abordé dans le chapitre 4. (a), montre le réseau initial de défauts de surface. Après une brève incursion en phase isotrope, nous pouvons observer l'existence d'une trace de la configuration initiale, (b), plus prononcée que lors de la simple utilisation de monomère. Après une nouvelle incursion en phase isotrope, maintenant plus prolongée, la mémoire de surface persiste, (c), bien que plus ténue, suite à des changements de conformation du polymère.

	ϵ_i	ϵ_{mem_1}	ϵ_{mem_2}
5CB pur	$1,2^\circ$	0°	0°
Avec monomère	$3,3^\circ$	$1,8^\circ$	0°
Avec monomère + irradiation	$3,4^\circ$	$3,0^\circ$	$1,7^\circ$

TAB. 6.1: Mesure des angles de déviation angulaire. ϵ_i est mesuré avant toute incursion en phase isotrope et nous permet d'évaluer l'ancrage azimutal du cristal liquide en surface. ϵ_{mem_1} , mesuré après une incursion *brève* en phase isotrope, nous permet de quantifier l'effet de mémoire de surface. ϵ_{mem_2} est mesuré après une incursion *prolongée* en phase isotrope.

cristal liquide pur ne permet pas de mémoriser l'orientation du directeur : $\epsilon_{mem_1} = 0$. Ce phénomène est observé avec l'utilisation de monomère dissout dans le cristal liquide, et de manière plus accentuée avec le polymère où la valeur ϵ_{mem_1} est supérieure. De plus, le polymère permet de garder une mémoire d'orientation après une incursion prolongée en phase isotrope : $\epsilon_{mem_2} \neq 0$.

6.3.4 Mémoire de surface

Finalement, nous avons voulu confirmer que ce phénomène de mémoire d'ancrage provient de l'enregistrement de l'orientation des molécules au niveau de la surface de l'échantillon et n'est pas, en quelque sorte, un phénomène en volume. Pour cela, un film polymère de surface a été synthétisé au sein d'une cellule de *type B* de façon parfaitement similaire à §6.3.3. Cet échantillon, susceptible de mémoriser l'orientation des molécules de cristal liquide en contact avec les parois, a ensuite été descellé et chacune de ses lames rincée avec un jet d'éthanol pour retirer toute trace de cristal liquide. Comme nous l'avons déjà vu précédemment, lors de la caractérisation topographique par AFM (§4.4), le jet d'éthanol n'altère pas sensiblement le film polymère.

Chacune des lames provenant de l'échantillon original est identifiée –*supérieure* et *inférieure*– et assemblée avec une contre-lame *vierge*. Cette dernière consiste en une lame de verre ayant subi un traitement de surface qui permet un ancrage homéotrope des molécules de cristal liquide (§2.1.2). L'utilisation de ce type d'alignement a pour but de ne pas imposer de composante azimutale à l'orientation des molécules sur les échantillons.

En remplissant les cellules avec du *5CB*, nous pouvons observer aisément s'il existe une mémoire d'ancrage issue de l'échantillon original.

Dans la figure 6.8a, nous pouvons voir le réseau de défauts de surface original, délimitant les deux types de zones où la direction du directeur en surface est, comme nous l'avons déjà vu précédemment, déviée d'un angle ϵ positif ou négatif, selon que

