



HAL
open science

Décoration de réseaux linéaires de défauts smectiques par des nanoparticules d'or

Coursault Delphine

► **To cite this version:**

Coursault Delphine. Décoration de réseaux linéaires de défauts smectiques par des nanoparticules d'or. Matière Molle [cond-mat.soft]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2013. Français. NNT : 2013PA066080 . tel-00918722

HAL Id: tel-00918722

<https://theses.hal.science/tel-00918722v1>

Submitted on 14 Dec 2013

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

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



**THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

Physique et Chimie des matériaux
ED 397

soutenue le 22 mars 2013 pour obtenir le grade de

**DOCTEUR de l'UNIVERSITE PIERRE ET
MARIE CURIE**

Présentée par

Delphine COURSAULT

**Décoration de réseaux linéaires de défauts smectiques
par des nanoparticules d'or.**

devant le jury composé de :

Emmanuelle LACAZE - *Directrice de thèse*
Brigitte PANSU - *Rapporteur*
Jean-Louis GALLANI - *Rapporteur*
Régine PERZYNSKI - *Examineur*
Christophe BLANC - *Examineur*
Bruno PALPANT - *Examineur*
Marc WARENGHEM - *Examineur*

« Je suis un Âne il est vrai, j'en conviens, je l'avoue ;
Mais que dorénavant on me blâme, on me loue ;
Qu'on dise quelque chose ou qu'on ne dise rien ;
J'en veux faire à ma tête. »
Jean de La Fontaine.

Remerciements

Cette thèse est avant tout un travail collectif. Je veux ainsi remercier tous les gens rencontrés au cours de ces trois ans pour leur contribution directe ou indirecte, collègues, amis, famille, tous ceux qui m'entourent depuis le premier jour et tous ceux qui sont à mes côtés aujourd'hui. Ces trois années ont été intenses et riches scientifiquement, culturellement, et surtout, ce qui est si important pour moi, humainement.

Un laboratoire de recherche est un lieu de mélange des cultures...un lieu où souffle parfois comme un petit vent de liberté. J'ai pu découvrir ce monde grâce à Emmanuelle. Je n'ai jamais rencontré quelqu'un d'aussi dynamique, d'un optimisme difficile à miner. Toujours d'humeur égale et d'un soutien constant. Toujours encourageante...toujours... c'est probablement pour ça qu'avec toi, on a tant envie aussi, et qu'on se prend à y croire...tellement qu'on en oublie de s'arrêter pour dormir ! Il est difficile de te remercier suffisamment pour ces trois années où tu as réussi à me communiquer ta passion. Merci de m'avoir fait confiance jusqu'à la dernière minute ! Merci pour ce sujet qui m'a permis de grandir, de voyager et d'échanger avec tant de gens passionnants. Cela pourrait durer longtemps...¹

Un grand merci à tous les membres de l'ANR Nanodiellipso. Sans leur projet, je n'aurais pas pu me lancer dans cette aventure.

Merci à Jean Louis Gallani et Brigitte Pansu d'avoir pris soin de rapporter ma thèse. Merci à Christophe Blanc, Bruno Palpant, Régine Perzynski et Marc Warenghem d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

Jean-Philippe, tu as ouvert la voie, j'espère que la suite ne détonne pas avec ton travail qui aura été ma référence pendant ces trois ans.

À l'Institut des Nanosciences de Paris, lorsqu'on est apprenti-chercheur, on est accueilli avec bienveillance par un directeur, Bernard Perrin. On rencontre une équipe administrative, qui fait tout pour vous simplifier la vie et vous secourir en toutes circonstances : un grand merci à Natalia, Lucdivine (je ne viendrai plus t'embêter à la dernière minute mais je crois que la relève est assurée...), Myriam, François et Louis...Merci aussi à Stéphanie, toujours attentionnée, qui, bien qu'elle ait quitté la physique pour la médecine n'oublie pas d'envoyer des fleurs !

De nombreuses aides existent au laboratoire : merci Dominique pour la microscopie électronique, à Christophe pour ses belles pièces de mécanique et à Charlotte et Patricia pour l'approvisionnement d'une salle de chimie chaotique ; sans oublier Mélanie, Michelle, Loïc...

On est intégré au sein d'une équipe... Avec de la chance, on peut tomber au sein d'une dreamteam, dirigée par un maître (avec un accent circonflexe) du calembour au grand cœur, Bernard C., merci d'avoir partagé pour un temps ton bureau avec moi.

Il y a ceux avec qui on travaille, qui accepte de vous transmettre leur savoir ... et aussi toutes les anecdotes qui leur passent par la tête, hein Michel G. ? Merci à

1. Et puis bien sûr, merci à la famille Lacaze-Fournier d'avoir toléré mes intrusions !

toi de m'avoir emmenée, tranquillement, en souriant et en chemise à fleurs, voir du côté obscure de la force, du côté l'espace réciproque. Pr. Habib, merci de m'avoir transmis ton secret dans l'art du frottement, et surtout pour ta patience inépuisable et ta gentillesse. Yves B., merci d'avoir pris de ton temps pour m'aider à comprendre qu'utiliser des nanoparticules d'or pour faire de la déco, c'est un peu plus compliqué que ça! Merci Denis, Macgyver ne t'arrive pas à la cheville! Sébastien dit « Panda » merci pour ton aide et ta gentillesse.

Andréa, Athmane, Laurent P., vous avez eu une place importante dans l'avancée de ma thèse; je vous souhaite bon vent pour la vôtre. Laurent, tu es le troisième sur le sujet, j'ai hâte de voir le résultat dans trois ans!

Dans l'équipe d'Emmanuelle, je n'oublierai pas de remercier deux ukrainiens rêveurs Sergii et Sacha.

Olivier P. et Ahmed, merci de m'avoir invitée à partager de fameux « group meeting » qui ont rythmé ma thèse. J'espère qu'il y en aura d'autres, même lorsque vous serez des professeurs de renom! Merci pour votre constante gentillesse et votre écoute!

J'ai pu compter sur Romain, Jean-Noël, Geoffroy, Nadine, pour venir égayer et animer cafés et déjeuners. Merci pour vos avis éclairés. Merci aussi à Elisabeth, Isabelle, Francis et Silbé indispensables à la bonne ambiance de notre salle café.

Merci à tous les thésards, pour une entraide, qui j'espère, restera une tradition de l'équipe : la belle et discrète Mehrnoush, Piotr, en manches courtes été comme hiver, merci d'être revenu des Pays Bas pour me soutenir, Joel star de la pop, Axel, Zineb, et Léva les rois du synchrotron toujours de bonne humeur, Xianbin, my last « roommate » et Louis. Et bien sûr, pour les moments de détente, indispensables, pour maintenir notre équilibre : ma petite Rafie, Chérif, Momo, Hugo, Clotilde, Antoine, Hong, Leszec, Nico et Francisco.

Merci au 5ème étage de m'avoir accueillie de temps en temps pour le pot gastronomique du 3ème vendredi du mois! Merci en particulier à Agnès et Laurent C. pour les discussions et les manipes de fluo.

Bruno G., a force de t'écouter une bougie s'est allumée dans ma tête pas trop intense mais tout de même! Merci de t'être intéressé sans perdre le sourire ou la tête à mes échantillons presque parfaits et d'avoir répondu patiemment à mes questions saugrenues.

Bruno Z., je t'en veux un peu de considérer Ben Harper comme un chanteur pour fille mais merci d'avoir été mon partenaire de synchrotron et de m'avoir supportée quand je perdais la raison! J'espère que nous nous recroiserons à Paris, en Calabre ou ailleurs!

Alessandro, le roi du contrôle « c », Alina, Yves G., Benjamin, et Frédéric, merci de m'avoir accueillie sur SIXS dans une ambiance chaleureuse, et de m'avoir permis de travailler dans l'univers privilégié d'un synchrotron, pour réaliser ces belles manipes de diffraction. Merci à Michel A. d'être toujours présent pour ce grand évènement.

Jean-François, merci d'avoir pris au sérieux mes idées de Raman et d'avoir col-

laboré avec moi (...hum il est vrai aussi que tu es fan de Chuck Norris alors...).

Une volée de remerciements à Bertrand Donnio pour la synthèse des particules d'or et Olivier Merchiers pour ces calculs in extremis. Á David Babonneau pour son aide dans l'interprétation du GISAXS, à Mohamed Selmane et David Grosso pour les manipes de SAXS et à Jérôme Fresnais pour leur interprétation. Merci à Bicher Haj Ibrahim et Antonello di Martino pour les manipes de polarimétrie au LPICM, et au coup de pouce de Denis et Michel S.

Je remercie également l'équipe de choc d'Alberto Bramati au LKB, Godefroy, Stefano et Mathieu, pour s'être intéressés à l'univers des cristaux liquides.

Pour finir, je dois une grande partie de mes résultats à toute l'équipe de l'Itodys, Johan, Georges, Nordin, Stéphanie, Jean, merci de m'avoir laissé « manipuler » à volonté au cours de ces trois ans, et d'avoir pris le temps de discuter avec moi. Johan... « l'intelligence incite à la réflexion et la réflexion conduit au scepticisme. Le scepticisme, lui, vous mène à l'ironie. L'ironie, à son tour, vous présente à l'esprit - qui se trouve en apport direct avec l'humour - qui fait si bon ménage avec la fantaisie » (Sacha Guitry)... merci d'avoir mis en musique ces trois années.

Merci à mes indispensables amis d'avoir tenu bon la traversée de cette thèse, merci de m'avoir encouragée et d'avoir pardonné cette dernière année un peu plus en solitaire. Un merci particulier à Soukaï la sœur que j'ai choisie, et à Maeva, témoin privilégié de mes râleries quotidiennes qui m'a accompagnée jusqu'à la dernière ligne droite. Merci à Domi et Alain le « couple de l'année » et de celles à venir pour leur soutien inébranlable.

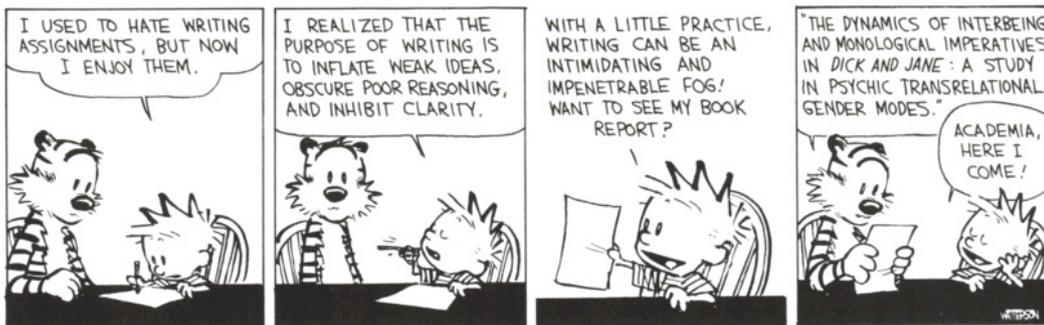


Table des matières

Introduction Générale	1
1 De la frustration moléculaire au piégeage des particules	3
1.1 Généralités sur les cristaux liquides	3
1.1.1 Des matériaux mésomorphes	4
1.1.2 Existence des phases	4
1.2 Énergie et déformations dans les smectiques	7
1.2.1 Structure, déformation et énergie élastique	7
1.2.2 Défauts topologiques et déformations élastiques dans les smectiques	9
1.3 Réseaux de défauts localisés à 1D : les stries huileuses	14
1.3.1 Substrat imposant un ancrage planaire : cristaux et polymères frottés	15
1.3.2 Les stries huileuses	16
1.3.3 Objectifs	21
1.4 Cristaux liquides et colloïdes	23
1.4.1 Cas des particules micrométriques : interaction défaut-défaut	23
1.4.2 Cristaux liquides et nanocolloïdes	28
1.4.3 Interaction des nanoparticules et défauts ponctuels	30
1.4.4 Cas des phases bleues	31
1.4.5 Cas des smectiques	32
2 Nanoparticules d'or pour des films hybrides	37
2.1 Petits rappels historiques	38
2.2 Les propriétés optiques des nanoparticules d'or	39
2.2.1 De l'or massif à la nanoparticule : interaction avec la lumière	39
2.2.2 Polarisabilité d'une nanoparticule d'or et résonance de plasmon de surface localisé	45
2.2.3 Paramètres influençant la LSPR	50
2.3 Cas particulier des nanoparticules d'or recouvertes de thiols	67
2.3.1 Synthèse	67
2.3.2 La liaison Au-S	67
2.3.3 Interaction entre les nanoparticules	69
2.4 Caractérisation des Nanoparticules	72
2.4.1 Techniques de caractérisation	72
2.4.2 Taille et dispersion	77
2.4.3 Propriétés optiques des nanoparticules	82
2.4.4 Bilan	86
2.5 Conclusion	86

3	De la mise en évidence au contrôle de l'auto-organisation des NPs par les réseaux de défauts de la matrice CL.	87
3.1	Mise en évidence de la capacité de piégeage sur un substrat modèle le MoS ₂	88
3.1.1	Préparation des échantillons	88
3.1.2	Etude de l'organisation des NPs par MEB	88
3.1.3	Hierarchisation des défauts et organisation	93
3.1.4	Conclusion	95
3.2	Vers le contrôle de l'auto-organisation, films hybrides sur polymère frotté	96
3.2.1	Matériau hybride : nano-cristaux fluorescent-8CB sur polymère	97
3.2.2	Observation in-situ (dans le cristal liquide) de l'organisation des nanoparticules	97
3.2.3	Conclusion	101
3.3	Formation de chaînes de nanoparticules en interaction	102
3.3.1	Matériau hybride : nanoparticules d'or-8CB sur polymère frotté	103
3.3.2	Origine des variations de la résonance de plasmon	103
3.3.3	Comparaison avec des calculs dipolaires	107
3.3.4	Conclusion	112
3.4	Bilan	114
4	Etude structurale des films minces de 8CB pur	117
4.1	Caractérisation préliminaire par microscopie optique polarisée (POM)	118
4.2	Investigation de l'interface avec l'air par AFM	121
4.3	Étude des stries huileuses par diffraction des rayons X.	127
4.3.1	De la diffusion des rayons X par un électron à la diffraction des stries huileuses	128
4.3.2	Etude des stries huileuses par diffraction des rayons X sur la ligne SIXS du synchrotron SOLEIL.	129
4.3.3	Traitement des données	135
4.3.4	Résultat et analyse des données	138
4.3.5	Interprétation des résultats	142
4.3.6	Comparaison avec un film hybride nanoparticules d'or-8CB .	146
4.4	Conclusion	152
5	Contrôle et accordabilité des résonances de plasmon	155
5.1	Évolution de l'organisation des NPs	155
5.1.1	Influence de la concentration	156
5.1.2	Influence de la taille	161
5.2	Étude de l'environnement des nanoparticules par Diffusion Raman exaltée de surface	172
5.2.1	Diffusion Raman et diffusion Raman exaltée de surface	173
5.2.2	Diffusion Raman du 8CB pur	175

5.2.3	Diffusion Raman exaltée de surface des films hybrides : 8CB/Lot2	177
5.2.4	Comparaison des résultats	180
5.3	Résultats complémentaires	182
5.3.1	GISAXS des nanoparticules d'or	182
5.3.2	Structure du cristal liquide en présence de nanoparticules . .	186
5.3.3	Conclusion	189
	Conclusions générales et perspectives	195
	Annexe : abaque des teintes de Newton	201
	Bibliographie	203

Introduction Générale

Dans cette thèse, nous proposons l'étude de matériaux hybrides nanoparticules/cristal liquide. L'idée est de diriger l'organisation des nanoparticules par leur piégeage au sein de défauts topologiques linéairement organisés et d'obtenir ainsi, un matériau nanostructuré avec des propriétés anisotropes. En particulier nous espérons créer des alignement de particules uniques à grande échelle.

Il existe différentes voies pour créer des matériaux nanostructurés parmi lesquelles l'auto-organisation dirigée de nanoparticules par l'utilisation de « template » [Jones 2011] : un des objectifs de cette voie est de créer des systèmes à grande échelle, et non pas restreints à quelques centaines de micromètres comme les techniques de lithographie [Grzelczak 2010]. On peut espérer créer des systèmes où la distance entre nano-objets n'est pas limitée et permet l'étude de propriétés d'interaction forte entre nano-objets, avec l'idée d'étudier en particulier les couplages électromagnétiques entre nanoparticules. Les matériaux utilisés pour guider l'organisation des particules sont principalement des polymères, l'ADN ou encore des virus [Nie 2010]. Les structures créées sont généralement bidimensionnelles, alors que des auto-assemblages linéaires sont particulièrement prometteurs pour créer des propriétés anisotropes [Tang 2005].

L'utilisation des cristaux liquides comme « template » fait également l'objet de nombreux travaux [Bisoyi 2011, Lagerwall 2012]. Il a été montré que des défauts topologiques peuvent servir de piège pour les nanoparticules. Néanmoins la maîtrise et la compréhension des phénomènes de piégeage reste encore à explorer. C'est dans cette problématique que se déroulent nos travaux.

Du point de vue des cristaux liquides, l'objectif est de comprendre les mécanismes mis en jeu dans le piégeage en lien avec la structure intime des défauts. Nous nous servons d'un réseau de défauts de type « stries huileuses » [Michel 2004], initialement étudié sur substrat cristallin et aujourd'hui recréé sur substrat de polymère. Il s'agit alors également d'observer les différences d'organisation de la matrice pure par rapport aux études passées. Le rôle des substrats n'est à ce jour pas clairement identifiées pour la formation de réseaux de défauts, en particulier de défauts linéaires. Étant donné que nous savons maintenant créer des réseaux de défauts orientés dans une direction unique sur un même substrat, on peut espérer transmettre cette anisotropie aux auto-assemblages induits de nanoparticules.

Du point de vue des nanoparticules, nous voulons créer des structures anisotropes, pour tenter de créer des propriétés optiques définies et activables par la polarisation de la lumière. L'étude des propriétés des nano-objets, principalement des nanoparticules d'or dans cette thèse, doit en retour nous permettre d'avancer dans la compréhension de la structure de la matrice cristal liquide qui l'entoure. L'idée est également que les nanosphères d'or constituent un système modèle dont il

s'agit de comprendre l'auto-organisation en profondeur au sein de la matrice cristal liquide, pour, ensuite, appliquer ce que nous aurons compris à des particules différentes dont on pourra contrôler l'orientation, les distances inter-particules, etc...

Ce travail est divisé en cinq chapitres :

1. le chapitre 1 présente le contexte général dans lequel se situe ce travail. Après une présentation des cristaux liquides axée en particulier sur la phase smectique et ses défauts, il fait l'objet d'un bilan des connaissances développées antérieurement au sein de l'équipe sur les films minces du cristal liquide 8CB, les stries huileuses, et présente notre point de vue sur la connaissance actuelle concernant la physique des films hybrides cristaux liquides/ particules à travers un état de l'art. Nous nous focalisons en particulier sur les nanoparticules, sujet de notre étude.
2. le chapitre 2 introduit les propriétés des nanoparticules d'or, et en particulier des petites nanoparticules (de diamètre inférieur à $10nm$) enrobées de thiol qui sont les principaux objets que nous avons étudiés. Cette partie se veut détaillée pour comprendre les paramètres influençant la réponse optique des particules d'une part, et de leur organisation d'autre part. Le chapitre se termine par la caractérisation méthodique des nanoparticules que nous avons utilisées en absence de cristal liquide.
3. le chapitre 3 développe l'étude des films hybrides cristaux liquides/nanoparticules dans un régime de faible densité. L'auto-organisation des particules dans la matrice cristal liquide est étudiée par différentes techniques d'imagerie et d'optique.
4. le chapitre 4 présente une étude par diffraction des rayons X d'un film mince de « stries huileuses » en absence de nanoparticule. Elle est complétée par des caractérisations par microscopie optique et microscopie à force atomique. Un modèle structural est proposé et appliqué pour comparaison aux résultats obtenus pour un film hybride cristal liquide/nanoparticules d'or de plus grande épaisseur.
5. le chapitre 5 achève nos travaux par une étude des films hybrides fortement dopés. L'influence de la taille des nanoparticules et de la concentration y sont étudiées. Une confrontation avec le modèle structural mis en place au chapitre 4 permet d'envisager la localisation des nanoparticules au sein du cœur des défauts topologiques de la matrice smectique.

De la frustration moléculaire au piégeage des particules

Sommaire

1.1 Généralités sur les cristaux liquides	3
1.1.1 Des matériaux mésomorphes	4
1.1.2 Existence des phases	4
1.2 Énergie et déformations dans les smectiques	7
1.2.1 Structure, déformation et énergie élastique	7
1.2.2 Défauts topologiques et déformations élastiques dans les smectiques	9
1.3 Réseaux de défauts localisés à 1D : les stries huileuses	14
1.3.1 Substrat imposant un ancrage planaire : cristaux et polymères frottés	15
1.3.2 Les stries huileuses	16
1.3.3 Objectifs	21
1.4 Cristaux liquides et colloïdes	23
1.4.1 Cas des particules micrométriques : interaction défaut-défaut	23
1.4.2 Cristaux liquides et nanocolloïdes	28
1.4.3 Interaction des nanoparticules et défauts ponctuels	30
1.4.4 Cas des phases bleues	31
1.4.5 Cas des smectiques	32

1.1 Généralités sur les cristaux liquides

Pour écrire cette introduction de nombreuses sources étaient disponibles, nous nous sommes inspirés de deux livres fondamentaux pour l'étude des cristaux liquides que sont « La Physique des cristaux liquides. » de de Gennes dont la première édition date de 1972 [de Gennes 1995] et « Points. Lignes. Parois. » de Kléman paru en 1977 [Kléman 1977], mais aussi des deux tomes de Oswald et Pieranski [Oswald 2005a, Oswald 2005b].