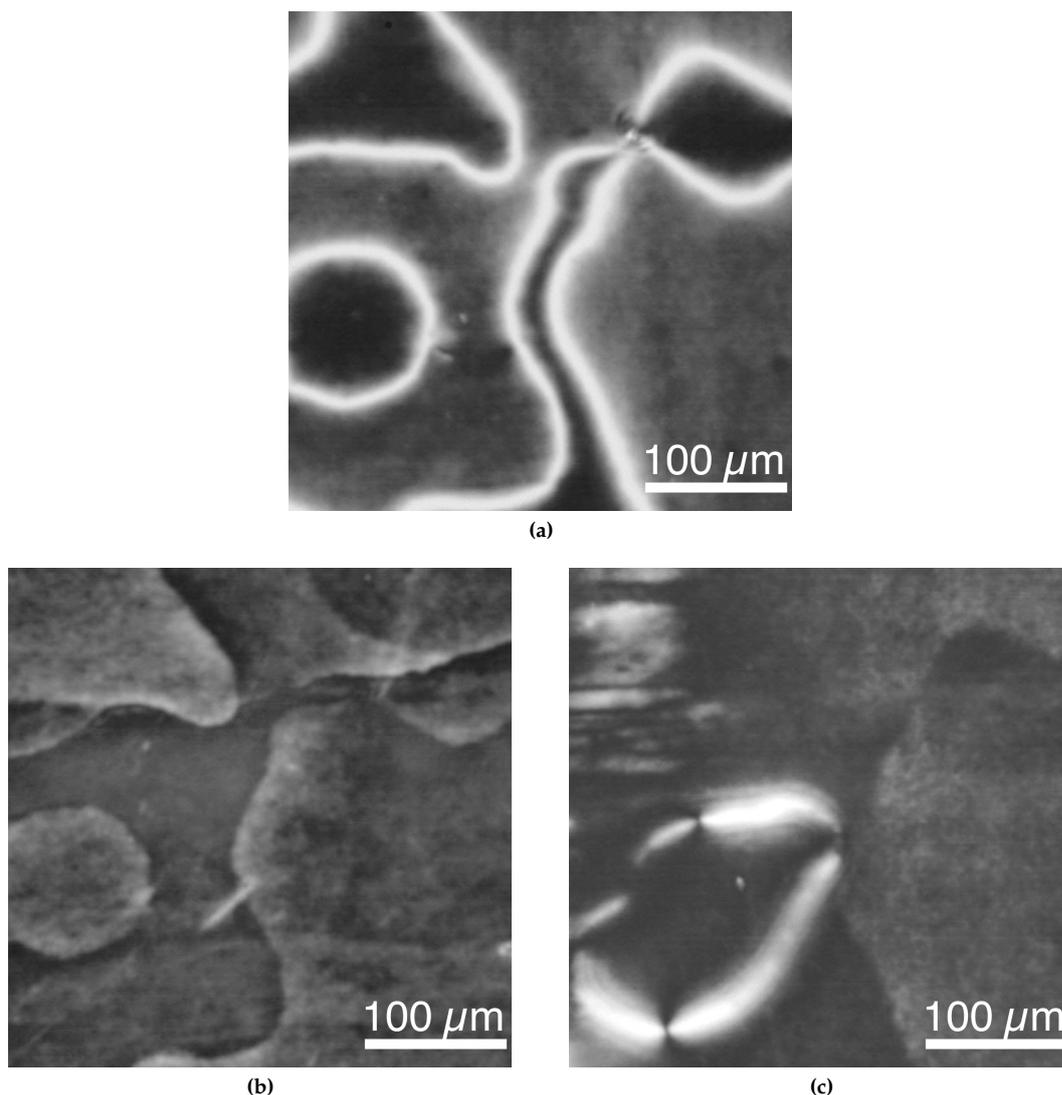


FIG. 6.8: (a) Echantillon original avec le réseau initial de lignes de défaut en surface. En assemblant chacune des lames issues de la cellule initiale avec une autre lame vierge, nous pouvons retrouver enregistrée la structure initiale. (b) Echantillon obtenu à partir de la lame supérieure, où nous pouvons retrouver reconstituée une partie du réseau initial. (c) Echantillon obtenu à partir de la lame inférieure, où ce qui manque de la structure initiale a été enregistré. Nous pouvons aussi apercevoir l'apparition d'un nouveau défaut de surface, formé de manière aléatoire.

l'hélice soit droite ou gauche. L'aspect de l'échantillon provenant de l'assemblage de la lame *supérieure* est représenté dans la figure 6.8b où nous pouvons distinguer très clairement l'existence d'une mémoire de l'alignement original des molécules de cristal liquide. Néanmoins, il est intéressant de noter que la trace du réseau de défauts antérieur

n'apparaît pas dans son intégralité, où quelques lignes existant dans l'échantillon original ne sont pas reproduites. Mais si nous regardons maintenant l'échantillon préparé avec la lame *inférieure*, nous retrouvons les lignes manquantes (Fig. 6.8c). La superposition des deux derniers échantillons permet de reconstituer la texture initiale.

6.4 Conclusion

Les films de surface que nous avons synthétisé *in-situ*, suivant une méthode de préparation abordée précédemment, se sont trouvés posséder d'intéressantes propriétés d'enregistrement de la direction des molécules de cristal liquide en contact avec les parois lors de leur formation. De fait, ces films possèdent une anisotropie de conformation suffisamment résistante pour pouvoir subir de successives incursions en phase isotrope où tout ordre orientationnel du cristal liquide est détruit. Nous pouvons trouver une intéressante application pour ce genre de films dans la réplique de structures d'alignement complexes, comportant, par exemple, des multi-domaines ou des variations progressives de l'axe facile. La lame original pouvant être structurée avec des méthodes plus complexes, comme la gravure par AFM et reproduite successivement sur des substrats vierges *via* le dépôt d'une couche de polymère orienté.

Cette thèse n'a abordé que la mise en œuvre de ce concept original. Il est bien entendu qu'une optimisation du processus peut être entreprise de manière à améliorer l'interaction du film polymère avec le substrat et avec le cristal liquide, en passant par un choix plus judicieux du monomère et du photoamorceur.

La discussion menée à terme lors de cette étude nous a permis d'élucider quelques questions récurrentes concernant la nature même du phénomène de mémoire de surface. A partir de simples observations et mesures effectuées sur des échantillons très purs, nous concluons que les propriétés d'ancrage du 5CB sur du verre nu, c'est-à-dire aussi bien la force d'ancrage que la mémoire, sont extrêmement faibles. Néanmoins, ces propriétés

intrinsèques sont généralement masquées par l'action d'impuretés résiduelles qui sont déjà présentes sur les plaques de verre ou qui résultent du dépôt de molécules étrangères, dissoutes dans le cristal liquide. Ainsi, les propriétés d'ancrage azimutal dues à ces molécules deviennent dominantes, ce qui signifie qu'il est en général plus important de nous concentrer sur elles que sur les propriétés d'ancrage intrinsèques du substrat. L'ancrage azimutal dû aux impuretés est en général fort, en particulier s'il s'agit de grandes molécules, telles que les polymères. Néanmoins, avec des molécules possédant de longues chaînes flexibles qui restent fluides (effet de lubrification), l'ancrage azimutal peut être faible [52, 53]. En toute rigueur, il ne devrait pas être fait mention à un effet de passivation étant donné que l'ancrage intrinsèque au verre nu est de lui-même très faible.

Chapitre 7

Conclusions générales

Pour aboutir à l'objectif principal visé au début de la thèse, à savoir la matérialisation d'un défaut topologique (ligne de disinclinaison) dans un cristal liquide nématique, nous avons adopté une stratégie qui consiste à diviser en plusieurs étapes le processus de fabrication de cet objet. Dans un premier temps, nous avons étudié l'interaction entre un grain de silice – brique élémentaire – et la ligne de disinclinaison – *template* –. Est ensuite venue la colle qui permet de cimenter les billes entre elles, après que la ligne en soit complètement remplie. Pour cela nous avons utilisé un film polymère, directement synthétisé au sein de la cellule. Nous avons ainsi commencé par étudier simplement la formation d'un tel film sur les surfaces-mêmes de la cellule. Après avoir déterminé ses caractéristiques topographiques (épaisseur et rugosité) en fonction des conditions de préparation et proposé des mécanismes de formation, nous l'avons utilisé comme agent de collage. Plus précisément, nous l'avons utilisé pour coller des grains de silice sur les parois de la cellule. Après avoir déterminé les conditions de préparation optimales de ce polymère, c'est-à-dire, celles qui nous permettent d'obtenir le collage le plus efficace possible, nous avons testé le collage des grains, alignés le long de la disinclinaison.

Parallèlement à ces propriétés de collage, ce film polymère s'est avéré posséder d'intéressantes propriétés d'alignement des cristaux liquides nématiques. L'étude menée

à terme sur ce sujet nous a aussi permis d'élucider un phénomène connu depuis bien des années – la mémoire d'ancrage – mais néanmoins mal compris et sujet à des interprétations erronées.

Interaction d'un grain de silice avec une ligne de disinclinaison

Nous avons étudié la force exercée sur des grains de silice dispersés dans un milieu nématique, par une ligne de disinclinaison. Cette force est de nature semblable à celle qui existe entre deux colloïdes, déjà rapportée dans la littérature. Ce type de force "nématique" résulte de l'interférence entre deux distorsions du champ du directeur. Dans notre cas, entre la distorsion provoquée par les grains de silice, sur la surface desquelles les molécules de cristal liquide sont ancrées, et celle existant autour de la ligne de disinclinaison. Nous avons obtenu une force qui varie comme $F \propto \frac{1}{d^n}$, où l'exposant de l'interaction mesuré vaut $n = 2, 0 \pm 0, 1$. L'intensité de cette force dépend de la direction de la trajectoire suivie par le grain. Par exemple, un grain qui se situe sur l'axe de symétrie de la disinclinaison peut ou non être attiré vers elle. Lorsque $\theta \approx 0^\circ$, nous avons observé l'existence d'une force exercée sur le grain et qui le mène vers le défaut. Par contre, lorsque le grain se situe à $\theta = 180^\circ$, il n'est pas attiré vers la disinclinaison. Autour de la ligne, la distorsion ne possède que des composantes de type *splay* et *bend*, orthogonales entre elles. Par ailleurs, on peut justifier qu'un grain possédant un ancrage homéotrope et de ce fait, qui induit une distorsion du nématique principalement de type *splay*, n'interagisse qu'avec une distorsion environnante de même type. En effet, nous avons trouvé que l'amplitude de la force (où plus précisément, du champ de force) tend à augmenter avec l'intensité de *splay* du champ de distorsion de la disinclinaison.

Cette force nématique n'est pas restreinte à un seul grain et en augmentant la densité numérique de ceux-ci, nous pouvons obtenir une ligne de disinclinaison complètement remplie de grains. Cet objet, que nous avons nommé "*collier*", constitue la base de la matérialisation du défaut topologique. Le prochain pas fut de remplacer la nature de la

cohésion, qui jusqu'à présent était assurée par la distorsion du champ du directeur, afin de nous dispenser de la phase nématique. Pour cela, nous avons utilisé un film polymère, synthétisé au moment où les grains étaient tous en place.