4 Chapitre 1. De la frustration moléculaire au piégeage des particules

1.1.1 Des matériaux mésomorphes

Les cristaux liquides sont des matériaux mésomorphes. Composés de molécules organiques dites « mésogènes », ils présentent des phases avec un degré d'organisation de la matière intermédiaire entre la phase solide-cristalline et la phase liquide-isotrope, selon la description de Georges Friedel [Friedel 1922]. C'est Otto Lehmann qui le premier les a baptisés dans son « über fließigen Kristalle » [Lehmann 1889], dénomination critiquée par Friedel qui préfère le terme de composés mésogènes. Ce dernier est le premier à avoir reconnu la réalité des phases cristal liquide. Il en a d'ailleurs établi la classification [Friedel 1922] qui s'est enrichie au cours des années, les chimistes étant capables de créer de nouvelles phases avec des matériaux de plus en plus complexes et exotiques [Lehmann 2006]. Les cristaux liquides présentent aujourd'hui un grand polymorphisme.

Lorsque l'apparition de l'état mésomorphe dépend de la concentration moléculaire dans un solvant (liquide isotrope), les cristaux liquides sont dits lyotropes. Le cas qui nous intéresse, concerne la famille des thermotropes, aux mésophases « pures » qui surviennent en faisant varier la température. Le niveau d'organisation décroît en général avec l'augmentation en température. Les thermotropes peuvent être constitués de molécules calamitiques (en bâtonnet) ou discotiques (sous forme de disque). Leur caractéristique est de présenter une tête ou un cœur rigide auquel est associé une partie flexible (chaîne alkyle par exemple). Le 4-octyl-4'cyanobiphényle, 8CB, objet de notre étude, appartient aux thermotropes calamitiques. Pour cette catégorie, on peut distinguer deux grands types de phase : la phase nématique observée à plus haute température et la phase smectique. Elles se décomposent elles-mêmes en sous-classes caractérisées par leurs degrés de brisure de symétrie.

Nous nous intéressons au 8CB pour sa phase smectique « A » à température ambiante. Il présente également une phase nématique (figure 1.3). Nous présentons ici une description générale des cristaux liquides, en particulier des phases nématique et smectique A, illustrées à partir du 8CB.

1.1.2 Existence des phases

L'apparition des mésophases est étroitement liée à la structure moléculaire. C'est l'association par une liaison covalente de deux corps aux phases très éloignées qui permet la création de ces mésophases. Par cette liaison, la séparation de phase devient impossible et le système doit trouver une autre solution au conflit intramoléculaire. Les mésophases sont la réponse à la frustration moléculaire, comme illustré figure 1.1 [Oswald 2005a].

Les n-alkyl-n'-cyanobiphényles sont des molécules possédant une chaîne alkyle flexible et une tête polaire rigide, constituée d'un groupement biphényle très polarisable au bout duquel est branché un groupement cyano porteur d'un fort moment dipolaire (4,9D pour le 8 CB)(figure 1.3). L'apparition des phases, quand la température varie, dépend de la longueur de la chaîne alkyle. [Oswald 2005a]

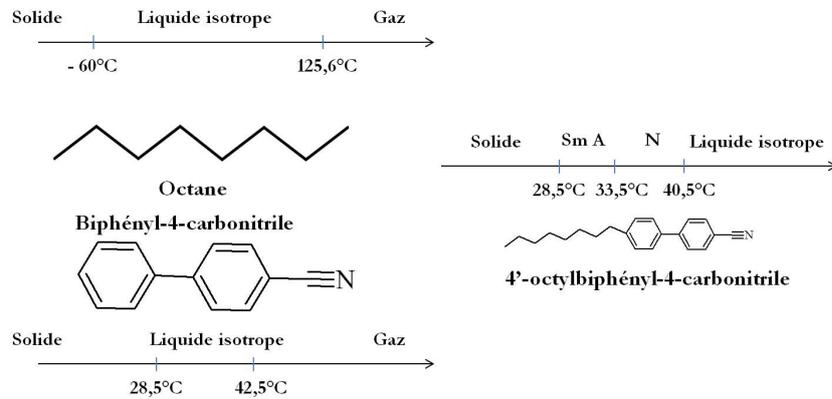


FIGURE 1.1 – Apparition des phases mésomorphes par frustration moléculaire.

1.1.2.1 La phase nématique

La phase nématique casse la symétrie d'orientation des molécules de la phase liquide isotrope. Les molécules s'orientent toutes en moyenne dans une direction caractérisée par le paramètre macroscopique \mathbf{n} (fig. 1.2), appelé directeur nématique. Elles restent libres de se mouvoir dans les trois directions de l'espace, leurs centres de masse étant uniformément répartis. Il s'agit d'un ordre d'orientation à longue portée.

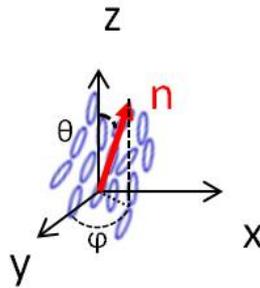


FIGURE 1.2 – Directeur nématique

D'un point de vue microscopique, l'ordre de la phase est caractérisé par le paramètre d'ordre S , paramètre moyen calculé à partir de la fonction de distribution de l'orientation des molécules par rapport au directeur :

$$S = \frac{1}{2} \langle (3 \cos^2 \theta - 1) \rangle \quad (1.1)$$

Cette orientation confère aux cristaux liquides des propriétés de biréfringence. C'est cette propriété qui a d'ailleurs permis leur découverte par le chimiste Friedrich

6 Chapitre 1. De la frustration moléculaire au piégeage des particules

Reinitzer, en 1888 grâce aux couleurs observées avant la transition solide-liquide des esters de cholestérol. Jusqu'alors les propriétés de biréfringence étaient attribuées aux cristaux. On remarque ici que bien que la plupart des cristaux liquides soient des matériaux de synthèse, ils ont été observés pour la première fois dans des composés naturels. La biréfringence est définie par un axe de propagation extraordinaire de la lumière, aligné avec le directeur \mathbf{n} , caractérisé par l'indice extraordinaire n_e , et un indice ordinaire n_o dans le plan perpendiculaire à l'axe extraordinaire.

1.1.2.2 La phase smectique

Pour la phase smectique, un ordre positionnel s'ajoute, à l'ordre orientationnel, il est limité à une seule direction de l'espace. Il s'agit d'une phase lamellaire pour laquelle les molécules s'organisent en couches parallèles les unes aux autres. Les molécules sont libres de diffuser à l'intérieur des couches. En revanche les translations perpendiculairement aux couches doivent être un multiple de l'épaisseur des couches. Pour la phase smectique A, les molécules sont en moyenne perpendiculaires aux plans des couches. Le directeur « \mathbf{n} » est donc perpendiculaire au plan des couches (figure 1.3). Comme pour la phase nématique on définit un indice extraordinaire n_e parallèle à \mathbf{n} , perpendiculairement au plan des couches et un indice ordinaire n_o dans le plan des couches. La phase smectique du 8CB est en réalité organisée en « bicouches » où les molécules s'organisent en position antiferromagnétique, assurant la neutralité de la phase. Ces « bicouches » sont d'épaisseur constante 3,16 nm [Leadbetter 1976].

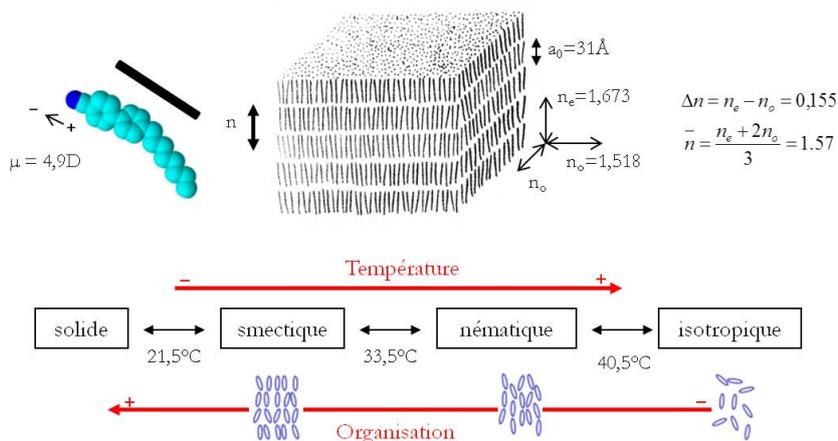


FIGURE 1.3 – Propriétés caractéristiques du 8 CB

1.2 Énergie et déformations dans les smectiques

Les smectiques sont décrits par une théorie élastique principalement non linéaire pouvant donner lieu à des anomalies. Ils sont d'excellents candidats pour une étude fondamentale des déformations élastiques et des géométries dans les milieux lamellaires. Notre étude porte sur des films minces (<500 nm) semi libres. A cette échelle, les contraintes d'interfaces sont telles que les défauts gouvernent la structure. Nous voulons les comprendre pour en avoir la maîtrise. Afin d'appréhender ces structures, il est indispensable de saisir la balance des énergies en présence.

1.2.1 Structure, déformation et énergie élastique

La déformation du cristal liquide va faire évoluer le directeur \mathbf{n} dans l'espace. Deux paramètres vont principalement influencer l'énergie libre du système. Le premier que nous allons présenter est l'ancrage. Le deuxième paramètre est sa capacité à se déformer.

$$F = E_{\text{ancrage}} + E_{\text{déformations}} \quad (1.2)$$

1.2.1.1 Ancrage et énergie de surface

L'énergie d'interface par unité de surface peut se décomposer en une tension de surface σ_0 et une énergie d'ancrage ω par unité de surface.[Kleman 2002]

$$\sigma(\theta, \varphi) = \sigma_0(\theta_0, \varphi_0) + \omega(\theta - \theta_0, \varphi - \varphi_0) \quad (1.3)$$

L'ancrage désigne la direction d'orientation stable du directeur \mathbf{n} par rapport à une surface ou une interface. L'énergie d'ancrage correspond à l'énergie à fournir pour dévier le directeur des angles d'ancrage azimutal (φ_0) et zénithal (θ_0) définis par les coordonnées polaires dans le référentiel lié à l'interface. On peut découpler les énergies d'ancrage en énergie azimutale et zénithale pour de faibles déviations. On obtient l'expression proposée par Rapini et Papoular[Rapini 1969] :

$$\omega_\theta = \frac{1}{2} \omega_\theta \sin^2(\theta - \theta_0); \omega_\phi = \frac{1}{2} \omega_\phi \sin^2(\phi - \phi_0) \quad (1.4)$$

L'ancrage est dit homéotrope lorsque l'orientation du directeur \mathbf{n} est normale à l'interface, $\theta = 0^\circ$, planaire lorsqu'il est parallèle, $\theta = 90^\circ$, et tilté lorsque il est dévié d'un angle azimutal et/ou zénithal par rapport à l'interface.

L'énergie de surface se décompose finalement en autant de termes que d'interfaces :

$$F_{\text{ancrage}} = E_{\text{interface1}} + E_{\text{interface2}} \dots \quad (1.5)$$

Cette notion d'ancrage est valable pour la phase nématique. A priori, elle n'est pas valable pour la phase smectique mais il a été démontré qu'avec certains substrats,

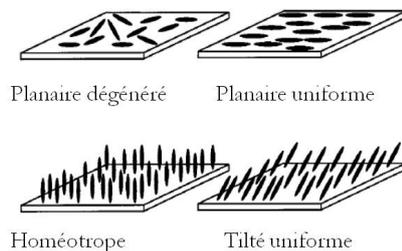


FIGURE 1.4 – Représentation des différents types d'ancrage, issue de [Dierking 2006]

l'ancrage est de type nématique [Lacaze 2011], probablement du fait d'une sous-couche nématique [Lacaze 2007] comme pour la phase smectique à ceci près que le directeur reste normal aux couches. Les valeurs énergétiques vont dépendre de la phase et de la qualité de l'interface, une interface fluide est évidemment plus déformable qu'une interface solide.

1.2.1.2 Énergie élastique de Frank-Oseen

L'énergie libre de déformation, i.e. l'énergie élastique, a d'abord été établie dans les nématiques. Trois types de déformation liées aux variations du directeur \mathbf{n} sont considérées. Chacune est associée à un module d'élasticité (en J/m) : K_1 , pour les déformations dites en éventail (divergence du directeur, « splay »), K_2 , pour les déformations de flexion et K_3 , pour les déformations de torsion. En se limitant aux dérivés du premier ordre, à partir des travaux d'Oseen, Frank a obtenu la formule de l'énergie élastique par unité de volume suivante [de Gennes 1995] :

$$\rho f = \frac{1}{2} K_1 (\text{div } \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_2 (\vec{n} \cdot \vec{rot} \vec{n}) + \frac{1}{2} K_3 (\vec{n} \times \vec{rot} \vec{n}) \quad (1.6)$$

Dans le cas des milieux lamellaires, toutes les déformations ne sont pas permises du fait du confinement des molécules dans les couches. Seul le terme de « splay » lié à la courbure reste : $K_1 (\text{div } \vec{n})^2 \approx \frac{K_1}{R^2}$, avec R , le rayon de courbure des couches. Ce terme prend en compte l'énergie de courbure des couches considérées d'épaisseur constante, par la suite on considère $K_1 = K$. Le terme en K_2 disparaît dans l'approximation où le directeur \vec{n} reste normal aux couches car $\vec{n} \cdot \vec{rot} \vec{n} = 0$. Le terme en K_3 est lié à la compression-dilatation des couches : pour une épaisseur constante, à condition que le rayon de courbure R ne soit pas trop petit, ce terme est négligeable puisque $\vec{rot} \vec{n} = 0$. Le phénomène de compression-dilatation peut être traité comme une perturbation. On introduit alors un terme supplémentaire à l'énergie libre, $\frac{B\varepsilon^2}{2}$, où B est le module de compressibilité en J/m^3 et ε la dilatation relative de la couche [Kléman 1977]. On obtient finalement l'expression de l'énergie libre :

$$\rho f = \frac{K}{2R^2} + \frac{B\varepsilon^2}{2} \quad (1.7)$$

Cette équation est valable à condition que R ne soit pas trop petit. On définit la courbure limite $\lambda = \sqrt{\frac{K}{B}}$, échelle pour laquelle la courbure est de l'ordre de grandeur de la compression : donc la condition pour que l'équation 1.7 soit valable est $R > \lambda$.

Le coût énergétique des fluctuations d'épaisseur au sein des couches est élevé : à l'équilibre $\lambda \approx 10\text{\AA}$ (de l'ordre de l'épaisseur d'une couche [de Gennes 1995]) et l'énergie de courbure ($K_1 \approx 10^{-11}\text{J/m}$) [Bradshaw 1985], ce qui nous donne $B \approx 10^7\text{J/m}^3$. On considèrera donc qu'il n'y a pas de dilatation compression en dehors des défauts localisés. Lorsque les déformations deviennent trop importantes, les défauts apparaissent pour les confiner. Finalement :

$$E_{\text{déformations}} = E_{\text{courbure}} + E_{\text{défauts}} \quad (1.8)$$

Nous décrirons plus loin la structure de nos films minces de 8CB. Néanmoins, maintenant que les notions d'ancrage et de déformation ont été introduites, il est important de souligner la structure étonnante de nos films : soumis à un ancrage antagoniste entre deux interfaces, le 8CB se déforme pour se stabiliser en un réseau de défauts localisés. Les défauts ne s'étendent pas à trois dimensions, ne sont pas isolés les uns des autres, ils se structurent en ligne et parois périodiques auto-assemblées. Avant de détailler ce que l'on sait aujourd'hui de ces réseaux, et d'introduire ce que leur étude permettra de comprendre quant aux déformations de phases lamellaires au sens large, introduisons les défauts possibles dans les smectiques.

1.2.2 Défauts topologiques et déformations élastiques dans les smectiques

Lors de la croissance des phases cristal liquide, des défauts vont naturellement apparaître du fait de l'empiètement des domaines les uns sur les autres (comme la nucléation peut naître en différents points), mais aussi du fait de contraintes extrinsèques. Le confinement entre deux interfaces, la frustration entre des ancrages antagonistes, des impuretés ou encore des phénomènes de cisaillement peuvent créer des défauts structuraux à une ou deux dimensions. Leur coût énergétique dépend du degré de désordre qu'ils introduisent.

Ces défauts vont former des « textures » caractéristiques de leur phase et aisément observables par microscopie optique polarisée [Dierking 2006]. Lorsque la phase est complètement formée, cette texture peut évoluer vers une structure stable ou métastable : les défauts sont susceptibles de se réarranger s'ils ne correspondent pas à une structure d'équilibre, le temps de relaxation dépendant de la fluidité des phases [Williams 1975]. Pour les smectiques, du fait de la structure lamellaire, et d'une fluidité des molécules uniquement dans le plan des couches, on s'attend à une relaxation plus lente que pour les nématiques.

1.2.2.1 Défauts à une dimension [Williams 1975, Williams 1978]

Les défauts isolés à une dimension sont de deux catégories : orientationnel ou translationnel.

Les disinclinaisons sont les défauts d'orientation.

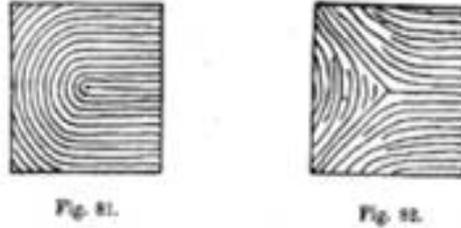


FIGURE 1.5 – Lignes de disinclinaison

Les disinclinaisons sont des dislocations de rotation. On les trouve dans les nématiques et les smectiques. Pour les smectiques, elles présentent une contrainte des couches supplémentaire : elles vont être des lignes autour desquelles les couches vont tourner. Elles sont caractérisées par un vecteur de Burgers \mathbf{b} comme dans les solides (le vecteur de Burgers sera défini ici comme le défaut de fermeture d'un circuit reliant les couches voisines et encerclant la ligne de dislocation). L'énergie d'une disinclinaison s'écrit d'après [de Gennes 1995] :

$$E_{disinclinaison} = \frac{\pi}{2} K \ln \frac{b a_0}{2r_c} + E_C \quad (1.9)$$

avec r_c , le rayon de coupure, \mathbf{b} le vecteur de Burgers, a_0 et E_C , l'énergie de ligne.

Les dislocations sont les défauts de translation.

Une dislocation est une ligne de défaut avec annihilation d'une couche parallèle (vis) ou perpendiculaire (coin) au défaut. Elle entraîne très localement des phénomènes de dilatation/compression des couches environnantes. Le vecteur de Burgers sera parallèle aux dislocations vis et perpendiculaires aux dislocations coins : $\vec{b} = N a_0 \hat{z}$, \hat{z} est le vecteur unité le long de la normale aux couches, N est le nombre de couches, a_0 l'épaisseur d'une couche.

L'énergie par unité de ligne d'une dislocation coin s'écrit :

$$E_{coin} = \frac{K b^2}{2 \lambda \xi} + E_C \quad (1.10)$$

avec ξ , la distance caractéristique de pénétration de la déformation (inversement proportionnelle à λ , fig.1.7), et $E_c = \gamma_c \xi$, où γ_c est l'énergie de coupure proportionnelle à b .

Pour de petites dislocations (fig.1.6c) cette formule se simplifie, l'énergie du cœur du défaut s'écrit alors :

$$E_{coin} = \sqrt{2\pi} B^{\frac{1}{4}} K^{\frac{1}{4}} \gamma_c^{\frac{1}{4}} b \quad (1.11)$$

Williams et Kléman, d'après leurs observations par microscopie de dislocations géantes ($b > 5 a_0$, fig.1.6d), montrent que ces dislocations sont en réalité composées

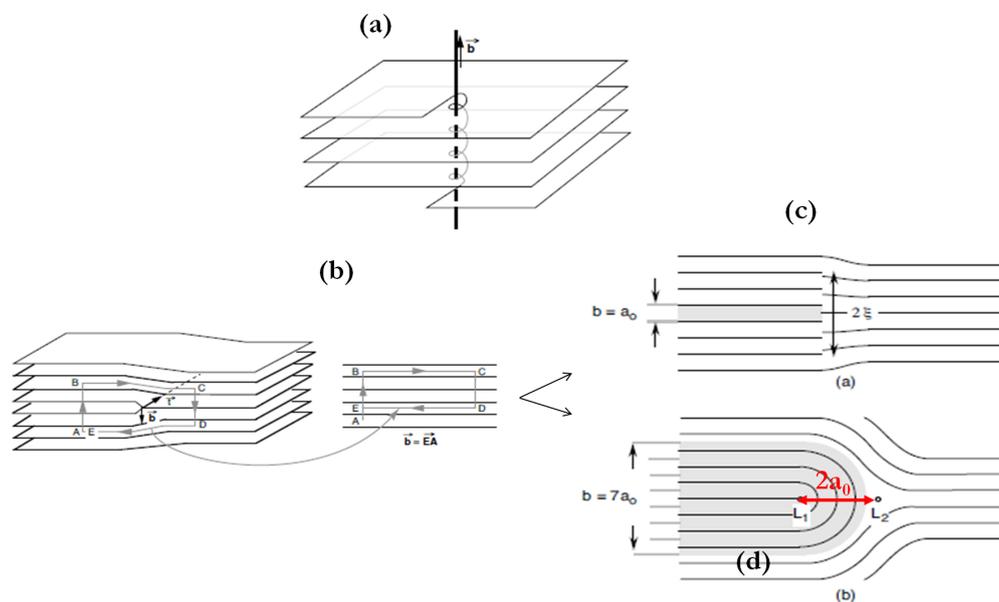


FIGURE 1.6 – a) Défaut de translation : Dislocations « vis » (en haut) ; b) Dislocation « coin » (en bas) : à droite exemples de c) dislocation simple avec annihilation d'une couche (glissement perpendiculairement aux couches), d) dislocation géante associée à deux lignes de diinclinaisons [Oswald 2005b].

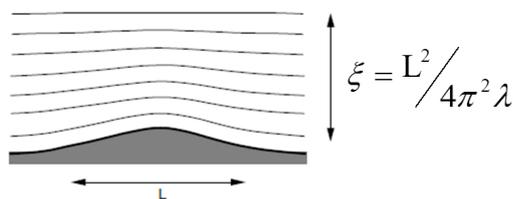


FIGURE 1.7 – Longueur de pénétration d'une déformation dans un milieu smectique [Oswald 2005b]

12 Chapitre 1. De la frustration moléculaire au piégeage des particules

en leur cœur de deux lignes de disinclinaison autour desquelles les couches tournent réduisant ainsi l'énergie de dilatation-compression. Dans les cas des dislocations géantes, l'énergie du cœur des dislocations n'est plus une simple énergie de coupure (éq :1.10) et s'écrit :

$$E_c = \frac{\Pi K}{2} \ln \frac{b}{2r_c} + E_0 \quad (1.12)$$

Dans le cadre de notre étude, nous voyons ici que ces cœurs en étant hautement énergétiques apparaissent de bons candidats pour piéger les particules. En étudiant le piégeage par ce type de défaut, on peut espérer en obtenir une meilleure compréhension.

1.2.2.2 Défauts à deux dimensions

Les défauts à deux dimensions peuvent être des joints de grains ou des défauts composites. Par définition, un joint de grain est la surface ou l'interface qui sépare deux objets. Dans notre cas, il s'agit de deux domaines cristal-liquides. Le désordre du joint de grain va dépendre de la désorientation des domaines les uns par rapport aux autres. Pour les smectiques, le joint de grain va pouvoir introduire des défauts topologiques d'orientation et de translation selon la désorientation associée.

Coniques focales

Il s'agit de défauts combinés d'orientation θ et de translation aboutissant à des défauts complexes de courbures, les effets de compression et de dilatation des couches restant confinés à des lignes ou des points. Les coniques focales sont les premiers défauts macroscopiques à avoir été observés dans les smectiques. Elles sont aisément repérables du fait de leur grande taille et caractéristiques des films smectiques épais. Elles n'apparaissent qu'au dessus d'une certaine épaisseur de film lorsque la déformation et la courbure deviennent trop importantes. Elles sont caractérisées par deux lignes de défauts autour desquelles les couches, d'épaisseurs maintenues constantes, vont se courber : une hyperbole et une ellipse conjuguée (figure 1.8a). On comprend alors leur nom de conique focale :

- *conique* car l'hyperbole et l'ellipse sont définies comme des coniques propres : l'hyperbole étant l'intersection d'un plan et d'un cône de révolution qui coupe les deux branches du cône (coupe longitudinale) et l'ellipse, l'intersection d'un plan et d'un cône de révolution qui coupe le cône de part en part (coupe transversale).
- *focale* car ces deux objets possèdent un centre de symétrie commun : le sommet de l'hyperbole passe par l'un des foyers de l'ellipse. Le sommet de l'ellipse passe par le foyer de l'hyperbole. Ainsi, la dilatation est concentrée au niveau des ellipses et des hyperboles.

Les parois de torsions

Parce qu'il ne peut y avoir de torsion continue dans les smectiques A, le

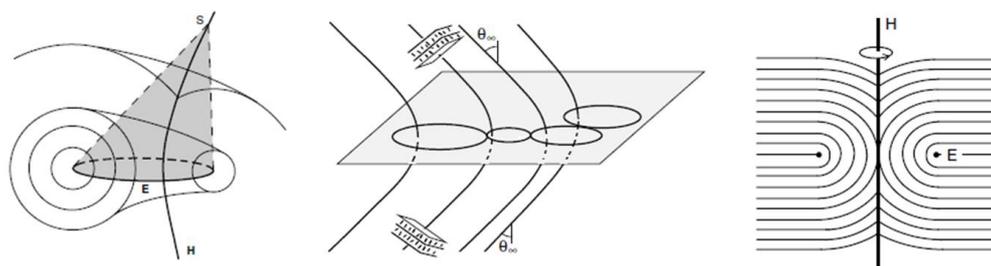


FIGURE 1.8 – Coniques focales : a vu en coupe ; b dégénérescence des coniques : les ellipses sont dans un même plan et les hyperboles parallèles entre elles ; c vue en coupe d'une conique focale toroïdale : l'ellipse est un cercle, l'hyperbole une droite [Oswald 2005b].

seul moyen d'imposer une torsion entre deux domaines est de créer un réseau bidimensionnel de dislocation vis.

Les parois de flexion

Elles constituent des zones de raccordement d'épaisseurs finies de domaines d'orientations distinctes. Ces parois sont caractérisées par l'angle θ_∞ de désorientation entre les couches des domaines opposés.

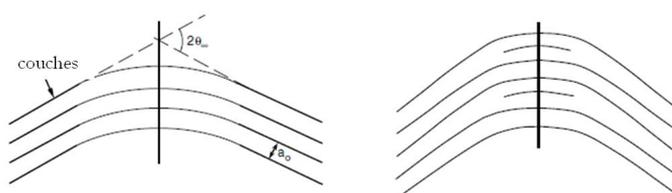


FIGURE 1.9 – Parois de flexion : à gauche paroi de courbure simple, à droite paroi de courbure associée à des dislocations qui permettent de relaxer les contraintes d'une courbure trop importante.

L'énergie augmente non linéairement avec θ . On définit alors deux types de paroi en fonction de θ :

- *Les parois de courbures* (ou mur de courbure) pour θ petit, (quelques degrés seulement) : les couches se courbent sans s'interrompre. L'expression de l'énergie de courbure par unité de surface s'écrit :

$$E_c = 2\sqrt{KB}(\tan\theta_\infty - \theta_\infty) \approx \frac{2}{3}\sqrt{KB}\theta_\infty^3 \quad (1.13)$$

L'énergie augmente de manière abrupte en θ^3 .

14 Chapitre 1. De la frustration moléculaire au piégeage des particules

- Dès que l'on dépasse quelques degrés ($\theta < 25^\circ$), *les parois mixtes* apparaissent. À la courbure sont associées des dislocations, l'énergie augmente alors seulement comme θ^2 , l'énergie est principalement dominée par l'énergie des dislocations.

$$E_{\text{combinaison}} \approx \frac{K}{a_0} \theta_\infty^2. \quad (1.14)$$

D'après C. Williams, lorsque θ_∞ augmente encore, apparaissent les parois de conique focale ou paroi de Grandjean : les ellipses se retrouvent dans un même plan, le plan de courbure et les hyperboles sont parallèles les unes aux autres (figure 1.8 b). Pour un ancrage planaire dégénéré, on obtient un réseau de conique focale dite « toroïdales » (fig. 1.8). L'ellipse est dégénérée en cercle et l'hyperbole en droite. Nos films ultraminces sont frustrés entre deux ancrages antagonistes (dont un ancrage planaire non dégénéré) et présentent des désorientations des couches smectiques de 90° d'une interface à l'autre. En raison de l'ancrage planaire non dégénéré imposé à une des interfaces et de leur faible épaisseur ($< \mu m$), les films se stabilisent en réseaux linéaires de défauts, les « stries huileuses ». ¹ Ce système équivaut à une dégénérescence à une dimension des défauts des coniques focales. Les effets d'interface deviennent aussi important voir plus important que les effets de volumes. Nous avons accès par l'étude de ce système à une physique des films minces ouvrant l'accès au cœur des défauts.

1.3 Réseaux de défauts localisés à 1D : les stries huileuses

Soumis à un ancrage antagoniste, les couches smectiques vont pouvoir se courber facilement ; en revanche la compression et la dilatation des couches demandent une plus grande énergie et sont donc confinées à des lignes ou des murs de défauts d'extension nanométrique [Kléman 1977].

Nous avons dit que pour un film contraint entre un ancrage homéotrope et un ancrage planaire dégénéré, ie isotrope, ces coniques focales sont dites toroïdales : l'hyperbole se transforme en ligne droite et l'ellipse en cercle. Il en va différemment pour un ancrage planaire unidirectionnel. Nous nous intéressons à des films semi-libres frustrés entre un substrat (bien choisi) qui impose un ancrage planaire unidirectionnel et l'air qui impose un ancrage homéotrope.

1. Les stries huileuses ont pour la première fois été observées par O. Lehmann pour des films confinés entre deux ancrages homéotropes. Elles ont ensuite été décrites par G. Friedel. Elles sont principalement caractérisées par des ellipses dégénérées en disinclinaisons.

1.3.1 Substrat imposant un ancrage planaire : cristaux et polymères frottés

1.3.1.1 Sur substrat cristallin

Il est connu depuis des travaux de Charles Mauguin sur Mica muscovite poursuivis par François Grandjean que des surfaces cristallines planes orientent des « liquides mésomorphes » [Mauguin 1913, Grandjean 1937]. Elles peuvent imposer un ancrage planaire aux molécules d'un cristal liquide, en les orientant selon une ou plusieurs directions d'azimut en lien avec la cristallographie de leur surface, donnant lieu à un ancrage dit monostable (comme sur mica) ou multistable (comme sur MoS₂). Déposées sur des substrats cristallins, des molécules organiques sont capables de s'auto-organiser en monocouche pour former un cristal bidimensionnel. C'est par exemple le cas pour la famille des nCB [Smith 1989, Iwakabe 1992]. Sur MoS₂, Lacaze, et coll. ont ainsi démontré le lien entre l'organisation de la monocouche de 8CB [Lacaze 2004a] et l'orientation des domaines cristal liquide [Lacaze 2004b]. Cette étude a d'ailleurs été généralisée aux autres molécules de la famille des nCB en phase nématique aussi bien que smectique [Lacaze 2011]. La question du passage de l'ordre cristallin bidimensionnel (paramètre d'ordre $S=1$) à la phase cristal liquide smectique n'est à ce jour pas résolu. Li et Lavrentovich ont démontré que les couches smectiques peuvent se dilater et même se briser pour respecter l'ancrage [Li 1994]. Nous reviendrons sur ce point lors de la présentation des stries huileuses sur MoS₂. Des substrats cristallins sont donc capables grâce entre autres à leur planéité de parfaitement orienter des molécules physisorbées à leurs surfaces.

Il est aujourd'hui bien connu que des substrats « amorphes » de polymère rendus anisotropes en surface par frottement (par exemple) sont également capables d'orienter les cristaux liquides. Pour des études et des applications en optique, ce type de substrat est avantageux.

1.3.1.2 Sur polymère frotté

Mauguin, de nouveau, a ouvert la voie en montrant que des surfaces amorphes (en l'occurrence du verre) pouvaient, après frottement, orienter les molécules [Mauguin 1911]. Ce phénomène a été étendu aux surfaces organiques [Castellano 1983]. Avant le frottement, la surface du polymère est simplement rugueuse et isotrope. Elle impose souvent un ancrage planaire dégénéré. Après frottement, les chaînes principales du polymère sont réorientées en surface, et vont permettre l'alignement des molécules de cristal liquide [Stohr 1998]. Cela reste valable pour tous les polymères induisant un ancrage planaire.

Il peut exister un pré-tilt hors du plan qui dépend de la nature du polymère. On peut déterminer ce tilt par des expériences de génération de seconde harmonique [Zhuang 1995].

Parmi les polymères les plus utilisés se trouve la famille des polyimides. Ils sont constitués d'une chaîne principale sur laquelle sont branchées des chaînes secon-

16 Chapitre 1. De la frustration moléculaire au piégeage des particules

daïres, qui, elles, ne sont pas orientées par le frottement [Oh-E 2001]. L'orientation des molécules de cristal liquide reste imparfaite en raison du désordre créé par ces chaînes. Oh-E, et coll. ont montré que pour les molécules de 5CB physisorbées à la surface du polyimide frotté, le paramètre d'ordre nématique S est égale à 0,3 seulement. De plus, l'ancrage est tilté. Pour le 8CB, en phase nématique un angle de tilt a été déterminé autour de 10° (sur polyimide P6) [Zhuang 1994].

Une autre étude pour la famille des alcools polyvinyliques, qui ne possèdent qu'une simple chaîne, a montré que le paramètre d'ordre mesuré pour une monocouche de 8CB évaporé à sa surface est de 0,54 [Wei 2000]. Un léger tilt du au sens du frottement ($\approx 2^\circ$) peut être induit. Les films frustrés que nous étudions sont des réseaux de défauts créés du fait des fortes contraintes d'interfaces et de leur interaction. Ils ont d'abord été découverts et étudiés sur des substrats cristallins.

On peut à ce stade se demander si sur substrat de polymère, les contraintes seront suffisantes pour créer des auto-organisations de défauts similaires.

1.3.2 Les stries huileuses

On les définit donc comme des coniques focales à une dimension : l'hyperbole se transforme en paroi de courbure et l'ellipse en ligne de disinclinaison. Le tore formé par les coniques focales s'ouvre.

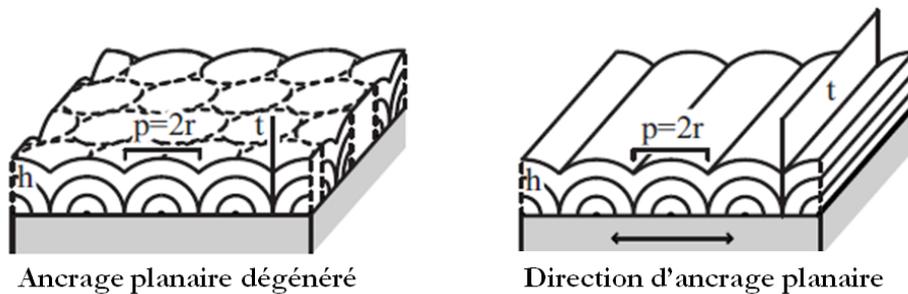


FIGURE 1.10 – Film smectique frustré entre deux ancrages antagonistes homéotrope et planaire : a) Planaire dégénéré : formation d'un réseau bidimensionnel de coniques focales toroïdales : l'hyperbole « t » est une droite ; b) planaire unidirectionnel : formation d'un réseau 1D de stries huileuses : l'hyperbole est transformée en mur de courbure [Zappone 2008].

Les stries huileuses ont pour la première fois été décrites en détail sur substrat de MoS_2 , puis plus récemment sur Mica. Sur ces deux substrats, elles se transforment en réseau de coniques focales bidimensionnelles au-delà d'une épaisseur critique [Michel 2002, Zappone 2008, Zappone 2012]. La limite d'épaisseur est cependant différente : 350nm sur MoS_2 , supérieure au μm sur mica. Cette différence de barrière démontre l'importance de l'énergie de surface pour stabiliser la struc-

ture et donc le rôle important du substrat. Ce dernier ne se borne pas simplement à orienter les molécules à son interface. L'énergie de surface doit être suffisamment forte pour stabiliser les déformations du volume associées aux stries huileuses.

1.3.2.1 Structure des stries

Michel et coll., ont établi sur MoS₂ un modèle structural géométrique en combinant les résultats expérimentaux obtenus par microscopie à force atomique (AFM), microscopie optique et diffraction des rayons X. L'AFM a permis d'étudier l'interface avec l'air, la microscopie optique d'étudier la biréfringence et de déterminer les épaisseurs des films (teintes de Newton). Enfin pour l'étude par rayons X (rayonnement synchrotron), l'intensité diffractée est proportionnelle au nombre de couches dans la direction faisant un angle α avec le substrat (fig.4.20a : elle permet de suivre la désorientation des couches imposée par l'ancrage antagoniste. Pour chaque angle α , seules les couches orientées selon les conditions de Bragg vont diffracter [Michel 2002, Michel 2004]. L'étude est limitée pour $\alpha \in [10^\circ; 85^\circ]$, occultant les informations sur les couches perpendiculaires à l'interface avec le substrat et les couches planaires à l'interface avec l'air : en dessous de 10° pour des raisons d'angle critique, il n'y a pas de signal de diffraction (le faisceau ne pénètre pas dans le film smectique) ; au delà de 80° le signal est masqué par la forte intensité due à la réflectivité. Néanmoins la montée du signal au delà de 80° témoigne de l'existence de couche planes, parallèles au substrat (fig 1.12 a).

L'AFM révèle une structure périodique tout comme la microscopie optique, qui montre également une alternance entre une zone sombre homéotrope et une zone biréfringente entre polariseur et analyseur croisés. La désorientation de 90° des couches smectiques impose une structure en hémicylindre dont l'axe est perpendiculaire à l'ancrage sur ce substrat. Pour ce type de géométrie, on s'attend à un rapport entre l'épaisseur e du films et la période P des stries de $P = 2e$, avec $e = r$, r étant le rayon du cylindre (fig.4.20c). Toujours grâce à l'étude par microscopie optique, Michel et coll. ont montré que $P > 2e$: la structure est donc aplatie (fig.4.20a et b).

Les rayons X révèlent une intensité constante entre 10° et 85° pour des films d'épaisseur supérieure à 400 nm (fig.1.12a et b, courbes bleues). Des couches qui tournent sont présentes pour accommoder la distorsion. Une strie se compose donc de deux quarts de cylindre séparés par une partie centrale aplatie. Cette zone centrale permet de diminuer la zone courbe des couches et donc de diminuer l'énergie d'interface avec l'air.

Finalement, le modèle établi sur MoS₂ prévoit une géométrie d'hémicylindres aplatis séparés par des joints de grains : les murs de courbures. A la surface du substrat reposent les lignes de disinclinaison qui jouent le rôle de centre de courbure pour les couches des deux quarts de cylindre (fig.4.20a et b).

Une étude par rayons X de films d'épaisseur inférieure à 200 nm a permis de se rapprocher du cœur des défauts en l'occurrence des disinclinaisons et de déterminer leur géométrie (fig.4.20b). En effet, à mesure que l'épaisseur diminue, on observe que

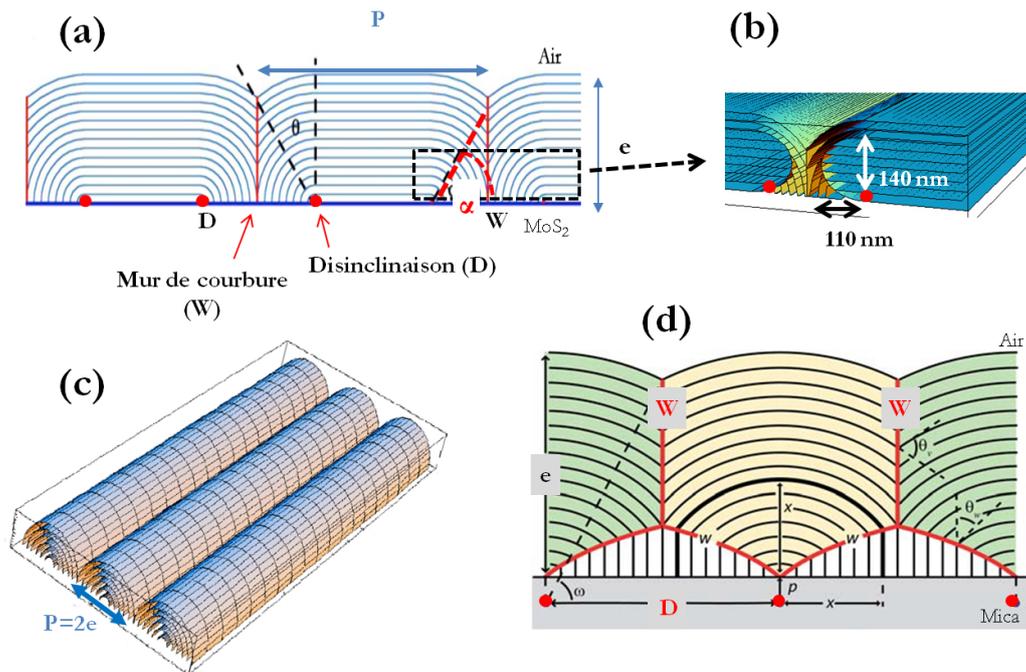


FIGURE 1.11 – Modèles structuraux : a) et b) sur MoS₂ : a) Hémicylindres aplatis de période P avec deux disinclinaisons (D) posée à la surface du substrat. Les murs de courbure (W) séparent les stries. Ils sont caractérisés par l'angle θ au sommet du mur. b) Un joint de grain tournant est identifiée autour des disinclinaisons d'extension spatiale $140 \times 110\text{nm}^2$ c) Modèle d'hémicylindre de période $P = 2e$ d) Sur mica : Les disinclinaisons sont expulsées de la structure et deviennent virtuelles. Les couches perpendiculaires apparaissent ainsi que deux murs de courbures supplémentaires pour accommoder la désorientation.

le signal (courbe rouge fig.1.12a), fonction de α , s'éloigne de plus en plus de celui d'un hémicylindre avec murs de courbure (courbes bleues). On peut donc faire l'hypothèse que la zone de disinclinaison n'évolue pas avec l'épaisseur. Elle correspond à une plus grande proportion de couches proches d'être perpendiculaire (petit α) par rapport aux couches à grand α . On peut donc associer la disinclinaison à un joint de grain tournant et ajuster son profil à partir des données de rayons X (4.20b). Pour la première fois, l'extension spatiale et la structure intime des disinclinaisons ($110 \times 140 \text{ nm}^2$) ont été déterminées [Michel 2006].