Film de surface synthétisé *in-situ*

Avant de pouvoir utiliser le polymère directement sur un *collier*, nous avons étudié en détail sa formation sur les surfaces-mêmes de la cellule, comparables à celles des grains de silice. Le mécanisme de polymérisation adopté a été la photopolymérisation radicalaire, largement documentée et simple à mettre en œuvre, et qui peut être enclenchée au moment voulu, à l'aide d'une simple irradiation de l'échantillon sous une lampe uv-vis. La particularité de ce type de films est qu'il est synthétisé à partir de faibles concentrations de monomère, de manière à éviter que le seuil de percolation ne soit atteint et qu'une gélification en masse ait lieu. Deux types de photoamorceurs ont été utilisés. Le premier, *DABP*, donne lieu à des films très irréguliers, qui ne se forment que sur la lame supérieure de l'échantillon. Ils sont constitués par des plots qui résultent d'une croissance à partir de sites de nucléation en surface. A cause de la très forte atténuation par le cristal liquide des longueurs d'onde efficaces à l'activation du photoamorceur, seule la partie supérieure de la cellule est effectivement irradiée. Par contre, l'autre photoamorceur que nous avons utilisé, *Irgacure*, est activé par des longueurs d'onde auxquelles le 5CB est transparent, permettant ainsi que le film se forme sur chacune des lames de l'échantillon. Avec cet amorceur, les films obtenus sont uniformes, avec des épaisseurs qui augmentent de 1 nm à 7 nm à mesure que les conditions initiales de temps d'irradiation et concentration en monomère se rapprochent de celles où est atteint le seuil de percolation. Le mécanisme de formation est différent du précédent et résulte de la diffusion d'amas de polymères, formés en volume, qui diffusent jusqu'aux parois pour, éventuellement, s'y fixer. La balance entre l'énergie des amas lorsqu'ils sont libres (terme entropique) en volume et lorsque ils sont en interaction avec la surface (terme de *Van der Waals*) nous a permis

d'estimer la taille critique à partir de laquelle ils restent collés sur les parois, et qui correspond à un amas d'environ 20 monomères. Néanmoins, il est possible de rencontrer des plot en surface, de nature similaire à ceux observés avec le photoamorceur précédent. Il en résulte que les deux mécanismes entrent en compétition lors de la formation des films de surface.

Après avoir déterminé les conditions optimales, qui sont *a priori* celles pour lesquelles sont obtenus les films les plus épais, nous avons étudié leur propriété en tant qu'agent de collage, raison pour laquelle nous les avons synthétisés.

Film polymère comme agent de collage

Pour étudier le collage apporté par le film polymère que nous avons synthétisé et qui servira de ciment à notre *collier*, nous avons simplifié le problème en commençant par étudier le collage d'un grain unique sur la paroi de la cellule. La réaction de polymérisation a été enclenchée après que les grains se soient déposés sur la surface inférieure, simplement sous l'action de leur poids. De plus, lorsque le cristal liquide se trouve en phase nématique, une force supplémentaire résultant d'une interaction élastique entre le grain et la paroi contribue à sa mise en contact avec celle-ci. Pour tester le collage en soi, nous avons appliqué aux grains une série de forces d'intensité croissante. Nous disposons de deux types de forces différentes. La première est une force horizontale et résulte de l'application d'un flux hydrodynamique. La seconde est une force verticale, de nature électrique, qui résulte de l'application d'une tension. En fonction des conditions de préparation du film polymère, nous avons obtenu une statistique de décrochage des grains. Pour évaluer l'efficacité du collage, nous avons pris en compte la force nécessaire pour décrocher 50% des grains collés en surface. En augmentant la concentration en monomère de 0% à 3%, nous avons constaté que cette force, dans ce cas, verticale, augmentait de 4 *picoN* à 25 *picoN*. Par contre, l'augmentation du temps d'irradiation de 10 s à 40 s n'a pas eu d'effet sur l'efficacité du collage : nous

avons mesuré des forces se situant aux alentours de 20 *picoN* pour chaque type de force utilisée. Ceci nous a mené à conclure que ce n'est pas le film continu qui permet de coller les grains. En effet, l'augmentation du temps d'irradiation contribue à la formation de films plus épais, sans pour autant que le collage soit amélioré. Ainsi, c'est l'interaction entre les plots qui croissent à partir d'un site de nucléation et la surface du grain qui sont les responsables du collage. A noter que ces sites de croissance peuvent aussi bien se trouver sur les lames de verre que sur la surface des grains. De plus, nous avons vu que l'épaisseur des films variait comme l'inverse de l'épaisseur de la cellule. Lorsqu'un grain est déposé sur la surface, l'espace entre le grain et la surface peut être considéré comme une cellule d'épaisseur très réduite : à cet endroit, il n'y a pas de formation de films continus. D'après les valeurs de force mesurées, nous avons pu déterminer la nature de cette interaction : *Van der Waals*. D'éventuelles interactions covalentes auraient nécessité des forces beaucoup plus intenses pour pouvoir être brisées, d'environ deux ordres de grandeur plus élevées. Une autre stratégie adoptée, visant à améliorer le collage, a été d'enrober au préalable les grains et les surfaces d'une couche de polymère, ceci en enclenchant la polymérisation alors que les grains étaient encore en volume. En quelque sorte, nous voulions reproduire la procédure habituelle et courante de collage où la colle est déposée sur les deux surfaces à unir. L'idée était d'augmenter la surface de contact de nature identique – polymère – qui contribuerait à une augmentation de l'interaction de *Van der Waals*. Néanmoins, nous avons observé un phénomène opposé. A défaut de ne pas avoir amélioré le collage, nous avons contribué à diminuer l'interaction des grains avec la surface lorsqu'aucun film n'est formé. Le polymère s'est arrangé en surface de manière à expulser en périphérie les parties ayant une grande affinité avec le cristal liquide, se comportant ainsi comme un surfactant qui empêche l'agglomération des grains.