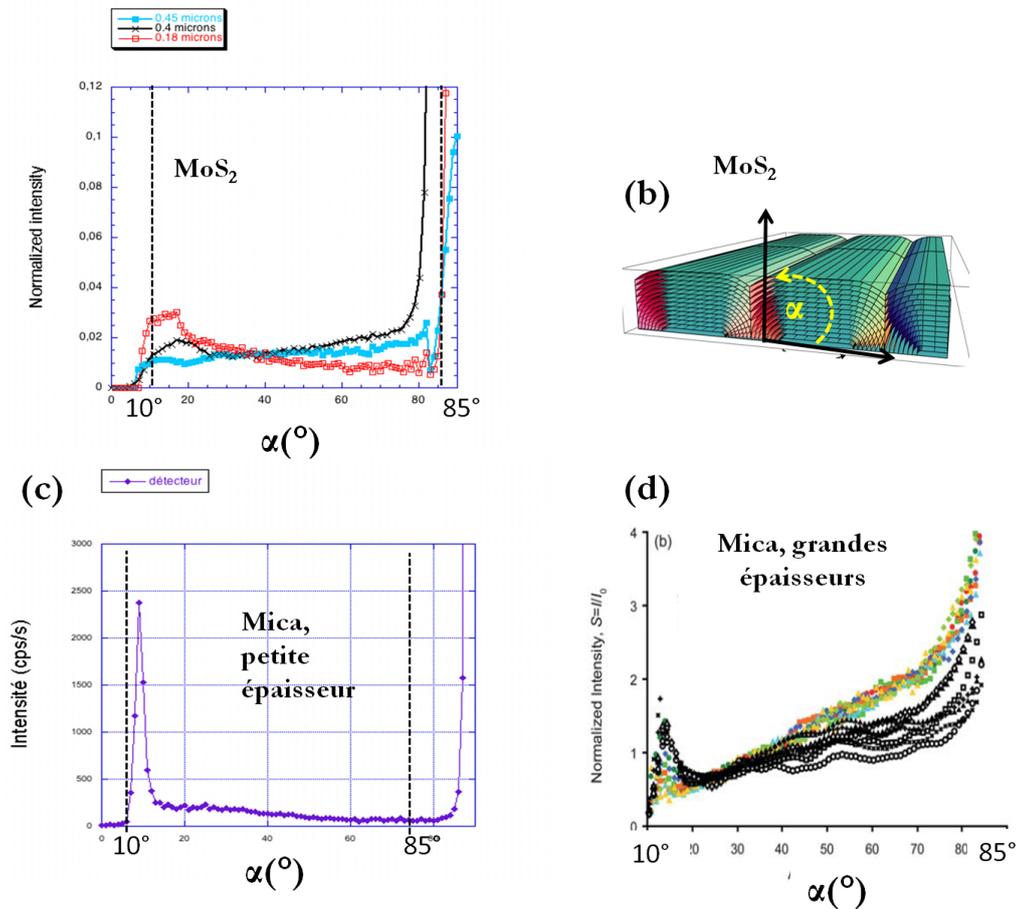


FIGURE 1.12 – Profil d'intensité de diffraction des RX en fonction de l'angle d'incidence α : a) et b) sur MoS₂ : a) Intensité relativement constante entre 10° et 85° pour les films de grandes épaisseurs (450 – 400 nm, courbes bleues) ; intensité qui décroît progressivement vers les grands angles quand l'épaisseur diminue (courbes en noir $e = 400 \text{ nm}$, en rouge $e = 180 \text{ nm}$) ; (b) Modèle établi sur MoS₂. c) et d) Sur mica : c) A petite épaisseur, le profil d'intensité rejoint celui du MoS₂ ($e = 400 - 450 \text{ nm}$) ; d) A grande épaisseur l'intensité croît vers les grands angles : le nombre de couches qui tournent n'est pas constant en fonction de α , et évolue en sens inverse du MoS₂.

20 Chapitre 1. De la frustration moléculaire au piégeage des particules

Sur mica, un modèle incluant des couches perpendiculaires est proposé dans le cadre d'étude de films plus épais que sur MoS₂. Les rayons X ont révélé une augmentation des couches qui tournent aux petits angles à l'inverse de l'évolution observée sur MoS₂ (fig.1.12d) : un modèle différent est donc introduit avec des couches perpendiculaires à l'interface avec le substrat, deux murs de courbures supplémentaires et expulsions des disinclinaisons qui deviennent virtuelles [Zappone 2011], permettant ainsi d'évacuer une structure énergiquement coûteuse (fig.4.20d).

Cette structure a été établie pour des films plus épais que sur MoS₂. Lorsque les épaisseurs deviennent inférieures au μm , les profils d'intensité des rayons X obtenus sur mica rejoignent ceux obtenus dans le cas du MoS₂ (fig.1.12c). Une véritable rupture structurale entre les films de grandes et de petites épaisseurs est mise en évidence par les rayons X sur mica, grâce à la stabilité des stries sur une grande gamme d'épaisseur. La ressemblance des structures à petites épaisseurs pose alors la question d'une structure universelle de cœurs de défauts, et d'une physique commune des systèmes lamellaires ultra-contraints.

1.3.2.2 Critique des modèles

Récemment, grâce à un nouveau dispositif expérimental (que nous présenterons au chapitre 3), nous venons de mettre en évidence l'existence des couches perpendiculaires sur mica. Cela justifie ainsi le modèle proposé sur mica et est en revanche en désaccord avec celui suggéré sur MoS₂.

Par ailleurs, sur MoS₂, la brisure d'ancrage imposée par les couches planes à proximité du substrat pose problème (zone centrale des hémicylindres présentés fig.4.20a).

Zappone et Lacaze ont proposé un modèle énergétique pour évaluer la stabilité de la structure d'une strie isolée : ils comparent la différence d'énergie par unité de longueur entre une strie isolée (fig.1.10b) et le même volume pour une structure uniforme [Zappone 2008]. La différence d'énergie s'écrit :

$$\Delta F = \underbrace{F_v + 2(l-r)\sigma}_{>0} - \underbrace{2r\Delta\sigma}_{<0} \quad (1.15)$$

Les deux premiers termes représentent l'augmentation de l'énergie due à la déformation. F_v correspond à l'énergie due à la courbure et aux phénomènes de dilatation/compression des couches : ce terme contient l'énergie des défauts. Le second terme, $2(l-r)\sigma$ correspond à l'énergie de courbure de l'interface air-8CB. Enfin le troisième terme, $2r\Delta\sigma$ correspond à l'énergie de passage ancrage planaire-ancrage homéotrope, étant donné qu'une structure uniforme (1.13) est défavorable pour un des deux ancrages (soit sur le substrat, soit à l'air). Une strie est donc stable, plus favorable qu'une structure uniforme, si $\Delta F < 0$. Les solutions stables de cette équation vont dépendre de l'épaisseur du film et de l'angle θ qui caractérise la hauteur du mur (fig.4.20a).

L'expérience et la théorie semblent en accord avec l'existence des défauts : la théorie montre que les stries ne sont stables qu'au dessus d'une certaine épaisseur h qui dépend de l'énergie d'ancrage $\Delta\sigma$.

On constate que les résultats n'aboutissent à aucune structure mixte, c'est-à-dire une structure où un défaut coexiste avec une zone uniforme, en l'occurrence en la zone centrale des hémicylindres où les couches planes arrivent « au contact » du MoS₂, fig. 4.20a). La mise en évidence des couches perpendiculaires sur mica et ces calculs montrent que le modèle établi sur MoS₂ reste incomplet.

Dans le modèle, l'angle θ est tel que $\theta \propto 1/\sqrt{\sigma}$. On constate que la détermination de l'angle stable de courbure θ est indépendant du substrat : il ne dépend que de la tension de surface à l'air. En revanche, l'épaisseur critique d'apparition du défaut dépend de l'énergie d'ancrage. On peut penser de la même façon que cette épaisseur critique sera différente pour le passage d'un réseau de stries à un réseau bidimensionnel de coniques focales et donc que l'énergie d'ancrage avec le substrat est un paramètre clé pour le contrôle de ces structures.

1.3.3 Objectifs

Récemment nous avons pu mettre en évidence l'existence des couches perpendiculaires sur mica, en travaillant à l'ESRF dans une nouvelle configuration en transmission, possible grâce à la transparence aux rayons X du substrat (faible absorption). L'accès à de nouvelles informations nous invite à poursuivre notre étude pour déterminer la structure de ces films très contraints et lever les questions qui restent ouvertes après la mise en place des premiers modèles. Sur mica, pour des films de 8CB plus épais formant un réseau bidimensionnel de coniques non toroïdales, des brisures d'ancrages ont été mis en évidence : ce réseau dense présente des violations de l'ancrage planaire [Zappone 2012, Blanc 2001]. Ce résultat ouvre le champ des perspectives pour d'autres modélisations. Nous avons dit que sur MoS₂ et mica les structures semblent finalement se rejoindre pour de petites épaisseurs. Nous ne pouvons avoir accès aux couches perpendiculaires sur MoS₂, mais en étudiant un système similaire sur polymère, on espère déterminer une structure nous permettant d'avancer dans la compréhension du rôle du substrat de façon générale.

Les matrices de défauts smectiques apparaissent par ailleurs comme de bons candidats pour créer des auto-organisations de particules [Kim 2011] : nous voulons utiliser la grande frustration de nos films, cette physique des contraintes pour créer des films hybrides où les nanoparticules seraient piégées dans le cœur des défauts. On voit tout l'avantage de travailler sur des substrats transparents de polymères frottés sur verre :

1. cela nous permet de continuer l'étude ces systèmes fortement contraints en ayant un accès aux couches perpendiculaires et aux couches qui tournent, pour ainsi remonter à la structure du film ultra contraint.
2. l'ancrage est monostable et unidirectionnel : on s'affranchit des domaines créés par les directions d'ancrage équivalentes imposées par la maille cristalline.

22 Chapitre 1. De la frustration moléculaire au piégeage des particules

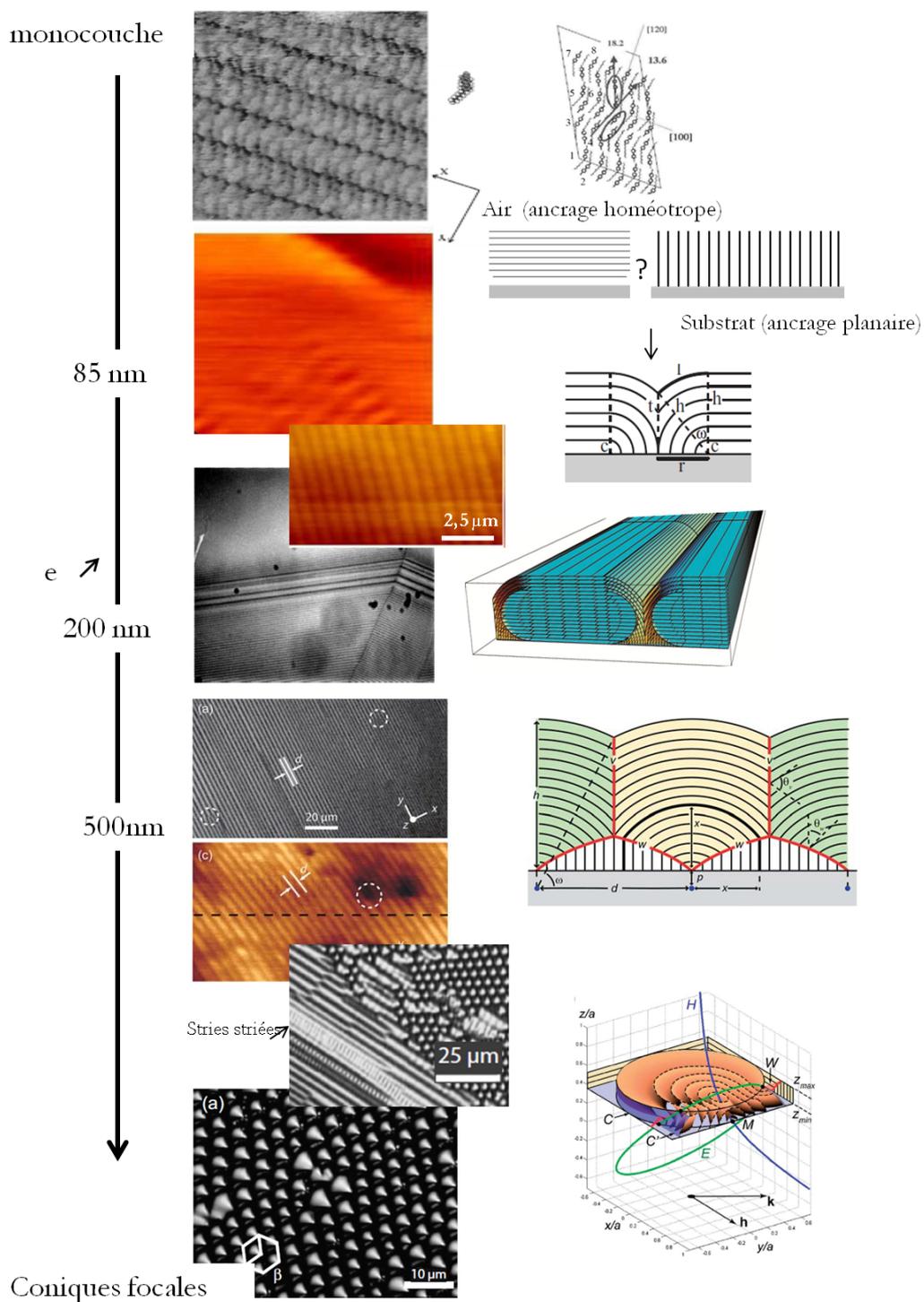


FIGURE 1.13 – Évolution structurale des films de 8CB sur substrat imposant un ancrage planaire unidirectionnel en fonction de l'épaisseur [Lacaze 2004a, Michel 2004, Michel 2006, Zappone 2008, Zappone 2011, Zappone 2012].

3. nous pouvons étudier les propriétés optiques de nos matériaux hybrides.

1.4 Cristaux liquides et colloïdes

Les premiers travaux sur l'utilisation des cristaux liquides pour auto-assembler des colloïdes ont été menés par le groupe de Poulin [Poulin 1997]. Ils ont ouvert un nouveau champ de recherche pour les cristaux liquides : l'auto-organisation par voie douce. D'abord majoritairement centrée autour des colloïdes de taille micrométriques, la recherche s'est richement étendue aux nanoparticules [Hegmann 2007, Bai 2011, Bisoyi 2011, Lagerwall 2012]. C'est l'intérêt croissant pour leurs propriétés particulières [Krahne 2011] qui a développé l'engouement pour auto-organisation dirigée [Tang 2005, Grzelczak 2010, Jones 2011]. Les matériaux hybrides nanoparticules cristaux liquides peuvent être divisés en quatre classes : les mélanges homogènes, les mélanges où les nanoparticules s'auto-organisent du fait des distorsions du directeur ou des défauts topologiques, les phases cristal-liquide à base de nanoparticules, les méthodes de synthèse de nanoparticules « in situ » dans le cristal liquide [Goodby 2008] et finalement les phases lyotropes où les nanoparticules s'auto-organisent, entre autre par solubilisation préférentielle dans certains solvants [Dif 2008, Pansu 2011]. Dans nos travaux, nous nous intéressons essentiellement à l'auto-organisation par les défauts topologiques.

1.4.1 Cas des particules micrométriques : interaction défaut-défaut

Dans une matrice cristal liquide les microparticules peuvent créer ou interagir avec les défauts en raison des déformations à longue portée (micrométriques) que ces dernières créent.

1.4.1.1 Interaction à longue portée dans un cristal liquide nématique

Poulin et coll. ont montré par analogie avec l'électrostatique, que des gouttes d'eau dispersées dans un cristal liquide nématique, créent des défauts topologiques et interagissent entre elles via les forces élastiques transportées par les distorsions du directeur. L'organisation finale des micro-gouttes dépend de l'ancrage du cristal liquide à l'interface de la particule, ancrage qui est imposé par le surfactant autour des gouttes. Ainsi un ancrage planaire conduit à une structure dite « boojum » (fig.1.14d) qui ne permet pas aux particules de s'assembler contrairement à un ancrage homéotrope qui conduit à une déformation dite « hedgehog » (fig.1.14b), pour laquelle la particule est associée à un défaut hyperbolique. Pour ce type d'arrangement, il existe une interaction attractive type dipôle-dipôle entre les particules : des chaînes de gouttes micrométriques sont alors créées. Dans un milieu isotrope, on s'attend, pour un temps infini, à une séparation de phase totale des colloïdes et de leur solvant. Dans le cristal liquide, contrairement au cas d'un milieu isotrope, les

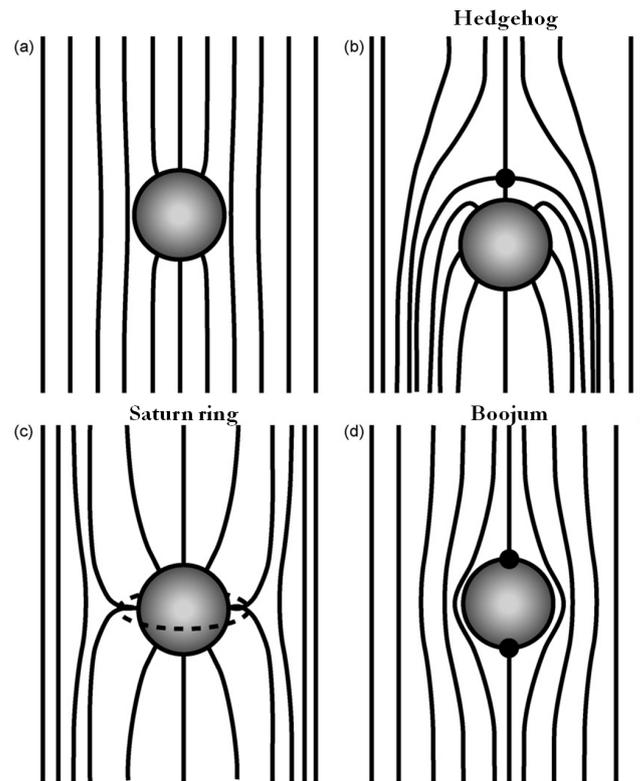


FIGURE 1.14 – Déformations possibles du directeur nématique autour d’une micro-particule a) en condition d’ancrage faible homéotrope b) et c) en conditions d’ancrage fort avec configuration type « hedgehog » associé à un défaut c) type « saturn ring » avec une boucle de dislocation et d) configuration type « boojum » pour un ancrage planaire [Takahiro 2009].

colloïdes ne sont plus simplement sujets au mouvement brownien (énergie d'agitation thermique) et aux collisions aléatoires. Pour un temps infini, la séparation de phase totale n'est pas inéluctable. Elle présente un mécanisme différent dans le cas des cristaux liquides qui peut conduire à des auto-organisations uniques [Loudet 2004]. Pour ces gouttes, Loudet et coll. montrent que la taille est un paramètre critique. La compétition entre les énergies d'ancrage (W) et les déformations élastiques (K) définit un rayon critique $\approx K/W$, autour duquel une configuration domine l'autre.

L'utilisation des cristaux liquides permet finalement la création d'organisations stables et originales comme illustré figure 1.15.

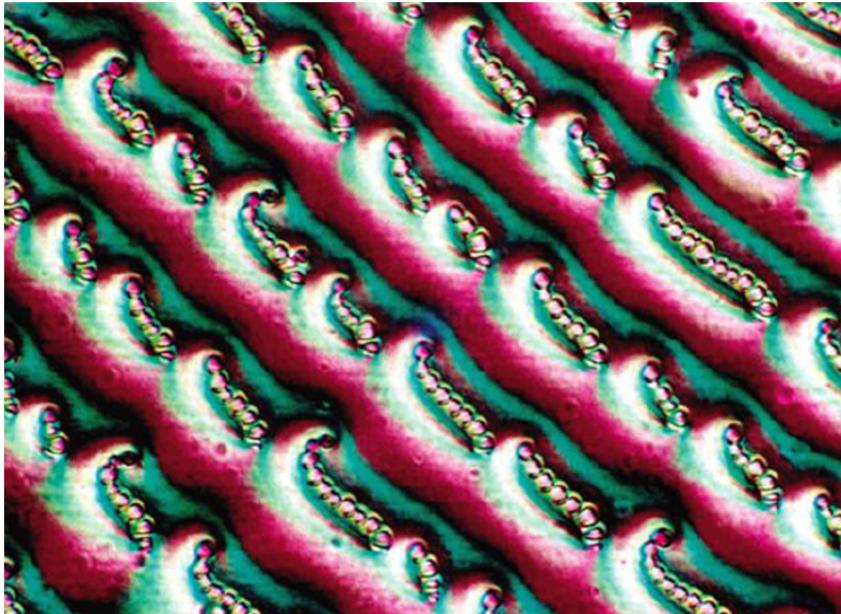


FIGURE 1.15 – Auto-organisation de microparticules dans un cristal-liquide cholestérique (nématique chiral) d'après [Loudet 2004].

Musevic et coll. ont étudié les déformations induites par une sphère dure imposant un ancrage homéotrope dans un milieu uniforme. Ils ont montré qu'en fonction de l'épaisseur de la cellule cristal liquide dans laquelle la particule est enfermée, et donc en fonction de l'extension possible de la déformation, on pouvait privilégier un mode dipolaire-hedgehog de déformation ou un mode quadripolaire-saturn ring. Ils ont ensuite étudié la force d'interaction entre microparticules de silice pour ces deux déformations, en les manipulant avec des pinces optiques [Musevic 2006] et mis en évidence une barrière de répulsion latérale dans le cas d'alignement de particules dans le mode quadripolaire. Cette barrière répulsive peut être forcée pour former finalement une structure assemblée stable. Ceci montre finalement que, suivant la nature des défauts, une interaction attractive ou répulsive peut avoir lieu

26 Chapitre 1. De la frustration moléculaire au piégeage des particules

entre microparticules, les interactions dépendant par ailleurs de la distance entre particules. En conséquence, si les particules se retrouvent à petite distance, elles formeront toujours un dimère stable, car il permet de minimiser le volume total de déformations autour du cristal liquide.

De la même manière que l'interaction entre particules est dirigée par les déformations élastiques, l'interaction entre une particule et un défaut peut-être contrôlée pour utiliser le défaut comme piège et créer des alignements comme illustré par les travaux du groupe de Galerne [Pires 2007, Fleury 2009]. Les particules peuvent s'auto-assembler le long d'une disinclinaison permettant de réduire le volume où le directeur est distordu. La maîtrise des défauts permet une localisation précise des particules. Dans le cas des nématiques, les déformations du directeur dans les trois dimensions de l'espace offrent de nombreuses possibilités de manipulation et de localisation des particules. Ohzono et Fukuda ont très récemment montré comment piéger dans un canal nématique en zig-zag des billes de silice isolées les unes des autres [Ohzono 2012].

Ces résultats sont à mettre en lien avec les travaux de Voloschenko et coll.. Ils ont montré qu'un polymère était ségrégué à l'interface entre deux domaines cristal liquide « twistés » l'un par rapport à l'autre [Voloschenko 2002] : le polymère, qui forme des boules de diamètre de l'ordre du micromètre après polymérisation, est guidé par le gradient de distorsion du directeur nématique pour se localiser dans la zone la plus désordonnée. Dans cette région où le polymère permet un gain d'énergie élastique en remplaçant le volume distordu, l'énergie libre s'écrit comme :

$$\Delta E = -E_V + \Delta E_S + E_{ind} \quad (1.16)$$

E_V est l'énergie élastique gagnée par expulsion par le polymère du volume cristal liquide, ΔE_S correspond à l'énergie d'ancrage à la surface de la particule et E_{ind} à l'énergie élastique des distorsions supplémentaires créées par le polymère. La localisation des particules dans les zones de distorsion dépend de la compétition avec l'entropie qui tend à disperser de manière aléatoire les particules, il faut que $\Delta E \geq kT$. Dans le cas opposé, l'entropie domine. Si on néglige la distorsion induite par la particule ($E \approx E_V$), il y a un gain élastique à localiser la particule dans une zone distordue qui s'estime comme KV/ξ^2 , avec K , la constante de déformation élastique, ξ le rayon de courbure de la distorsion nématique au niveau de la particule qui correspond grossièrement à la distance cœur de défaut-particule, V le volume de la particule. Une attraction par un défaut aura donc finalement toujours lieu par gain élastique. Cependant, ce qui changera pour une taille donnée de particule, ce sera la portée de l'attraction, imposée par la compétition avec kT . Pour une particule de rayon R , il faut $\xi < (4/3K\pi R^3 kT)^{1/2}$ pour que l'attraction élastique domine devant le mouvement thermique des particules. Pour $R \cong \mu m$, on trouve une portée de l'ordre de $100\mu m$ en accord avec l'observation d'un piégeage efficace. Enfin, le temps mis par la particule de polymère à franchir la distance ξ , a

été évalué à une minute, à partir des valeurs typiques de viscosité dans le nématique, en accord avec le piégeage observé dans les défauts nématiques, quelques minutes après la préparation de l'échantillon. On peut attendre des valeurs supérieures en phase smectique.

1.4.1.2 Particules et smectiques

Concernant l'étude d'inclusions dans les smectiques, la majorité des travaux concerne les films suspendus, principalement de type smectique C (le directeur est tilté par rapport à la normale aux couches) [Bohley 2008]. Dans ces films, on retrouve les défauts du type dipolaire ou quadripolaire en fonction de l'ancrage présentés dans le cas des nématiques. Ils conduisent à la formation de chaînes, ce qui suggère une interaction ayant lieu par l'intermédiaire des défauts comme en phase nématique. Yoon et coll. ont montré qu'en utilisant un réseau de conique focale toroïdale parfaitement confiné dans des micro-canaux on pouvait piéger des particules fluorescentes de silice (fig.1.16), qui se localisent dans le cœur même de la conique permettant de (relaxer la brisure de symétrie) du cœur du défaut [Yoon 2007]. Un réseau hexagonal est ainsi créé.

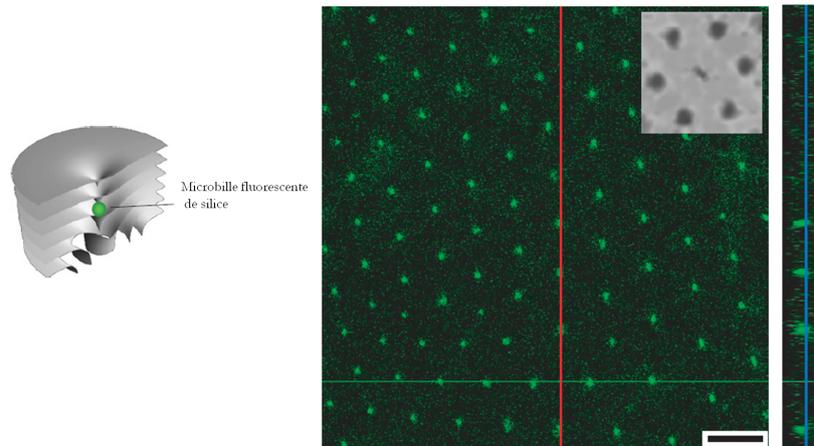


FIGURE 1.16 – Auto-organisation de microparticules de silice fluorescente par un réseau de coniques focales toroïdales [Yoon 2007].

Il est donc possible d'utiliser les défauts smectiques comme pour les nématiques pour créer des auto-organisations. La capacité de piégeage est néanmoins différente pour les deux types de phase. Jakli et coll. ont mis en évidence la singularité des smectiques pour piéger les particules par comparaison avec les nématiques en étudiant la rotation de Quincke [Jakli 2008]. Dans un fluide isotrope, une particule soumise à champ électrique linéaire est mise en rotation en raison de la différence de temps de relaxation des charges entre la particule et son milieu. Dans un smectique, ce phénomène permet de mettre en orbite une particule enfermée dans un

défaut tandis que la rotation est rapidement dissipée dans un nématique. La force d'attraction d'un défaut smectique, comme un joint de grain tournant, est $\propto K \frac{D}{\lambda}$, avec K la constante de splay, λ , la longueur de pénétration smectique qui nous l'avons vu est de l'ordre du nm et D , le diamètre de la particule. Cette force permet de maintenir en orbite une particule piégée car pour l'expulser de sa trajectoire il faudrait une vitesse centrifuge $100 \mu m^2/s$. Dans le cas du nématique, cette vitesse est au maximum de $2 \mu m^2/s$: la déformation dans un nématique se propage en 3D, la force de piégeage due à la déformation élastique est $\propto K (\frac{D}{\xi})^3$, avec ξ la longueur de propagation de la déformation du directeur de l'ordre plusieurs μm s ($\xi \approx D$).

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à l'auto-organisation de nanoparticules. Nous venons de voir que le mécanisme d'auto-organisation des particules micrométriques est principalement dû aux interactions défauts-défauts entre particules ou entre une particule et un défaut de la matrice. Le défaut associé à la particule est lui lié à l'ancrage : en jouant sur cet ancrage on crée des défauts qui induisent une organisation spécifique des particules. Dans le cas de cristaux liquides nématiques comme smectiques, les interactions entre particules micrométriques et défauts sont dirigées par les déformations à longues portées du directeur (plusieurs micromètres) et dépendent fortement de l'ancrage autour des particules. L'interaction entre défauts et particules doit également avoir lieu pour des nanoparticules, mais on peut s'attendre à une diminution de la portée de l'interaction.

1.4.2 Cristaux liquides et nanocolloïdes

1.4.2.1 Interaction entre nanoparticules

Les études portant sur l'auto-organisation de nanoparticules par les défauts d'une matrice cristal liquides sont plus rares. Koenig et coll. observe pour des nanoparticules d'or de 169 nm de diamètre dans un cristal liquide nématique, une interaction de potentiel de paire de seulement 5 kT [Koenig 2009], stabilisant une distance de 0,9 micromètre entre particules. L'interaction à longue portée est faible contrairement aux prédictions théoriques. L'explication provient probablement de l'influence des molécules de surfactant qui protègent les particules et modifient les conditions d'ancrages. L'assemblage des nanoparticules est possible mais n'apparaît pas stable. Toujours dans un cristal liquide nématique, Skarabot et Musevic ont étudié l'interaction entre nanoparticules de silice d'un diamètre variant de 125 à 500 nm de diamètre [Skarabot 2010]. Le surfactant stabilisant les nanoparticules imposent un ancrage homéotrope fort. Ils trouvent que l'énergie de liaison décroît avec la taille pour se stabiliser autour de $750kT$ dans la gamme 125-500 nm. Pour les particules de 125 nm de diamètre, ils déterminent un potentiel de paire d'une portée supérieure à $2 \mu m$. Pour cette distance de séparation, l'énergie est déjà de plusieurs centaines de kT. Les valeurs restent élevées par comparaison avec les microparticules, bien supérieures à celles observées par Koenig et coll., dont les observations doivent correspondre à des conditions d'ancrages faibles.

Le fait que, sous 500 nm de diamètre, l'énergie de liaison ne varie plus, est

interprété, comme, associé à la distorsion du nématique autour de la nanoparticule qui ne varie plus avec la taille. Que se passe-t-il donc quand la taille continue de descendre? On n'attend pas a priori des déformations à longue portée induites par la particule. On voit que l'ancrage reste un paramètre important même lorsque l'on passe à l'échelle submicronique. Tomar et coll. montrent dans leur étude théorique que l'ancrage reste un paramètre important. Pour des particules de 150 nm de diamètre en variant l'ancrage de 0,1 à $3mJ/m^2$, ils calculent pour une séparation interparticulaire de 3 nm (équivalent à deux longueurs moléculaires), une énergie de liaison de 5 à 175 kT. Cet effet est moins spectaculaire lorsque la taille des particules diminue, néanmoins pour des particules de 25 nm de diamètre, l'énergie de liaison en condition d'ancrage fort est de plusieurs dizaine de kT . Les deux résultats expérimentaux précédents sont donc retrouvés. D'autre part, hormis en condition d'ancrage très faible, le potentiel d'attraction entre deux particule présente une barrière de potentiel aussi bien en ancrage homéotrope que planaire : les calculs menés pour une particule de 50nm de diamètre, montrent qu'elle est jusqu'à trois fois plus élevée en condition d'ancrage planaire : environ 15 kT. Cette barrière, située à une distance de l'ordre de grandeur du diamètre de la particule sera donc plus facile à passer dans le cas homéotrope où elle est à peine supérieure à l'énergie d'agitation thermique [Tomar 2012].

On voit ici que des particules aussi petites que 50 nm restent associées à une vraie distorsion nématique, même si on ne peut plus vraiment localiser un défaut topologique. Cela crée une interaction à courte portée de l'ordre de grandeur de la taille de la particule, soit deux ordres de grandeur inférieure à l'interaction mesurée par Skarabot et Musevic pour les particules de 125 nm. La stabilisation du système est fortement liée aux conditions d'ancrage et au défaut associé à la particule. Autrement dit, en ancrage homéotrope, une interaction attractive se superpose à l'attraction de Van der Waals, alors qu'en ancrage planaire, une barrière répulsive est créée, susceptible de stabiliser des nanoparticules isolées.

Pour des particules encore plus petites, ces conditions décrites ont-elles toujours une influence? Lorsque les NPs diminuent en taille, la notion d'ancrage perd son sens, étant donné que la taille des nanoparticules devient du même ordre de grandeur que les molécules cristal liquide. Néanmoins, une différence pourra être faite entre des ligands organiques qui induisent plutôt du désordre (l'équivalent de l'ancrage homéotrope) et des nanoparticules, avec ou sans ligand qui induisent moins de désordre (équivalent d'un ancrage planaire). Il a été mis en évidence, en effet que les défauts d'une phase bleue attirent préférentiellement les premiers types de nanoparticules [Karatairi 2010].

1.4.2.2 Premières observations de systèmes organisés

Une des premières études de nano-objets dans une matrice cristal liquide concerne l'organisation de nanotubes de carbone dans une matrice cristal liquide. Lynch et Patrick montrent qu'un ancrage parallèle au directeur nématique conduit

30 Chapitre 1. De la frustration moléculaire au piégeage des particules

automatiquement à un alignement des nanotubes le long du directeur [Lynch 2002]. En drainant le cristal liquide, ils sont ainsi capables d'obtenir un film de nanotubes orientés. La répartition spatiale restent néanmoins aléatoire. Il est aujourd'hui connu que des objets anisotropes, de formes allongées, sont naturellement capables de s'orienter dans une direction unique.

Mitov et coll. sont les premiers à avoir observé l'auto-organisation de nano-objets isotropes (sphériques) de taille < 10 nm dans un cristal liquide, en l'absence d'influence extérieure comme l'application d'un champ électrique ou la manipulation par des pinces optiques [Mitov 2002]. Ils ont observé la ségrégation de nanoparticules (de platine) de 9 nm de diamètre rejetées vers la zone homéotrope de l'interface avec l'air d'un film cholestérique (nématique dopé avec un agent chiral qui entraîne une rotation hélicoïdale du directeur).

Les nanoparticules induisant du désordre dans le cristal liquide, sont finalement des impuretés. Une structure d'équilibre pour ces systèmes mixtes consiste finalement de façon naturelle en une ségrégation des nanoparticules à une des deux interfaces [Qi 2009, Ayebe 2012]. Si par ailleurs, cette interface est structurée, elle pourra induire une auto-organisation des nanoparticules [Mitov 2002, Bitar 2011]. Pour favoriser cette ségrégation, il faudra par exemple favoriser la mobilité des NPs en augmentant la température [Mitov 2002] ou en déposant les nanoparticules directement à l'interface [Ayebe 2012]. En revanche, la ségrégation aux interfaces va rentrer en compétition avec l'agrégation entre particules [Bitar 2011], favorisée dans les cristaux liquides pour certains ancrages spécifiques, comme démontré dans le paragraphe précédent.

1.4.3 Interaction des nanoparticules et défauts ponctuels

Dans des phases nématiques simples, des nanoparticules (nanobâtonnets de rayon 10 nm et 25 nm pour des longueurs 45 et 60nm) sont capables d'être piégées par le défaut hyperbolique créé par une particule de taille micrométrique [Senyuk 2012]. Leur attraction a été directement visualisée par microscopie en champ sombre, avec une portée au-delà de 3 micromètre pour les deux. En appliquant le calcul proposé par Voloshenko et coll., les auteurs trouvent pour un nano-objet de diamètre 10 nm et de longueur 45 nm, une portée de $0,1 \mu\text{m}$ à partir de laquelle le gain élastique de remplacement de la distorsion par la présence de la NP devient supérieur à kT . Ce calcul est néanmoins très grossier. En particulier, il ne prend pas en compte les différences d'un défaut à l'autre, qui déforment plus ou moins la matrice cristal liquide, et qui varieront également d'une phase à l'autre, quand on passera en phase smectique par exemple. Il ne prend pas non plus en compte les déformations induites par la nanoparticule elle-même, autrement dit les interactions entre les deux distorsions, celle du défaut et celle de la nanoparticule. Ces premiers résultats suggèrent finalement que ce calcul sous estime en général la portée de l'attraction qu'exerce un défaut sur une nanoparticule.

1.4.4 Cas des phases bleues

La première étude associée aux systèmes hybrides avec phase bleue (fig.1.17a) est celle de Kikuchi et coll.. Ils ont démontré la stabilisation de phases bleues cholestériques grâce au mélange avec un polymère [Kikuchi 2002]. Les phases bleues sont des réseaux cubiques fluides stabilisés par des réseaux de défauts topologiques (disinclinaisons). Situées entre les phases isotrope et nématique, elles sont stables sur une très petite gamme de température : ces structures constituées de défauts correspondent à un minimum local d'énergie. Des monomères peu miscibles avec le cristal liquide se retrouvent expulsés au niveau des disinclinaisons dont le cœur isotrope est plus favorable au mélange. Des monomères constitués partiellement de molécules cristal liquide ne permettent pas l'apparition de la phase. La polymérisation consolide ensuite le réseau de défaut et stabilise la phase sur une plus large gamme de température. C'est la réduction du premier terme du coût énergétique du cœur de la disinclinaison qui permet de réduire l'énergie de la disinclinaison et de stabiliser la phase. Ces travaux précurseurs ont ouvert la voie à de nombreuses questions sur la capacité de piégeage par des défauts, son contrôle ainsi que sur les phénomènes conduisant à la séparation de phase ou à l'auto-organisation des nanoparticules.

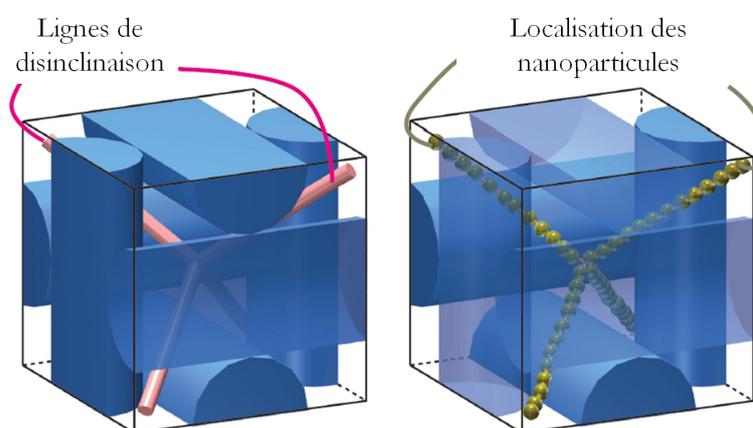


FIGURE 1.17 – Schéma d'une phase bleue : a) phase cubique stabilisée par un réseau de disinclinaisons ; b) Stabilisation des disinclinaisons par des nanoparticules [Yoshida 2009].

Ces dernières années de nombreuses études ont été menées autour de la stabilisation des phases bleues. Il a été montré par Yoshida et coll. que des nanoparticules sphériques de 3,7 nm peuvent également stabiliser des phases bleues (fig.1.17). Un mécanisme d'accumulation au niveau du réseau de disinclinaisons est suggéré [Yoshida 2009]. D'autres études confirment ce résultat, des nanoparticules hydrophobes sont piégées dans le cœur des disinclinaisons considéré comme isotrope

32 Chapitre 1. De la frustration moléculaire au piégeage des particules

[Karatairi 2010, Rozic 2011].

De façon indirecte, les auteurs estiment que quasiment toutes les nanoparticules sont piégées, pour des périodes de phase bleues qui correspondent à des distances caractéristiques entre défauts de quelques centaines de nanomètres. Même pour des nanoparticules très petites l'attraction est à longue portée [Karatairi 2010]. En revanche, des aérosils de 9 nm, hydrophiles, ne sont pas piégés, en accord avec une attraction par les défauts liées aux distorsions, non seulement de la phase cholestérique autour du défaut, mais également autour des nanoparticules et à leur interaction. Cette dernière peut créer une répulsion si les distorsions en présence autour du défaut, sont supérieures en présence de la nanoparticule à celles sans nanoparticule.

Ravnik et coll. étudient de manière théorique l'influence de la taille des particules et l'énergie d'ancrage sur la stabilisation des phases bleues de type I et II [Ravnik 2011]. Ils montrent que les ancrages doivent être très faibles pour entraîner une stabilisation : $< 10^{-4}$ pour les deux types de phases. Ceci est dû au fait que les particules sont plus larges que le cœur désordonné des lignes de disinclinaison, qui piègent les particules. L'ancrage à la surface des particules est alors susceptible de déformer le réseau des phases bleues. Ce type de raisonnement n'est pas valable pour des nanoparticules de quelques nanomètres puisque le cœur désordonné de la disinclinaison qui piège les particules est estimé à 10 nm [Ravnik 2010]. Tant qu'il est supérieur à la taille des particules, on n'attend pas d'effet de l'ancrage.

1.4.5 Cas des smectiques

Il existe peu d'étude dans le cas des smectiques. Pratibha et coll. ont montré qu'en absence de défauts topologiques, des particules de 15 nm de diamètre, enrobées par un polymère imposant un ancrage planaire, sont réparties de manière homogène dans le film de 8CB : des agrégats ne sont pas visibles. Ainsi pour des particules isotropes de cette taille et dans ces conditions d'ancrages, les déformations des couches smectiques ne sont pas suffisantes pour entraîner une interaction entre particules : les particules adoptent une configuration stable à deux dimensions sans interaction perpendiculairement au plan des couches [Pratibha 2010]. Ces résultats sont en accord avec le rôle de l'ancrage planaire qui induit une répulsion entre NPs, de la même manière que ce qui a été calculé en phase nématique.

Dans une étude récente, des particules de 4 nm ont pu être piégées dans des dislocations coins [Milette 2012]. Un film de 8CB est frustré dans une cellule coin et se déforme en un réseau de dislocations coins géantes [Nallet 1987] dans lesquelles les particules s'accumulent.