Pour tester finalement si le film polymère permet une interaction suffisamment intense entre les grains d'un collier, de manière à pouvoir nous dispenser de la force

nématique et ainsi prendre le relais en tant qu'agent de cohésion, nous avons estimé la force à laquelle ils sont soumis lors de l'avancement d'un front de transition nématique-isotrope. Cette force est d'environ 50 *picoN*. Malheureusement, de telles forces sont suffisamment intenses pour arracher la totalité des grains collés en surface. Ainsi, en imposant à notre échantillon un transition de phase en isotrope, où il n'existe plus de forces nématiques, le collier est détruit par l'avancement du front de transition.

Néanmoins, les résultats obtenus jusqu'à présent sont très encourageants. Nous avons validé tout un processus de mise en œuvre de tels objets, et le seul point qui reste à améliorer est précisément la dernière étape, celle de la consolidation du *collier*. Pour y parvenir, nous pouvons songer à optimiser la réaction de polymérisation en cherchant un monomère et un amorceur qui permettent un meilleur collage. Notamment, nous devons privilégier le mécanisme de polymérisation de surface. En effet, les plots qui croissent à partir de sites de nucléation en surface jouent un rôle majeur dans le processus de collage des grains.

Finalement, en marge de l'objectif principal tracé au début de cette thèse, nous avons aussi étudié une propriété intéressante des ces films polymères : celle de l'enregistrement de l'orientation du directeur.

Mémoire de surface

Lors de leur synthèse, les films polymères, dont il est question au long de cette thèse, adoptent une configuration en fonction de l'orientation locale des molécules de cristal liquide. Cette anisotropie de conformation est suffisamment résistante pour pouvoir subir de successives incursions du cristal liquide en phase isotrope, où toutes propriétés d'orientation sont perdues, sans être détruite. En revenant de nouveau en phase nématique, le cristal liquide se réoriente selon la direction imposée par le film polymère, en reproduisant la configuration initiale du système. Ce phénomène d'enregistrement de l'ancrage est très intéressant et peut être utilisé pour reproduire sur

une lame vierge une structure d'alignement complexe. Notamment, des structures où la direction d'alignement change de manière continue, ou présentant des multidomains.

De plus, nous avons pu élucider un phénomène, connu depuis longtemps parmi la communauté scientifique, mais néanmoins peu étudié : la mémoire d'ancrage. En effet, elle était attribuée jusqu'à présent à l'action d'une monocouche de molécules de cristal liquide fortement ancrées en surface : les longueurs d'extrapolation rapportées dans la littérature sont de $L < 50 \text{ nm}$, pour le 5CB. Néanmoins, d'après les mesures que nous avons effectuées sur des échantillons très purs, nous avons mesuré des distances de pénétration $3 \mu\text{m} < L < 40 \mu\text{m}$ de l'axe facile qui est mémorisé en surface, des valeurs qui sont en claire contradiction avec ce qui a été rapporté précédemment. Nous avons conclu que la mémoire d'ancrage était due à l'adsorption, non pas de molécules de cristal liquide, mais d'impuretés dissoutes dans le cristal liquide ou déposées sur les surfaces-mêmes des échantillons. Nous avons confirmé l'effet apporté par les impuretés en ajoutant une quantité bien déterminée de monomère.

Annexe A

Mécanismes d'amorçage radicalaire

A.1 *DABP*

Cette molécule, le *4,4'-bis(diméthyl amino) benzophénone* est un photoamorceur de type II. Pour ce type de photoamorceurs, il est courant d'utiliser une molécule de co-amorçage, où les amines tertiaires sont les plus communes [54]. Dans le cas présent, l'amorçage se fait par abstraction d'un hydrogène environnant (Fig. A.1) après que la molécule soit passée à l'état excité triplet —représenté par un diradical— par absorption d'un photon. Une fois le radical créé, cette espèce peut réagir avec un monomère – acrylate.

A.2 *Irgacure*

Le *Bis(η⁵-2,4-cyclopentadien-1-yl)-bis(2,6-difluoro-3-(1H-pyrrol-1-yl)-phenyl) titanium* est un photoamorceur de type I et appartient à la famille des titanocènes. Bien que se soit un produit commercial très répandu, son mécanisme d'amorçage reste incertain et hypothétique. Le schéma présenté dans la figure A.2 propose que la photofragmentation de la molécule, lors de l'irradiation, donne lieu à un double radical pouvant avec deux monomères, en l'occurrence, deux acrylates.