Les particules forment un réseau périodique de zones denses. Comme la distance entre les dislocations est fixée par l'angle de la cellule, la périodicité du réseau peut alors être modulée. La microscopie optique révèle que les nanoparticules forment des agrégats dont la largeur diminue avec le pas du réseau (fig.1.18). Ces agrégats sont larges de plusieurs centaines de nanomètres. Or, nous avons vu que le cœur d'une dislocation coin se scinde en deux lignes de disinclinaison dès que le vecteur de

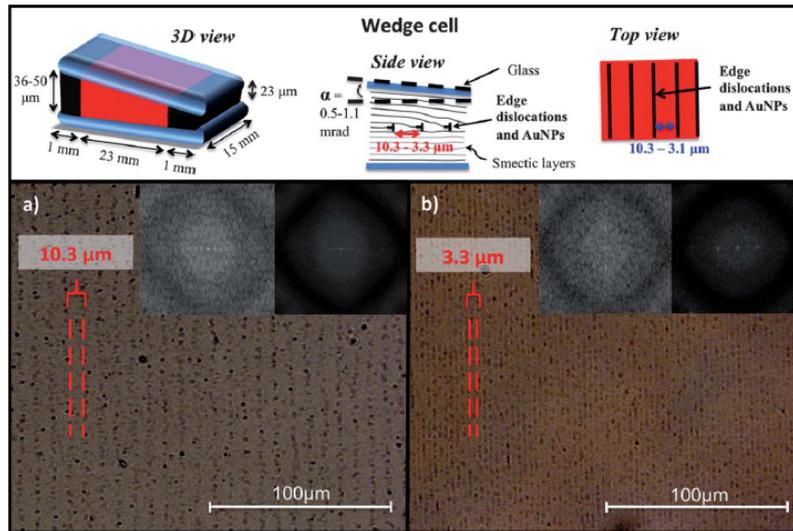


FIGURE 1.18 – Nanoparticules de 4 nm piégées dans un réseau de dislocations coins. Le pas du réseau est contrôlé par l'angle de la cellule. Des chaînes d'agrégats sont formés [Milette 2012].

Burgers atteint une taille de $\approx 5 - 10d_0$, avec d_0 , la largeur d'une couche smectique. Le cœur de la dislocation ne peut pas être de la taille de l'agrégat. Les particules viennent donc s'accumuler autour du cœur central du défaut. On remarque que l'ordre smectique est plus stable que celui des phases bleues, qui sont détruites par les déformations autour du cœur des disinclinations.

1.4.5.1 Conclusion

Il est finalement établi maintenant que les forces auxquelles sont soumises les nanoparticules en milieu cristal liquide sont spécifiques à ce milieu. En l'absence de déformations particulières dans la matrice cristal liquide, des interactions entre nanoparticules se rajoutent aux interactions classiques de Van der Waals. Suivant l'ancrage cristal liquide à la surface des nanoparticules, elles vont induire une attraction supplémentaire, menant à la formation d'agrégats ou à une stabilisation, à condition que la structure d'équilibre correspondant à une ségrégation aux interfaces ne soit pas atteinte. La troisième spécificité des milieux cristal liquide est la forte interaction qui a lieu en présence de défauts. En général, le gain élastique mène à une attraction vers la zone la plus déformée, éventuellement un cœur désordonné, avec une force d'attraction modulée en fonction de l'ancrage. On voit alors ressortir trois grandes catégories de films hybrides :

1. la première où l'on cherche à disperser les colloïdes de manière statistique.
2. la seconde où l'on veut utiliser les défauts topologiques ou les distorsions du

34 Chapitre 1. De la frustration moléculaire au piégeage des particules

directeur pour piéger et organiser les nanoparticules à 1, 2 ou 3 dimensions.

3. la dernière où des phases cristal-liquide sont synthétisées à base de colloïdes ou sont utilisées comme milieu de synthèse.

Pour la décoration des défauts, un paramètre important dans le phénomène de piégeage est que l'objet mélangé au cristal liquide en phase isotrope doit être vu comme une impureté par la phase cristal liquide pour pouvoir être piégé par un défaut ou lui-même créer un défaut attracteur pour d'autres objets. Dans le cas des nanoparticules, inférieures à 50 nm, il n'y a pas de création de défauts à longue portée et ceci indépendamment de l'ancrage : les déformations n'excèdent pas quelques dizaines de nanomètres dans les nématiques. En revanche du fait des déformations à longue portée (plusieurs micromètres) qu'ils créent, des défauts topologiques sont capables d'attirer, par un gradient de distorsion, les nanoparticules jusqu'au cœur fondu de leur déformation qui peut être seulement d'une dizaine de nm. La plupart des travaux montrent des organisations par accumulation non ordonnée des nanoparticules, ou alors concernent la manipulation d'objet à l'échelle unique pour créer un assemblage très local. Les différents auteurs jusqu'ici ont deux buts quant à l'étude de ces systèmes hybrides ; ils cherchent à modifier :

- soit les propriétés intrinsèques du cristal liquide, par exemple pour diminuer le seuil de la transition de Fredericks. Pour se faire les cristaux liquides peuvent alors être dopés avec toutes sortes de particules (NPs d'or, NPs semiconductrices, NPs magnétiques) [Qi 2008a, Qi 2008b, Kinkead 2010] ; pour modifier les propriétés thermodynamiques [Vardanyan 2013, Ravnik 2011] en stabilisant de nouvelles phases [Matsuyama 2009, Soule 2012]. C'est ce qu'on cherche par exemple à faire pour les phases bleues en stabilisant la structure des défauts intrinsèques à ces phases.
- soit les propriétés intrinsèques des nano-objets par modulation de leur environnement. Pour des particules fluorescentes, on peut varier la luminescence des quantum-dots par le couplage avec une cavité photonique cholestérique [Rodarte 2012], ou moduler l'intensité de la photoluminescence en jouant sur la polarisation de la lumière incidente par rapport au grand axe de nanobâtonnets orientés par le cristal liquide [Chen 2010]. En agissant sur la biréfringence du cristal liquide, par variation de la polarisation de la lumière ou par application d'un champ électrique, la résonance de plasmon de nanoparticules d'or confinées dans une phase cristal liquide peut être modulée [Pratibha 2009, Liu 2010, De Sio 2011].

La maîtrise de l'organisation des nanoparticules à l'échelle individuelle est une étape indispensable pour obtenir un contrôle fin des propriétés collectives et individuelles des nano-objets. Dans des cristaux liquides thermotropes, on peut essayer de tirer parti des interactions spécifiques entre nanoparticules en phase cristal liquide ; mais jusqu'à aujourd'hui il est difficile de maîtriser une auto-organisation d'orientation bien contrôlée [Ayebe 2012]. On peut réussir à reproduire des motifs de

cristaux liquides qui seront soit aux interfaces, soit les motifs de défauts qui piègent les nanoparticules. C'est dans ce cadre que nous avons travaillé, en cherchant à résoudre ces questions par l'utilisation de défauts en phase smectique dont on attend qu'ils puissent être localisés dans l'espace et que nous savons par ailleurs orienter, ce sont les stries huileuses. Avant d'étudier les films hybrides nous définissons dans le chapitre qui suit les propriétés des nanoparticules.

Nanoparticules d'or pour des films hybrides

Sommaire

2.1	Petits rappels historiques	38
2.2	Les propriétés optiques des nanoparticules d'or	39
2.2.1	De l'or massif à la nanoparticule : interaction avec la lumière	39
2.2.2	Polarisabilité d'une nanoparticule d'or et résonance de plasmon de surface localisé	45
2.2.3	Paramètres influençant la LSPR	50
2.3	Cas particulier des nanoparticules d'or recouvertes de thiols	67
2.3.1	Synthèse	67
2.3.2	La liaison Au-S.	67
2.3.3	Interaction entre les nanoparticules	69
2.4	Caractérisation des Nanoparticules	72
2.4.1	Techniques de caractérisation	72
2.4.2	Taille et dispersion	77
2.4.3	Propriétés optiques des nanoparticules	82
2.4.4	Bilan	86
2.5	Conclusion	86

Les métaux peuvent être vus comme l'association d'un gaz d'électrons libres (électrons de conduction) et d'un réseau ionique. Soumis à un champ électromagnétique, les électrons vont osciller à la fréquence plasma. L'oscillation des électrons correspond à des transitions électroniques et est donc quantifiée. Ainsi on voit apparaître, pour une certaine énergie, une résonance, la résonance de plasmon. On parle de plasmon de volume pour le matériau massif, de plasmon de surface quand une dimension du matériau passe à l'échelle nanométrique. On distingue les plasmons polaritons, onde électronique propagative, et les plasmons localisés, onde évanescente confinée aux interfaces. Dans le cas des métaux nobles, ces résonances apparaissent dans le domaine du visible. Nous nous intéressons aux nanoparticules d'or (GNPs) et ne parlerons par la suite que de plasmon de surface localisé.

Comme nous l'avons vu dans l'introduction générale, les nanoparticules d'or nous intéressent ici pour leurs propriétés optiques [Louis 2012]. Ces propriétés dépendent

des caractéristiques intrinsèques de la particule (taille, forme) mais aussi de son environnement, en particulier, l'indice du milieu environnant et la proximité des autres particules.

Pour notre étude, nous devons être capables de disperser les nanoparticules dans le cristal liquide : cela implique de pouvoir créer un mélange homogène dans un solvant commun, en l'occurrence organique, qui impose un enrobage organique autour des nanoparticules. Nous avons décidé d'utiliser des nanoparticules d'or en suspension dans le toluène, stabilisées par des molécules de dodécane-thiols. Après un bref rappel historique, nous nous attacherons à décrire les propriétés optiques des nanoparticules d'or, puis les particularités des nanoparticules thiolées et leurs propriétés de résonance de plasmon avant de caractériser les particules que nous avons utilisées dans le cadre de ces travaux.

2.1 Petits rappels historiques

Les colloïdes à base de nanoparticules d'or étaient déjà utilisés comme colorant à l'époque romaine. Un colorant célèbre est le pourpre de Cassius, à base de sels d'or, utilisé pour colorer les verres au XVII^{ème} siècle. Il faut se souvenir que jusqu'alors chimie et alchimie sont une même science : la quête de la transmutation des métaux, qui passionna les plus grands scientifiques, tel Newton, a grandement contribué à la recherche sur les sels métalliques. En réalité, Andreas Cassius, qui a donné son nom au colorant, n'est pas son inventeur comme nous l'explique C. Loysel dans son « *Traité sur la verrerie* » [Loysel 1800], puis plus récemment L. Hunt dans la « *Véritable histoire du pourpre de Cassius* » [Hunt 1976] : il semble qu'il était connu par les égyptiens dès l'époque gréco-romaine et d'autres auteurs ont publié sa recette à la même époque avec moins de succès [Cassius 1685].

Une des pièces les plus célèbres utilisant des colloïdes métalliques comme colorant (colloïdes d'or et d'argent) est la coupe du roi Lycurgue datant du IV^{ème} que l'on peut admirer au British Museum à Londres [Freestone 2007]. Cette coupe illustre les propriétés optiques si particulières des nanoparticules métalliques : éclairée de l'intérieur elle apparaît rouge, alors qu'elle est verte en éclairage externe.

L'utilisation des colloïdes est donc ancienne, en revanche, la nature colloïdale de l'or n'a été identifiée qu'au XIX^{ème} siècle. Ce sont les travaux expérimentaux de Faraday publiés pour la première fois en 1857 dans « *Experimental relations of gold (and other metals) to light* » [Faraday 1857] qui ont mis en lumière le lien entre la taille de particules d'or et la couleur. Le terme de colloïde est donné par T. Graham en 1861 [Graham 1861], et la description de colloïdes d'or arrive un peu plus tard avec le père de la chimie des colloïdes R.A. Zsigmondy qui obtient le prix Nobel en 1925 pour ses travaux. Quant aux travaux théoriques sur l'origine de la coloration des solutions colloïdales, il faut attendre les travaux de G. Mie, en 1908 [Mie 1908]. Il découvre que la bande d'absorption observée pour des particules de taille très inférieure à la longueur d'onde est due à des modes d'oscillations collectives des électrons de conduction. Ces modes sont excités par le couplage avec un champ

électromagnétique. Il s'agit de la résonance de plasmon, les électrons oscillent à une fréquence résonante avec la fréquence de la lumière.

2.2 Les propriétés optiques des nanoparticules d'or

Les propriétés optiques des nanoparticules d'or apparaissent modifiées en comparaison avec l'or massif à cause de leur taille réduite. Nous décrivons ici ces propriétés dans un cadre général, étape indispensable pour comprendre le comportement des nanoparticules thiolées que nous utilisons.¹

2.2.1 De l'or massif à la nanoparticule : interaction avec la lumière

Les métaux sont caractérisés au niveau de leur structure électronique par une bande de conduction pour laquelle les électrons sont libres et une bande de valence pour laquelle les électrons sont dits liés. Les métaux nobles comme l'or possèdent un électron de conduction par atome.

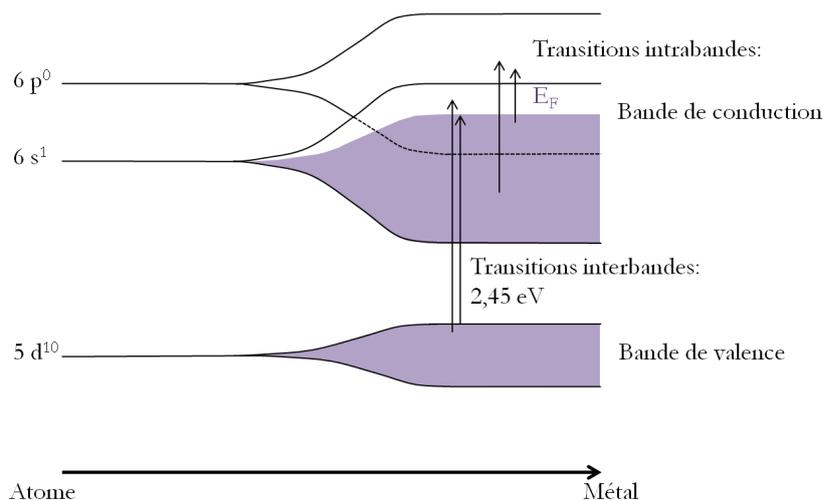


FIGURE 2.1 – Schéma de l'évolution de la structure électronique de l'or.

La structure électronique des atomes d'or (figure 2.1) dans l'état fondamental est caractérisée par la couche de valence $5d^{10}6s^1$. La couche $5d$ évolue en bande de valence de l'or métallique tandis que la couche $6s$ s'hybride avec la $6p$ pour former la bande de conduction. La bande de valence est pleine, contrairement à la bande de

1. La littérature abonde en description des propriétés optiques des nanoparticules de métaux nobles, toutes s'inspirent d'informations regroupées dans deux livres très complets pour développer une description générale : le plus ancien de Bohren et Huffman reprend en détail la théorie de Mie et ces développements [Bohren 1983], le second plus récent de Kreibig et Vollmer se concentre sur les particules métalliques et les nombreux paramètres qui influencent leurs propriétés optiques [Kreibig 1995].

conduction au sein de laquelle des transitions intrabandes sont donc possibles. La différence d'énergie entre le haut de la bande de conduction et le haut de la bande de valence est fortement diminuée par rapport au niveau de la couche de valence de l'atome et correspond à l'énergie d'un photon dans le visible ($\approx 2,3 - 2,4 eV$). Ainsi des transitions interbandes par absorption d'un photon visible sont possibles. Cette propriété différencie les métaux nobles des métaux alcalins.

La réponse de l'or à l'excitation optique se fera donc principalement à travers ces deux types de transitions intra et interbandes. Pour caractériser la réponse optique d'une nanoparticule d'or, structure intermédiaire entre l'atome et le matériau massif, on s'intéresse dans un premier temps à la fonction diélectrique de l'or massif.

2.2.1.1 Fonction diélectrique

Sous l'action d'un champ électromagnétique, $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(k_x \cdot x - \omega t)$, un matériau va être polarisé, le barycentre des charges positives et négatives ne coïncide plus. Ce déplacement est caractérisé par l'apparition d'un moment dipolaire macroscopique \vec{P} . Si on considère un matériau homogène, \vec{P} peut être décrit comme une somme de dipôles oscillants \vec{p} à la fréquence excitatrice (ω).

$$\vec{P} = n\vec{p} \quad (2.1)$$

La capacité du matériau à se polariser est contenue dans sa susceptibilité électrique χ ou sa fonction diélectrique ε . On peut écrire \vec{P} comme :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi(\omega) \vec{E} \quad (2.2)$$

où ε_0 est la permittivité du vide, χ la susceptibilité électrique qui relie \vec{P} au champ électrique. Le déplacement électrique s'écrit :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 (1 + \chi(\omega)) \vec{E} \quad (2.3)$$

où $\varepsilon = 1 + \chi(\omega)$, ε est la permittivité électrique ou constante diélectrique (relative par rapport au vide) du matériau. La fonction diélectrique peut se décomposer en une partie réelle et une partie imaginaire telle que :

$$\varepsilon = \varepsilon_{re} + i\varepsilon_{im} \quad (2.4)$$

Elle est reliée à l'indice de réfraction complexe $N = n + ik$ par :

$$\varepsilon_{re} = n^2 - k^2 \text{ et } \varepsilon_{im} = 2nk \quad (2.5)$$

où n est l'indice de réfraction réel et k , l'indice de réfraction complexe qui représente la partie absorption de l'indice.²

2. Par la suite on notera $\varepsilon_{re} = \varepsilon_1$ et $\varepsilon_{im} = \varepsilon_2$.

2.2.1.2 Cas particulier des métaux nobles

La fonction diélectrique des métaux ne se résume pas à la contribution des électrons liés (comme pour les matériaux diélectriques), il faut prendre en compte le comportement des électrons de conduction et donc les transitions intrabandes au sein de la bande de conduction. Pour le cas particulier des métaux nobles, nous avons vu qu'il faut aussi considérer les transitions interbandes des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Le modèle de Drude permet de déterminer la contribution des transitions intrabandes tandis qu'un modèle type oscillateur de Lorentz décrit celle des électrons de la bande de valence [Bohren 1983].

$$\varepsilon = 1 + \chi_{Drude} + \chi_{Lorentz} \quad (2.6)$$

Modèle de Drude

Dans ce modèle classique, Drude par analogie avec le modèle des gaz parfaits, considère le métal comme constitué d'un gaz d'électrons libres et d'un réseau ionique. Les électrons rentrent en collisions élastiques avec le réseau (il s'agit des collisions électrons-phonons) avec un temps de relaxation τ défini par :

$$\tau = \frac{l_{pm}}{v_f} \quad (2.7)$$

avec l_{pm} , le libre parcours moyen d'un électron entre deux collisions et v_f la vitesse de Fermi.

On définit le taux de collision Γ , tel que $\Gamma = \tau^{-1}$.³ L'équation fondamentale de la dynamique pour un électron est alors :

$$m_e \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} = -m_e \Gamma \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} - e\vec{E} \quad (2.8)$$

La polarisation induite par le champ dans le métal peut s'écrire comme la somme des polarisations induites sur chaque électron libre du métal :

$$\vec{P} = -n_c e \vec{r} \quad (2.9)$$

avec n_c la densité d'électrons de conduction.

D'après 2.3 et la résolution de l'équation 2.8, on trouve :

$$\varepsilon^{Drude} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma)} \quad (2.10)$$

avec ω_p , la fréquence plasma telle que :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_c e^2}{m_e \varepsilon_0}} \quad (2.11)$$

3. Dans un cas réel, il faudrait considérer les collisions e-e, e-impuretés, e-défauts... Toutes ces contributions s'additionnent si on applique la règle de Matthiessen où les processus de collision sont considérés comme indépendants : $\tau^{-1} = \sum_i \tau_i^{-1}$.

On en déduit les parties réelle et imaginaire :

$$\varepsilon_1^{Drude} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} \quad (2.12)$$

et

$$\varepsilon_2^{Drude} = \frac{\omega_p^2 \Gamma}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)} \quad (2.13)$$

Dans cette hypothèse, les électrons oscillent en phase et de manière cohérente. Pour le cas des électrons liés (type électrons de valence), une force de rappel doit être considérée, permettant d'évaluer l'énergie propre d'oscillation des électrons.

Modèle de l'oscillateur de Lorentz

Chaque électron est traité comme un oscillateur harmonique amorti. L'équation fondamentale de la dynamique pour un électron soumis à un champ électromagnétique s'écrit :

$$m_e \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} = -m_e \omega_0^2 \vec{r} - m_e \Gamma \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} - e \vec{E}. \quad (2.14)$$

Ce qui nous conduit à :

$$\varepsilon^{Lorentz} = 1 + \frac{\omega_p'^2}{\omega_0^2 - \omega(\omega + i\Gamma)} \quad \text{avec} \quad \omega_p' = \sqrt{\frac{n_v e^2}{m_e \varepsilon_0}}. \quad (2.15)$$

Un modèle à oscillateurs multiples permet de décrire simplement le comportement des électrons qui vont contribuer aux transitions interbandes, principalement constitués des électrons de la bande de valence (en particulier dans la gamme du visible). Pour une description complète, il faudrait prendre en compte l'état initial de chaque électron, l'énergie de l'état final accessible et les probabilités de transition. Une bonne approximation de la contribution interbande peut être calculée dans l'approximation dipolaire par un calcul de mécanique quantique faisant intervenir l'opérateur « dipôle » [Kreibig 1995, Bassani 1989]. De manière générale, pour déterminer la fonction diélectrique de l'or, et en particulier la contribution interbande, il est d'usage de procéder à un ajustement des mesures expérimentales des constantes optiques que l'on trouve dans la littérature.

Fonction diélectrique expérimentale

Plusieurs sources [Johnson 1972, Palik 1985] sont disponibles pour déterminer la fonction diélectrique de l'or. La plus communément usitée est celle de Johnson et Christy. La fonction diélectrique (figure 2.2 a) y est déterminée via la mesure des constantes optiques n et \tilde{k} .