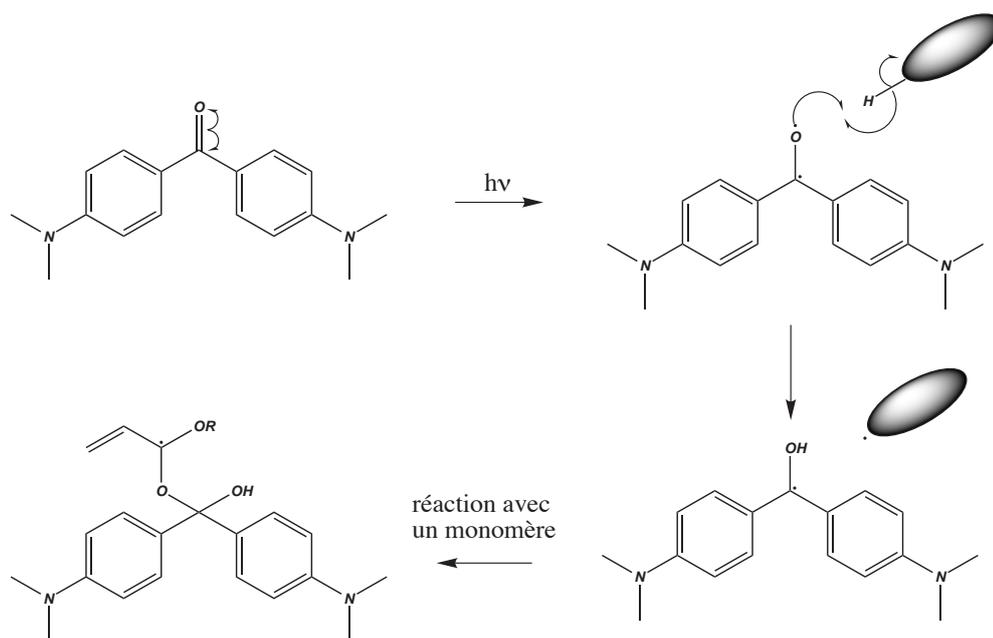


FIG. A.1: Molécule de DABP et mécanisme d'amorçage radicalaire.

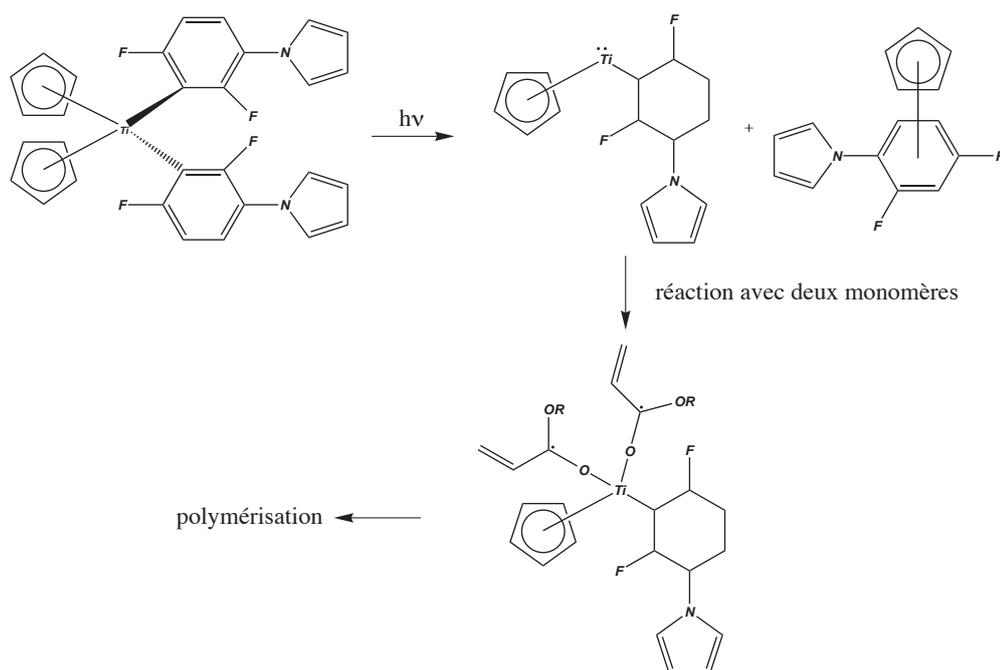


FIG. A.2: Molécule d'Irigacure et mécanisme d'amorçage radicalaire.

Bibliographie

- [1] F. Reinitzer. Beiträge zur kenntniss des cholesterins. *Monatsh. Chem.*, 9(1) :421, 1888.
- [2] O. Lehmann. *Z. Phys. Chem (Leipzig)*, 4 :462, 1889.
- [3] M.G. Friedel. Les états mésomorphes de la matière. *Ann. Phys.*, 18 :273, 1922.
- [4] P.G. de Gennes and J. Prost. *The physics of liquid crystals*. Clarendon press - Oxford, 2nd edition, 1993.
- [5] J. G. da Fonseca. *Films d'alignement des cristaux liquides : Réalisation, caractérisation, propriétés d'ancrage*. PhD thesis, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 2001.
- [6] F. Frank. On the theory of liquid crystals. *Discuss. Faraday Soc.*, 25 :19, 1958.
- [7] A. Rapini and M. Papoular. Distortion d'une lamelle nématique sous champ magnétique - conditions d'ancrage aux parois. *J. Phys. Colloq*, 30 :54, 1969.
- [8] G. Odian. *Principles of polymerization*. John Wiley & Sons, Inc, 4th edition, 2004.
- [9] D.W. Berreman. Solid surface shape and the alignment of an adjacent nematic liquid crystal. *Phys. Rev. Lett.*, 28(26) :1683, 1972.
- [10] P. Hubert, H. Dreyfus, D. Guillon, and Y. Galerne. Anchoring orientation of nematic and smectic A liquid crystals on PTFE treated plates. *J. Phys. II France*, 5 :1371, 1995.
- [11] J. Cheng and G.D. Boyd. The liquid-crystal alignment properties of photolithographic gratings. *Appl. Phys. Lett.*, 35(6) :444, 1979.
- [12] Ciba Speciality Chemicals Inc. *Ciba Irgacure 784 - photoinitiator*, 1998.