En dessous de 2 eV, il n'y a pas de transitions interbandes (figure 2.1). Un ajustement des données dans l'infra-rouge des parties réelle (figure 2.2 b) et imaginaire (figure 2.2 c) doit permettre de déterminer la partie « intrabandes » de la fonction diélectrique. Si la partie « interbandes » est négligeable, les données de Johnson et Christy doivent s'apparenter au modèle de Drude. On détermine donc :

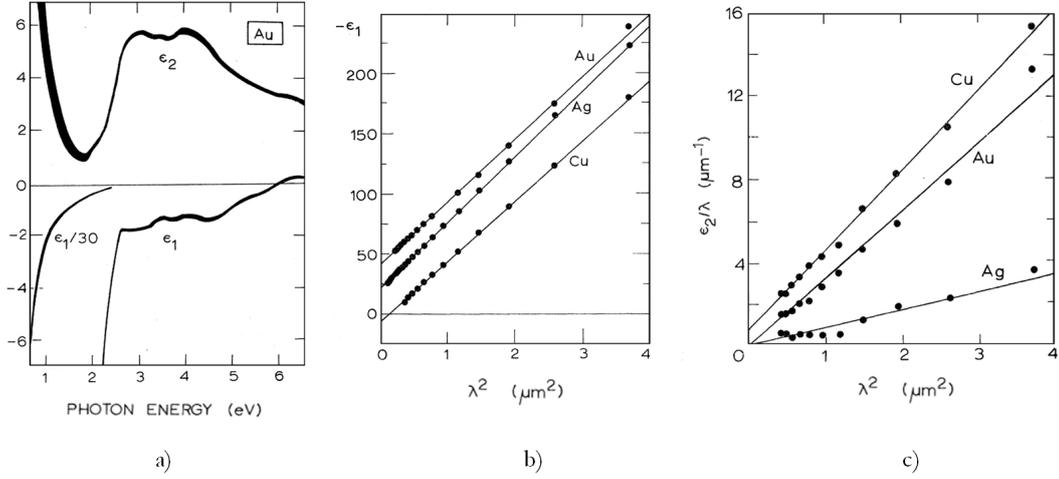


FIGURE 2.2 – Fonction diélectrique de l'or : a) Parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique déterminées d'après les mesures des constantes optiques. b) et c) Ajustement par le modèle de Drude dans le domaine de l'infra-rouge des parties respectivement réelle et imaginaire (cas de l'or, du cuivre et de l'argent) d'après [Johnson 1972]. Pour plus de lisibilité la partie réelle de l'or a été décalée de 50 selon l'axe verticale (25 pour l'argent).

- la masse effective des électrons à partir de la simplification de l'équation 2.12 de la partie réelle de ϵ :

$$\epsilon_1^{IR} \cong 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} = 1 - \frac{\lambda^2}{\lambda_p^2}. \quad (2.16)$$

- puis le temps de relaxation Γ^{-1} à partir de la partie imaginaire (équation 2.13) cette fois :

$$\epsilon_2^{IR} \cong \frac{\omega_p^2}{\Gamma\omega^3} = \frac{\lambda^3}{\Gamma\lambda_p^2}. \quad (2.17)$$

La connaissance de ces paramètres permet d'extraire la contribution « interbandes » des données expérimentales :

$$\epsilon^{Interbandes} = \epsilon_{bulk}^{JC} + \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma)}. \quad (2.18)$$

Être capable de modéliser la fonction diélectrique de l'or massif est la première étape pour pouvoir modéliser celle de nanoparticules d'or, pour lesquelles l'ajustement est rendu plus difficile en raison des nombreux paramètres qui peuvent influencer leur réponse optique, comme nous le verrons plus loin. La méthode d'ajustement des données de Johnson et Christy peut d'ores et déjà être discutée. Nous présentons dans le tableau 2.1, les valeurs déterminées par Merchiers et

	ε_∞	$\hbar\omega_p(\text{eV})$	$\hbar\gamma(\text{eV})$	$l_{pm}(\text{nm})$
Merchiers et coll.	9,4	8,94	0,071	12,7
Vial et coll.	9,0685	8,9148	0,0759	12,14

TABLE 2.1 – Paramètres du modèle de Drude déterminés par ajustement des données expérimentales de la permittivité de l'or de Johnson et Christy [Merchiers 2011, Vial 2005]. ε_∞ est l'ordonnée à l'origine de la partie réelle de ε ajustée, et est donc obtenu pour $\lambda \rightarrow 0$.

coll. par ajustement avec un modèle de Drude dans la gamme [600-1900 nm] [Merchiers 2011] comparé aux résultats obtenus par Vial et coll. dans la gamme [500-1200 nm] par ce même modèle de Drude [Vial 2005]. Dans ce même article, Vial et coll. ont aussi proposé d'améliorer l'ajustement par un modèle de Drude-Lorentz (ajout d'une lorentzienne) afin d'étendre l'accord à une plus large gamme du spectre visible. Sans rentrer dans les détails, d'autres modèles ont par la suite été proposés, comme la méthode dite 4L (ajustement de type Drude-Lorentz avec 4 Lorentziennes) proposée par Hao et Norlander [Hao 2007], ou la méthode CP (Critical Point), proposée par Etchegoin et coll. (ajustement par un modèle de Drude et deux termes correspondant aux deux transitions interbandes de l'or (2 points critiques) dans la gamme [200-1000 nm]) [Etchegoin 2006, Etchegoin 2007]. Trouver une formule analytique, la plus simple possible, permettant d'ajuster au mieux les données est particulièrement important pour les méthodes de simulation numérique comme la FDTD (Finite Different Time Domain) qui demande des temps de calculs importants. Ainsi la méthode CP a-t-elle été montrée d'efficacité et de qualité supérieure à la méthode 4L [Vial 2008]. Elle a également été récemment validée pour d'autres types de métaux [Vial 2011]. Les calculs que nous développons dans le cadre de nos travaux ne nécessitent pas de temps de calculs longs et nous permettent d'inclure directement les valeurs de Johnson et Christy pour déterminer la partie interbande de la fonction diélectrique. Pour la partie Drude de la fonction diélectrique, nous nous baserons par la suite sur les paramètres déterminés par Merchiers et coll..

Cas des nanoparticules : influence de la taille limite

Lorsque la taille des nanoparticules devient inférieure au libre parcours moyen des électrons ($2R < l_{pm}$), ces derniers vont subir des réflexions diffuses aux interfaces : les réflexions spéculaires n'apparaissent que dans le cas très particulier de particules avec une surface atomiquement plane et non couverte. Le taux de collision s'en trouve alors affecté et doit être modifié. Il a été montré que cette modification du taux de collision entraîne une dépendance en $\frac{1}{R}$.⁴ En appliquant la règle de

4. Pour une nanoparticule de forme quelconque le libre parcours moyen peut s'écrire comme $l_{mod} = \frac{4V}{S}$ [Coronado 2003].

Matthiessen, on obtient :

$$\Gamma(R) = \Gamma_{bulk} + \frac{Av_f}{R} \quad (2.19)$$

Le paramètre « A », plus controversé, a été introduit comme paramètre phénoménologique principalement lié à la taille et la forme des particules pour pondérer cette dépendance. Il contient l'information sur la modification de la diffusion des électrons par rapport au matériau massif : variation de la cristallinité (contraction ou dilatation du réseau), interfaces facettées, rugosité, ligands chimisorbés (etc...). Son calcul est discuté de manière approfondie dans [Hovel 1993, Kreibig 1995]. Il fut d'abord déterminé à partir de considérations purement géométriques : dans le cas idéal d'une sphère parfaite, une diffusion isotrope dans toutes les directions de l'espace donne $A = 1$ (ou $4/3$ en fonction de la formule utilisée) . Les valeurs trouvées dans la littérature varient en fonction de la méthode de calcul et des phénomènes considérés [Coronado 2003]. En général « A » reste inférieur à 1, mais on peut trouver des valeurs jusqu'à 3 [Kawabata 1966, Hovel 1993]. Dans les travaux de ces dernières années, « A » dévie de sa définition originelle et devient un paramètre empirique ajusté en fonction des expériences [Garcia 2005, Amendola 2009] : au lieu d'introduire un terme d'amortissement pour chaque phénomène influençant le libre parcours moyen des électrons, il est numériquement équivalent d'ajuster la valeur de A au cas par cas, en gardant à l'esprit les phénomènes physiques impliquant sa modification. Nous discuterons plus loin de certains de ces phénomènes.

On écrit finalement la fonction diélectrique modifiée pour une nanoparticule comme [Genzel 1975, Hovel 1993, Coronado 2003]⁵ :

$$\varepsilon_{NP} = \varepsilon_{bulk} + \underbrace{\frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma_{bulk})}}_{1+\chi_{interbande}} - \underbrace{\frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i(\Gamma_{bulk} + \frac{Av_f}{R}))}}_{\chi_{intra bande modifié}} \quad (2.20)$$

Nous pouvons maintenant décrire la réponse optique d'une nanoparticule soumise à un champ électrique.

2.2.2 Polarisation d'une nanoparticule d'or et résonance de plasmon de surface localisé

Une particule interagit avec une onde lumineuse en absorbant et en diffusant dans l'espace une partie de l'énergie lumineuse de cette onde. L'extinction est définie comme l'atténuation de l'onde électromagnétique par les phénomènes d'absorption et de diffusion. Pour caractériser ces trois propriétés, on définit les sections efficaces σ_{ext} , σ_{abs} , σ_{dif} , respectivement d'extinction, d'absorption et de diffusion, qui caractérisent l'interaction. Les sections efficaces d'absorption et de diffusion sont définies

5. Cette modification classique est nécessaire mais peut s'avérer insuffisante pour modéliser la réponse optique des nanoparticules quand leur fonction diélectrique diffère de celle du volume [Stoller 2006, Scholl 2012] en particulier lorsque les particules deviennent très petites et que des effets de tailles quantiques interviennent [Borensztein 1986, Palpant 1998]. Nous y reviendrons par la suite.

comme le rapport de la puissance absorbée (respectivement diffusée) dans tout l'espace sur l'irradiance c'est-à-dire sur le flux d'énergie incidente par m^2 . La section efficace d'extinction est la somme des deux :

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{dif} \quad (2.21)$$

On peut définir à partir d'elles les rendements proportionnelles aux sections efficaces divisées par les sections efficaces géométriques (liées à la forme des particules, πR^2 pour une sphère) :

$$Q_{ext} = \frac{\sigma_{ext}}{\pi R^2}; Q_{abs} = \frac{\sigma_{abs}}{\pi R^2}; Q_{dif} = \frac{\sigma_{dif}}{\pi R^2}; \quad (2.22)$$

2.2.2.1 Théorie de Mie

Le problème d'absorption et de diffusion de la lumière par une sphère homogène (figure 2.3) a été traité de manière exacte par Mie lorsqu'il s'est intéressé aux changements de couleurs des solutions colloïdales d'or [Mie 1908]. La théorie de Mie permet de calculer les sections efficaces optiques exactes d'extinction et de diffusion pour des sphères homogènes :

$$\sigma_{abs} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{N=1}^{\infty} (2N+1) \Re[a_N + b_N] \text{ et } \sigma_{dif} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{N=1}^{\infty} (2N+1) \left[|a_N|^2 + |b_N|^2 \right] \quad (2.23)$$

$$\text{où } a_N = \frac{m\psi_N(mx)\psi'_N(x) - \psi'_N(mx)\psi_N(x)}{m\psi_N(mx)\eta'_N(x) - \psi'_N(mx)\eta_N(x)} \text{ et } b_N = \frac{\psi_N(mx)\psi'_N(x) - m\psi'_N(mx)\psi_N(x)}{\psi_N(mx)\eta'_N(x) - m\psi'_N(mx)\eta_N(x)} \quad (2.24)$$

avec $x = n_m \frac{2\pi R}{\lambda}$ (n_m l'indice du milieu, R est le rayon de la sphère) et $m = \frac{n}{n_m}$ (où n est l'indice complexe de la sphère), ψ_N et η_N sont les fonctions de Rigatti-Bessel.⁶ La théorie de Mie a ensuite été étendue à des formes non sphériques et pour des particules composites dites « cœur-coquille ». Les sections efficaces sont développées en ordres multipolaires. Un tel développement peut souvent être allégé dans le cadre d'approximations choisies en fonction de la taille des particules. Nous avons utilisé au cours de ces travaux des nanoparticules sphériques de rayon $R \ll \lambda$ qui permettent des simplifications : $R \ll \lambda$ conduit à $x \ll 1$, $|m|x \ll 1$, l'expression des sections efficaces est alors réduite à [Bohren 1983] :

$$\sigma_{abs} = 4x \Im \left\{ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right\} \quad (2.25)$$

$$\sigma_{dif} = \frac{8x^4}{3} \left| \frac{m - 1}{m + 2} \right|^2 \quad (2.26)$$

Ces expressions peuvent aussi être déterminées directement par résolution des équations de Maxwell pour une sphère dans le cadre de l'approximation quasistatique [Jackson 1962].

6. La démonstration conduisant à ces résultats se trouve par exemple détaillée dans le livre de Born et Wolf [Born 1999] ou dans le livre de Bohren et Huffman [Bohren 1983].

2.2.2.2 Approximation quasistatique

On considère une sphère conductrice de rayon $R \ll \lambda$ isolée dans un milieu diélectrique (non absorbant) soumis à un champ électrique \vec{E}_0 .

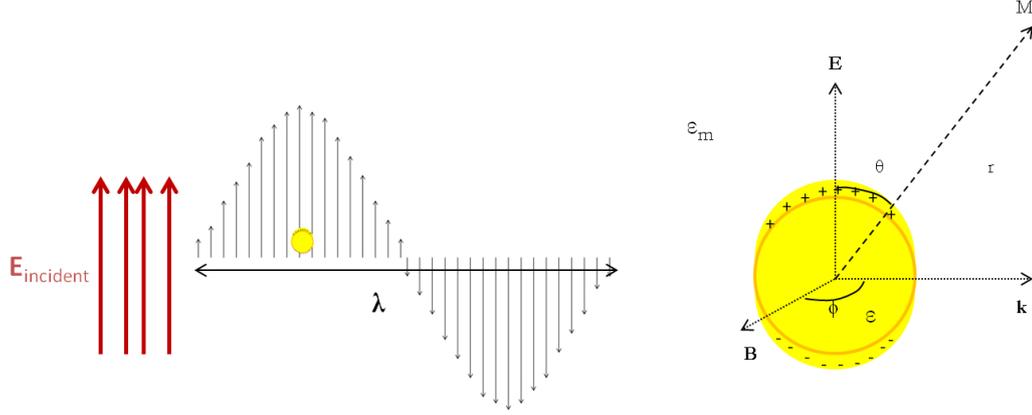


FIGURE 2.3 – Schéma d'une sphère conductrice de taille très inférieure à λ soumise à un champ électrique. \vec{E} représente la direction de polarisation du champ électrique, \vec{k} , le vecteur d'onde de l'onde électromagnétique et \vec{B} la direction de polarisation du champ magnétique auquel on ne s'intéressera pas dans le cadre de ces travaux.

Dans l'approximation quasistatique, le champ vu par la particule est constant dans l'espace (figure 2.3). En revanche, il n'est pas indépendant du temps, aussi les charges vont osciller à la fréquence excitatrice de l'onde incidente. A chaque instant t , le champ à l'intérieur de la sphère est considéré comme uniforme. Comme la permittivité du milieu est différente de celle de la sphère, les charges s'accablent à l'interface entre la sphère et le milieu. Le déplacement des charges induit un champ dépolarisant de sens opposé au champ incident. La particule agit comme un dipôle radiatif qui oscille à la fréquence excitatrice.

On se place dans un repère cartésien centré sur la sphère. Pour simplifier, \vec{E}_0 est un champ statique polarisé linéairement (un champ quasistatique imposera simplement de prendre en compte une dépendance en fréquence). On cherche à déterminer les champs interne et externe à la particule dans les coordonnées sphériques, en s'appuyant sur les symétries du système et les conditions aux limites que nous avons résumées figure 2.4 avec $\vec{E}_0 = E_0 \vec{e}_z$, $\vec{E}_{int} = -\vec{\nabla} \phi_{ind}(r, \theta)$ et $\vec{E}_{ext} = -\vec{\nabla} \phi_{ext}(r, \theta)$. Les solutions de l'équation d'onde dans les coordonnées sphériques donnent finalement :

$$\phi_{int} = -\frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 r \cos \theta \quad (2.27)$$

$$\phi_{ext} = -E_0 r \cos \theta + R^3 E_0 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \frac{\cos \theta}{r^2} \quad (2.28)$$

Le champ extérieur total est la somme du champ incident et du champ créé

Invariance par rotation autour de (Oz):
 $\vec{E}_{\text{int}} = -\vec{\nabla}\phi_{\text{int}}(r, \theta)$ $\vec{E}_{\text{ext}} = -\vec{\nabla}\phi_{\text{ext}}(r, \theta)$
 Equation de Laplace dans les coordonnées sphériques

$$\begin{cases} \Delta\phi_{\text{int}} = 0 & \text{pour } r < R \Rightarrow \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2}\right) + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta}\left(\sin\theta \frac{\partial^2 \phi}{\partial \theta^2}\right) = 0 \\ \Delta\phi_{\text{ext}} = 0 & \text{pour } r > R \end{cases}$$

Solutions :

$$\begin{cases} \phi_{\text{int}}(r, \theta) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(A_n r^n + \frac{B_n}{r^{n+1}} \right) P_n(\cos\theta) \\ \phi_{\text{ext}}(r, \theta) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(C_n r^n + \frac{D_n}{r^{n+1}} \right) P_n(\cos\theta) \end{cases}$$

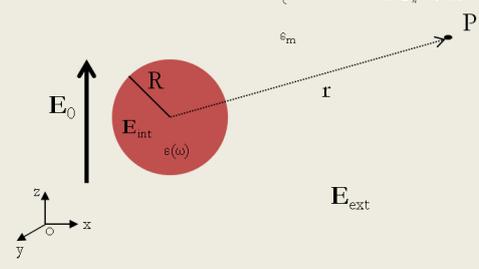
avec $\begin{cases} A_n, B_n, C_n, D_n \text{ coefficients entiers} \\ P_n(x = \cos\theta), \text{ polynomes de Legendre} \end{cases}$

Condition aux limites :

1. $\vec{E}(r \rightarrow \infty) = \vec{E}_0 = E_0 \vec{e}_z = E_0(\cos\theta \vec{e}_r - \sin\theta \vec{e}_\theta) \Rightarrow V_{\text{ext}}(r \rightarrow \infty) = E_0 r \cos\theta$
2. $\phi_{\text{ext}}(r=R) = \phi_{\text{int}}(r=R)$
3. $[\vec{D}_{\text{ext}}(R) - \vec{D}_{\text{int}}(R)] \vec{e}_r = 0 \Rightarrow \epsilon_m \frac{\partial \phi_{\text{ext}}}{\partial r} = \epsilon \frac{\partial \phi_{\text{int}}}{\partial r}$
4. $\left. \frac{\partial \phi_{\text{ext}}}{\partial r} \right|_{r=0} = 0$

Résolution :

1. $A_0 = 0; A_n = 0 \forall n > 1; A_1 = -E_0$
- 2+3 $\begin{cases} B_n = C_n = 0 \forall n \neq 1 \\ B_1 = R^3 E_0 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \text{ et } C_1 = -E_0 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \\ D_n = 0 \forall n \end{cases}$



Solution finale :

$$\begin{cases} \phi_{\text{ext}}(r, \theta) = E_0 r \cos\theta \left(\frac{3\epsilon_m R^3}{\epsilon + 2\epsilon_m r^3} \right) \\ \phi_{\text{int}}(r, \theta) = \frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} E_0 r \cos\theta \end{cases}$$

et finalement $\begin{cases} \vec{E}_{\text{ext}}(r, \theta) = \left(1 + 2 \frac{R^3}{r^3} \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right) E_0 \cos\theta \vec{e}_r - \left(1 - \frac{R^3}{r^3} \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right) E_0 \sin\theta \vec{e}_\theta \\ \vec{E}_{\text{int}}(r, \theta) = \frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} E_0 (\cos\theta \vec{e}_r - \sin\theta \vec{e}_\theta) \end{cases}$

FIGURE 2.4 – Sphère conductrice soumise à un champ électrique : symétrie, conditions aux limites et solutions en coordonnées sphériques.

par le dipôle induit au niveau de la sphère. On reconnaît dans le deuxième terme de l'équation 2.28, le potentiel créé par un dipôle ponctuel \vec{p} à une distance r : $\phi = \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{4\pi\epsilon_m r^3} = \frac{p \cos \theta}{4\pi\epsilon_m r^2}$. Le potentiel se réécrit donc :

$$\phi_{ext} = -E_0 r \cos \theta + \frac{p \cos \theta}{4\pi\epsilon_m r^2} \quad (2.29)$$

$$avec \vec{p} = 4\pi\epsilon_m R^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \vec{E}_0 = \epsilon_m \alpha \vec{E}_0 \quad (2.30)$$

Le champ interne peut, lui, être décomposé comme la somme du champ incident et d'un champ de dépolarisation \vec{E}_{Dep} :

$$\vec{E}_{Dep} = -\frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \vec{E}_0 \quad (2.31)$$

Le champ de dépolarisation est créé en réponse au moment dipolaire induit : on retrouve dans l'équation 2.31 que ce champ est proportionnel au moment dipolaire créé par la sphère, et donc lié à sa polarisabilité statique. Celle-ci se déduit de l'équation 2.30 :

$$\alpha = 4\pi R^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \quad (2.32)$$

Dans le régime quasistatique, on doit simplement remplacer les fonctions diélectriques du milieu et de la sphère par leurs fonctions diélectriques dépendant de la fréquence, $\epsilon_m(\omega)$ et $\epsilon(\omega)$.⁷

2.2.2.3 Section efficace d'extinction dans l'approximation dipolaire et résonance de plasmon

On peut montrer que la section efficace d'absorption de la sphère est proportionnelle à la puissance absorbée, elle-même proportionnelle à E_{int}^2 [Bohren 1983]. Finalement on obtient :

$$\sigma_{abs} = \frac{\omega \sqrt{\epsilon_m}}{c} \Im[\alpha(\omega)] \quad (2.33)$$

$$où \Im[\alpha(\omega)] = 4\pi R^3 \frac{\epsilon_m \epsilon_2(\omega)}{[\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m]^2 + \epsilon_2(\omega)^2} \quad (2.34)$$

En remplaçant x et m dans l'équation 2.25 issue de la simplification du développement multipolaire de Mie, on retrouve l'équation établie à partir de l'approximation quasistatique (éq. 2.33). Dans cette approximation ($R \ll \lambda$), la diffusion est négligeable car, d'après 2.26, $\sigma_{dif} \propto \frac{1}{\lambda^4}$.