- [13] Sartomer Inc. *Product bulletin : SR368*, 1998.
- [14] Sartomer Inc. *The effects polymerization inhibitors have on acrylate monomers and formulations*, 2004.
- [15] J. Jadzyn, R. Dąbrowski, T. Lech, and G. Czechowski. Viscosity of the homologous series of *n*-alkylcyanobiphenyls. *J. Chem. Eng. Data*, 46 :110, 2001.
- [16] G. Binnig, C.F. Quate, and Ch. Gerber. Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 56(9) :930, 1986.
- [17] Veeco Metrology Group. *Scanning probe microscopy. Training notebook*. Digital Instruments, 2000.
- [18] P. Poulin, H. Stark, T. C. Lubensky, and D.A. Weitz. Novel colloidal interactions in anisotropic fluids. *Sci.*, 275 :1770, 1997.
- [19] P. Poulin, V. Cabuil, and D.A. Weitz. Direct measurement of colloidal forces in an anisotropic solvent. *Phys. Rev. Lett.*, 79(24) :4862, 1997.
- [20] P. Poulin and D.A. Weitz. Inverted and multiple nematic emulsions. *Phys. Rev. E*, 57(1) :626, 1998.
- [21] I.I. Smalyukh, A.V. Kachynski, P.N. Prasad, and O.D. Lavrentovich. Optical trapping of colloidal particles and measurement of the defect line tension and colloidal forces in a thermotropic nematic liquid crystal. *Appl. Phys. Lett.*, 86 :021913, 2005.
- [22] I.I. Smalyukh, O.D. Lavrentovich, A.N. Kuzmin, A.V. Kachynski, and P.N. Prasad. Elasticity-mediated self-organization and colloidal interactions of solid spheres with tangential anchoring in a nematic liquid crystal. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :157801, 2005.
- [23] T. C. Lubensky, D. Pettey, and N. Currier. Topological defects and interactions in nematic emulsions. *Phys. Rev. E*, 57(1) :610, 1998.
- [24] E.W. Weisstein. <http://scienceworld.wolfram.com/physics/brownianmotion.html>.

- [25] J.C. Loudet, P. Hanusse, and P. Poulin. Stokes drag on a sphere in a nematic liquid crystal. *Sci.*, 306 :1525, 2004.
- [26] H. Stark and D. Venzki. Stokes drag of spherical particles in a nematic environment at low ericksen numbers. *Phys. Rev. E*, 64 :031711, 2001.
- [27] D-S. Seo, Y. Iimura, and S. Kobayashi. Temperature dependence of the polar anchoring strength of weakly rubbed polyimide films for the nematic liquid crystal (5CB). *Appl. Phys. Lett.*, 61(2) :234, 1992.
- [28] I. Sapurina, A. Riede, and J. Stejskal. In-situ polymerized polyaniline films. *Synth. Metals*, 123 :503, 2001.
- [29] A. Malinauskas. Chemical deposition of conducting polymers. *Polymer*, 42 :3957, 2001.
- [30] S.W. Kang, S. Sprunt, and L.C. Chien. Photoinduced localization of orientationally ordered polymer networks at the surface of a liquid crystal host. *Macromol.*, 35 :9372, 2002.
- [31] M. Mazur and P. Predeep. Surface selective chemical deposition of polyanilines. *Polymer*, 46 :1724, 2005.
- [32] Z. Huang, P-C. Wang, and A.G. MacDiarmid. Selective deposition of conducting polymers on hydroxyl-terminated surfaces with printed monolayers of alkylsiloxanes as templates. *Langmuir*, 13 :6480, 1997.
- [33] C.N. Sayre and D.M. Collard. Deposition of polyaniline on micro-contact printed self-assembled monolayers of ω -functionalized alkanethiols. *J. Mater. Chem*, 7(6) :909, 1997.
- [34] B. Yue, J. Yang, Y. Wang, C-Y. Huang, R. Dave, and R. Pfeffer. Particle encapsulation with polymers via in situ polymerization un supercritical CO_2 . *Powder Technology*, 1 :32, 2004.

- [35] V. Vorflusev and S. Kumar. Phase-separated composite films for liquid crystal displays. *Sci.*, 283 :1903, 1999.
- [36] Y. Galerne, G. Durand, and M. Veysié. Spatial period of bend oscillations in the dielectric electrohydrodynamical instability of a nematic liquid crystal*. *Phys. Rev. A*, 6(1) :484, 1972.
- [37] S. Ugur, A. Elaissari, and O. Pekcan. Film formation from nano-sized polystyrene latex particles. *Polym. Adv. Techn.*, 16 :405, 2005.
- [38] J. N. Israelachvili. *Intermolecular and surface forces*. Academic Press, Ltd, 2nd edition, 1991.
- [39] M. Grandbois, M. Beyer, M. Rief, H. Clausen-Schaumann, and H.E. Gaub. How strong is a covalent bond ? *Sci.*, 283 :1727, 1999.
- [40] B.R. Lawn and T.R. Wilshaw. *Fracture of brittle solids*. Cambridge University Press, 1975.
- [41] S. Faetti and V. Palleschi. Measurements of the interfacial tension between nematic and isotropic phase of some cyanobiphenyls. *J. Chem. Phys.*, 81(12) :6254, 1984.
- [42] S. Kumar, J-H. Kim, and Y. Shi. What aligns liquid crystals on solid substrates ? the role of surface roughness anisotropy. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :077803, 2005.
- [43] M. Schadt, K. Schmitt, V. Kozinkov, and V. Chigrinov. Surface-induced parallel alignment of liquid crystals by linearly polymerized photopolymers. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31(7) :2155, 1992.
- [44] D-S. Seo and J-H. Kim. Effect of polymer polarity on transcription-aligned tn-lcds for various polyimide surfaces. *Liq. Cryst.*, 26(12) :1813, 1999.
- [45] N.A. Clark. Surface memory effects in liquid crystals : influence of surface composition. *Phys. Rev. Lett.*, 55(3) :292, 1985.

- [46] P. Guyot-Sionnest, H. Hsiung, and Y.R. Shen. Surface polar ordering in a nematic liquid crystal observed by optical second-harmonic generation. *Phys. Rev. Lett.*, 57(23) :2963, 1986.
- [47] Y. Ouchi, M.B. Feller, T. Moses, and Y.R. Shen. Surface memory effects at the liquid-crystal-polymer interface. *Phys. Rev. Lett.*, 68(20) :3040, 1992.
- [48] H. Yokoyama, S. Kobayashi, and H. Kamei. Role of surface adsorption in the surface-induced alignment of liquid crystals on evaporated sio films. *J. Appl. Phys.*, 58(10) :1645, 1984.
- [49] I. Dozov, D. Stoenescu, S. Lamarque-Forget, and Ph. Martinot-Lagarde. Planar degenerated anchoring of liquid crystals obtained by surface memory passivation. *Appl. Phys. Lett.*, 77(25) :4124, 2000.
- [50] R. Barberi, I. Dozov, M. Giocondo, M. Iovane, Ph. Martinot-Lagarde, D. Stoenescu, and S. Tonchev. Azimuthal anchoring of nematic on undulated substrate : elasticity versus memory. *Eur. Phys. J. B*, 6 :83, 1998.
- [51] K.T. Antonova, I. Dozov, and Ph. Martinot-Lagarde. Memory versus elastic azimuthal anchoring of nematic on holographic gratings. *J. Mol. Struct.*, 704 :329, 2004.
- [52] G.P. Bryan-Brown, E.L. Wood, and I.C. Sage. Weak surface anchoring of liquid crystals. *Nature*, 399 :338, 1999.
- [53] O.Ou Ramdane, Ph. Auroy, S. Forget, E. Raspaud, Ph. Martinot-Lagarde, and I. Dozov. Memory-free conic anchoring of liquid crystals on a solid substrate. *Phys. Rev. Lett.*, 87(17) :3871, 2000.
- [54] K. Matyjaszewski and T.P. Davis. *Handbook of radical polymerization*. John Wiley & Sons, Inc, 2002.

Vers une matérialisation des défauts topologiques d'un cristal liquide nématique

Les disinclinaisons sont des défauts linéaires fréquents dans les cristaux liquides nématiques, qui perturbent fortement l'orientation des molécules. Lorsque des billes de silice de taille microscopique sont dispersées au voisinage d'un tel objet, les distorsions qu'elles produisent interfèrent avec la distorsion du défaut. Il en résulte une force d'attraction sur les billes, de l'ordre du picoNewton. Cet outil de manipulation original nous a permis de former un collier en apportant une multitude de billes sur la disinclinaison et en l'utilisant comme moule à l'échelle microscopique. Nous avons ensuite tenté de solidifier l'objet fabriqué avec un film polymère synthétisé à la surface-même des billes de silice. Les propriétés de collage du film ont été étudiées au moyen d'une force appliquée sur des billes de silice fixées aux parois de la cellule. Le film se trouve aussi posséder d'intéressantes propriétés de mémorisation de l'orientation locale du directeur.

Mots clés : Cristal liquide nématique, défaut topologique, force nématique, auto-organisation, micro-fabrication, polymérisation *in-situ*, mémoire d'orientation

Towards the materialization of topological defects in a nematic liquid crystal

Disclination lines are topological defects of nematic liquid crystals, around which the director field is highly distorted. The interaction of this perturbed field with the distortion around silica beads of microscopic size dispersed in the vicinity of the defect, results in an attractive force in the picoNewton range. This original microscopic tool enables us to form a necklace by bringing a number of beads that align along the disclination line. The defect thus acts as a template able to form a thread of microscopic dimensions. To consolidate this necklace, we use a polymer film synthesised directly on the bead surfaces. The gluing properties of the film are studied separately by applying external forces on silica beads, fixed onto a cell plate, to determine if a sufficient cohesion of the synthesized object may be obtained with such a gluing process. The film is also found to exhibit interesting recording properties of the orientation of the nematic director onto the substrates.

Keywords : Nematic liquid crystal, topological defect, nematic force, auto-organization, micro-fabrication, *in-situ* polymerization, orientation memory