On a alors simplement :

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} \quad (2.35)$$

$$\sigma_{ext} = \frac{8\pi^2 R^3}{\lambda} \frac{(\epsilon_m)^{3/2} \epsilon_2(\omega)}{[\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m]^2 + \epsilon_2(\omega)^2} \quad (2.36)$$

7. On ne considère plus maintenant que ces fonctions, mais, pour alléger l'écriture, on omettra d'écrire ω , la dépendance en fréquence étant maintenant sous entendue.

On voit que le champ interne (fig. 2.4), la polarisabilité (éq. 2.32), la section efficace d'extinction (ou le rendement), présentent une résonance pour :

$$|\varepsilon + 2\varepsilon_m| = \min \quad (2.37)$$

$$[\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m]^2 + [\varepsilon_2]^2 = \min \quad (2.38)$$

$$\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m = \min \text{ quand } \varepsilon_2 \text{ petit et } \varepsilon_2(\omega) \approx \text{cte} \quad (2.39)$$

$$(2.40)$$

Dans ces conditions, à la résonance, on obtient :

$$\varepsilon_1 = -2\varepsilon_m \quad (2.41)$$

Dans le cas de l'or, on voit figure 2.5 qu' ε_2 varie. Il ne s'agit donc dans ce cas que d'une approximation grossière de la résonance. La fréquence de résonance est appelée fréquence de résonance de plasmon de surface localisé (LSPR). Le terme de surface vient de la localisation des charges à l'interface de la sphère et du milieu environnant. Voyons maintenant les facteurs qui vont influencer la résonance de plasmon.

2.2.3 Paramètres influençant la LSPR

La littérature s'est enrichie ces dernières années de nombreux travaux tentant de comprendre et de contrôler la résonance de plasmon de particules de métaux nobles [Kelly 2003, Liz-Marzan 2006, Ghosh 2007, Jain 2010, Halas 2011, Jones 2011, Wang 2011, Vigderman 2012]. Nous essayons ici de faire un bilan des paramètres influençant la LSPR [Hovel 1993, Kelly 2003], illustré par quelques exemples d'une littérature florissante. On distingue deux grandes catégories de facteurs :

- les facteurs liés à la nature de la particule : la taille, la forme, la composition [Kelly 2003, Valamanesh 2011].
- les facteurs liés à l'environnement : l'indice (et la polarisabilité) du milieu [Underwood 1994, Mulvaney 1996, Kelly 2003, Ghosh 2004], le substrat [Ruppin 1983, Kelly 2003, Valamanesh 2011], les nanoparticules voisines [Ghosh 2007, Halas 2011].

Nous procédons par étape en commençant par considérer la nanoparticule isolée dans son milieu avant d'aborder le cas des nanoparticules en interaction. On ne développera pas par la suite l'importance de la composition, qui n'est pas notre objet d'étude puisque que nous nous concentrons dans cette thèse sur les nanoparticules d'or. Néanmoins, en se référant par exemple à l'article de Johnson et Christy, on voit que les trois métaux nobles : le cuivre, l'or et l'argent, présentent des fonctions diélectriques différentes avec des niveaux de transitions intra et interbandes différentes [Johnson 1972]. Les résonances de plasmons seront donc différentes en fonction de la nature du métal [Doremus 1964]. Des alliages ou des particules de type cœur-coquille auront encore un comportement différent [Mulvaney 1996, Valamanesh 2010].

2.2.3.1 Influence de la taille/forme

Nous venons de voir que l'extinction d'une particule dépend, entre autre, de la fonction diélectrique du métal qui doit être corrigée pour des particules de rayon inférieur à 10 nm. Voyons l'influence de la taille sur la LSPR, toujours dans le cas d'une sphère.

Effet de taille

On distingue deux types de dépendance en fonction du rayon [Bohren 1983] :

- Lorsque $R < 10$ nm, on parle d'une dépendance intrinsèque de la résonance de plasmon : la fonction diélectrique du métal dépend du rayon (éq.2.20), ainsi donc que la polarisabilité (éq.2.32) et l'extinction (éq.2.36). Cette dépendance donne lieu à des variations de l'amortissement de la LSPR. Dans l'équation 2.19, Γ augmente quand R diminue, et donc ε_2 augmente, comme on l'observe figure 2.5a : cela entraîne un élargissement de la résonance et une diminution de l'intensité (éq. 2.36). Dans l'équation 2.41, la condition de résonance est indépendante de R , elle ne dépend que du milieu. En revanche, comme ε dépend de R , la position du maximum de la résonance va être modifiée. Nous avons calculé les fonctions diélectriques modifiées pour différentes tailles de particules. Les résultats, présentés figure 2.5b, illustrent que la résonance se décale vers le rouge quand la taille de la particule diminue. Au dessus de 5 nm ? ce décalage n'est plus visible. Ces décalages sont accentués avec l'augmentation de l'indice du milieu (figure 2.5a). La prise en compte de l'effet de taille « classique », conduit à un décalage vers le rouge du maximum de la résonance pour $R < 5$ nm, en revanche elle affecte l'amortissement jusqu'à $R = 10$ nm.

Expérimentalement pour des particules où $D < 5$ nm, un décalage vers les bleus est souvent observé [Genzel 1975, Borensztein 1986, Palpant 1998]. Genzel et coll. ont montré que la correction classique du rayon n'est pas suffisante : elle reproduit l'amortissement de la résonance mais pas le décalage vers les bleus. Plusieurs hypothèses peuvent être alors formulées. Lorsque les nanoparticules deviennent trop petites ($D < 3$ nm) elles perdent leur caractère métallique, les niveaux d'énergie électronique deviennent discrets, et toutes les transitions ne sont donc plus permises : c'est l'effet de taille quantique introduit par Kawabata et Kubo [Kawabata 1966]. Toujours en raison de la taille finie des nanoparticules, une coquille, d'épaisseur indépendante de la taille de la particule, peut être introduite pour tenir compte de l'écrantage des électrons par le réseau ionique, qui diminue en surface ; c'est l'effet de peau de polarisabilité réduite appliqué au cas des nanoparticules . Des calculs de mécanique quantique utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité sont mis en œuvre pour déterminer ces effets [Palpant 1998]. Un troisième effet de taille est celui du « spill-out » : les fonctions d'onde électronique s'étendent au delà de la particule, plus le rapport surface/volume augmente plus cet effet

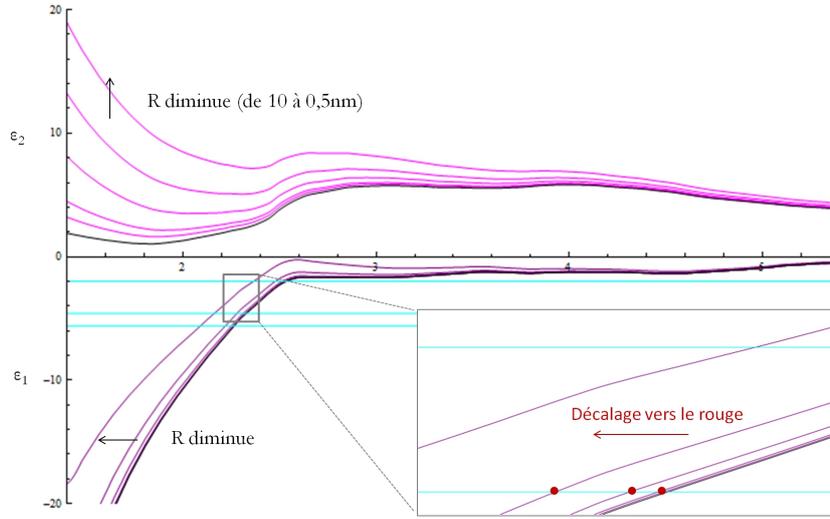


FIGURE 2.5 – a) Variation de la fonction diélectrique avec le rayon de la nanoparticule d'après l'équation 2.20 : en rose la partie imaginaire, en violet la partie réelle et en noir la fonction diélectrique de l'or massif d'après Johnson et Christy [Johnson 1972]; en bleu, la courbe répondant à l'équation 2.41 pour $n_m = 1; 1,52; 1,67$. b) Agrandissement autour de la résonance pour $n_m = 1,52$: la résonance est décalée vers les grandes longueurs d'onde (basses énergies).

peut prendre de l'importance, il conduit plutôt à un décalage vers les rouges. Des effets contradictoires peuvent modifier la réponse optique des nanoparticules : comprendre et modéliser cette réponse peut donc s'avérer difficile et est un problème toujours d'actualité [Lerme 2011, Scholl 2012]. Néanmoins pour $5 < R < 10$ nm, ce sont essentiellement les corrections classiques qui s'appliquent. Les particules que nous avons utilisées sont de diamètre $D \approx 4$ nm. Nous sommes donc au niveau de la taille limite où ces effets sont importants.

- Lorsque $R > 10$ nm, nous venons de voir que la correction de la fonction diélectrique par prise en compte de la taille réduite ne produit plus de changement. Le terme en A/R devient négligeable dans l'équation 2.19 par rapport à Γ_{bulk} . D'autre part l'approximation quasistatique n'est plus valable : le champ à l'intérieur de la particule n'est plus homogène, des effets de retard (dûs au déphasage) sont à prendre en compte. Les termes d'ordres supérieurs, calculés par la théorie de Mie, doivent être considérés. À la résonance, l'équation 2.41 devient directement dépendante du rayon (figure 2.6 a et b) :

$$\varepsilon_1 = -\left(2 + \frac{12x^2}{5} \dots\right)\varepsilon_m \text{ avec } x = n_m \frac{2\pi R}{\lambda} \quad (2.42)$$

Ces effets se traduisent par une modification de la résonance, aussi bien dans la forme (intensité et largeur), que dans la position (fig.2.6).

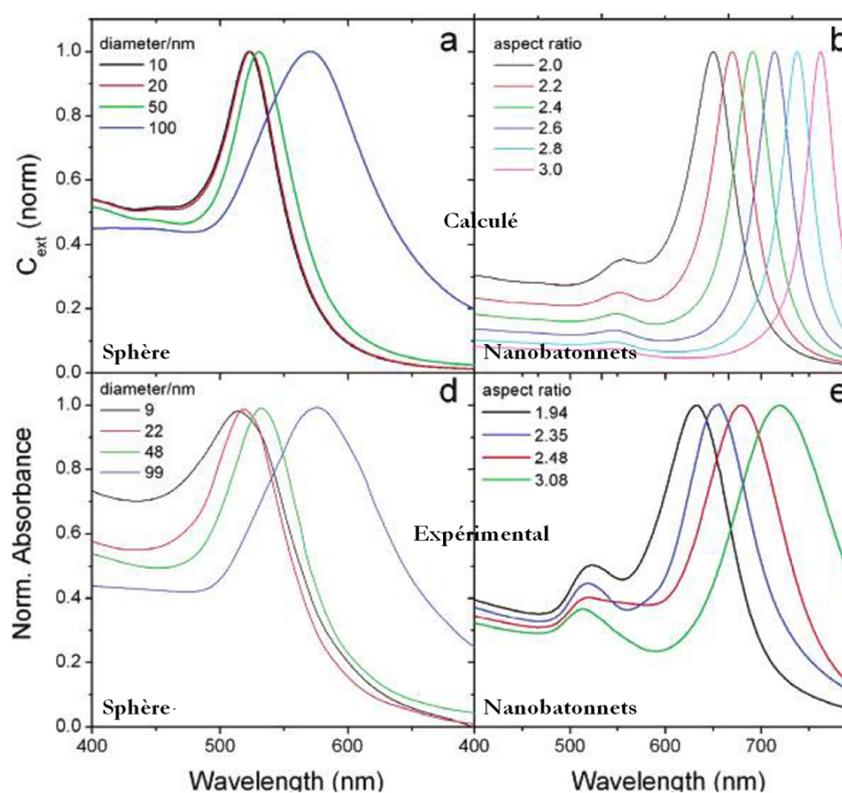


FIGURE 2.6 – Comparaison des spectres d'extinction expérimentaux et calculés d'une sphère (a) et (d) et d'un nanobâtonnet (b) et (e) en fonction de la taille de la particule [Liz-Marzan 2006].

Kelly et coll. montrent dans le cas de sphère d'argent, par un calcul du champ local autour de la sphère, qu'au delà de 50 nm, le mode quadripolaire domine le spectre d'extinction. La simulation du champ local autour de la particule montre des exaltations localisées dont la forme reproduit celle du mode excité. [Kelly 2003]. Sur la figure 2.7b, une comparaison entre le maximum d'exaltation local du champ proche et du champ lointain, révèle des différences en fonction des modes excités. Tandis que le champ proche moyen dipolaire correspond au maximum de l'extinction, les deux sont franchement décalés pour le mode quadripolaire [Kelly 2003, Grand 2006].

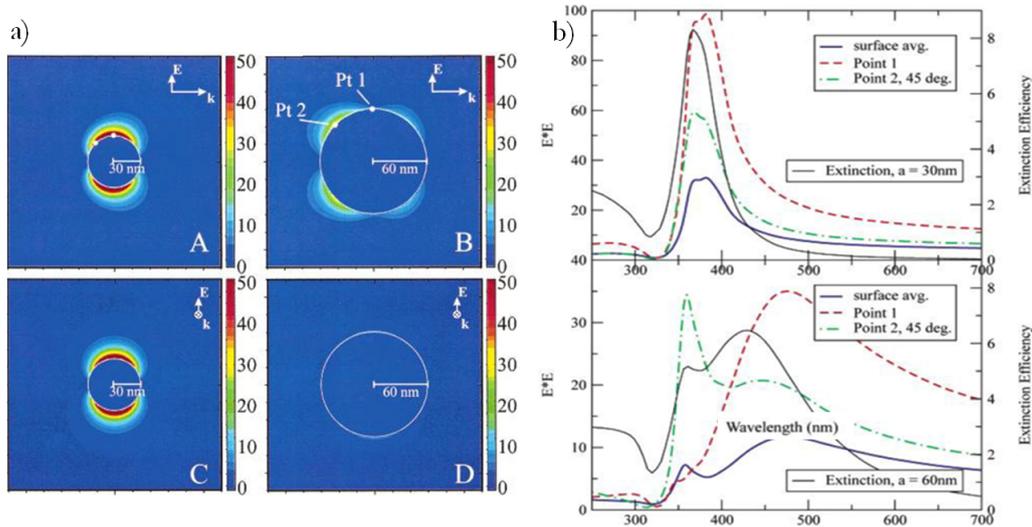


FIGURE 2.7 – a) Champ local autour de la nanoparticule à gauche mode dipolaire ($R = 30$ nm), à droite mode quadripolaire ($R = 60$ nm) b) Différence de l'exaltation des champs proches locaux et moyens, avec le maximum d'extinction qui est une mesure de champ lointain : comparaison entre les modes dipolaire et quadripolaire [Kelly 2003].

Variation de la forme

Quand la forme de la particule dévie pour une forme sphéroïde, il faut modifier la polarisabilité de la nanoparticule [Gans 1912]. Deux modes dipolaires de résonance apparaissent, chacun correspondant à une polarisation le long d'un des deux axes de la particule. Plus le rapport d'aspect (grand axe/petit axe) augmente, plus la résonance correspondant au grand axe est décalée vers les grandes longueurs d'onde (figure 2.6 a et b). Lorsque qu'un des axes possède une valeur supérieure à 50 nm le mode quadripolaire apparaît à condition que le rapport d'aspect ne soit pas trop important, auquel cas il peut finir par être totalement amorti. L'anisotropie produit sur le mode quadripolaire, l'effet inverse à celui observé dans le cas sphérique. Pour

le cas d'un ellipsoïde, où les trois axes diffèrent, on voit apparaître un troisième mode de résonance. La résonance de plasmon est donc fortement dépendante de la forme de la particule [Kelly 2003, Grand 2004, Valamanesh 2010, Kooij 2011].

La théorie de Mie ne permet pas de résoudre les équations de Maxwell pour des particules de formes plus complexes (avec moins de degrés de symétrie), ainsi, d'autres méthodes numériques, comme la FDTD (Finite Difference Time Domain [Yee 1966]) ou la méthode DDA (discret dipole approximation [Purcell 1973, Draine 1994] sur lesquelles nous reviendrons plus tard, ont été développées pour déterminer les spectres d'extinction ou le champ local autour des particules. Ainsi, beaucoup de formes originales peuvent être étudiées [Sosa 2003] permettant de modéliser les comportements observés expérimentalement [Mock 2002]. Discriminer les effets de taille des effets de forme et trouver des lois de comportements généralisables n'est pas aisé. Néanmoins, très récemment, une échelle « universelle » dite de « longueur plasmon » a été mise en évidence pour des particules de même hauteur mais possédant des formes différentes [Ringe 2012] : le maximum de la résonance dipolaire et la largeur à mi-hauteur évoluent linéairement en fonction de la longueur plasmon pour différentes formes de particules (triangles, cubes, ...). La pente est trouvée indépendante de la forme des particules. Cette échelle est démontrée pour des particules de taille supérieure à 50 nm.

2.2.3.2 Influence de l'environnement : cas des nanoparticules isolées

Persson a introduit comme nous l'avons dit plus haut, la notion de « chemical interface damping » en étudiant la résonance de plasmon de nanoparticules sous l'influence de différents gaz [Persson 1993]. Dans ses travaux, il traite de l'influence de molécules adsorbées : l'excitation plasmon permet aux électrons de conduction de passer temporairement (10^{-14} s) au niveau LUMO (orbitale moléculaire de plus basse énergie) de la molécule adsorbée. Il s'ensuit une perte de cohérence des électrons qui mène à un élargissement de la résonance. Plus récemment, Ghosh et coll. rapportent, pour des particules en suspension dans des solvants polaires, des décalages de la LSPR non linéaires en raison de transferts de charge entre les particules et le solvant [Ghosh 2004]. Certains phénomènes observés peuvent être difficiles à modéliser, néanmoins, l'influence des facteurs d'environnement susceptibles de modifier la résonance peut être étudiée méthodiquement. Par exemple Kreibitz et coll. ont étudié des nanoparticules d'argent enrobées dans une matrice de silice ; En les considérant dans le vide, puis en les déposant sur un substrat et finalement en les recouvrant par une matrice de silice, ils observent que la résonance est progressivement décalée vers les grandes longueurs et qu'elle s'élargit [Hovel 1993]. Voyons, en nous appuyant sur les équations développées dans l'approximation quasistatique, quelles tendances peuvent être dégagées pour l'influence du milieu environnant, que les particules soient figées dans une matrice ou bien en suspension dans un solvant.

Influence du milieu.

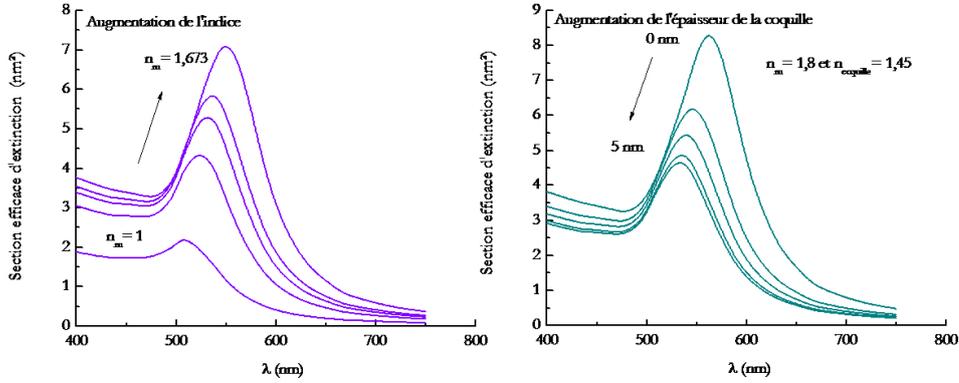


FIGURE 2.8 – a) Spectres d'extinction d'une nanoparticule d'or de rayon $R = 5$ nm, a) dans un milieu d'indice $n_m = 1; 1,33; 1,45; 1,518; 1,673$. b) dans un milieu d'indice $n_m = 1,8$ enrobée d'une coquille d'indice $n = 1,45$ et d'épaisseur variant de 0 à 5 nm.

Nous avons vu que la résonance est directement reliée à l'indice du milieu par l'équation 2.41 : ainsi quand l'indice augmente la résonance est décalée vers les grandes longueurs d'onde (figures 2.5a et 2.8a) [Underwood 1994, Mulvaney 1996, Templeton 2000a]. Comme la LSPR des nanoparticules est sensible à l'environnement, on peut imaginer isoler les particules du milieu qui les environne en les protégeant par une coquille comme par exemple des ligands organiques. On crée alors des particules type cœur-coquille [Mulvaney 1996], avec un cœur métallique et une coquille diélectrique qui en fonction de son épaisseur isole totalement ou partiellement la particule. Ses propriétés sont alors contrôlées et maintenues à l'échelle individuelle indépendamment de l'environnement (fig.2.8b). On peut également imaginer induire une anisotropie de la réponse optique des particules en les plongeant dans un milieu anisotrope. Les matériaux biréfringents tels que les cristaux liquides sont de bons candidats pour créer des matériaux hybrides aux propriétés plasmoniques modulables [Pratibha 2009].

– L'influence d'une coquille.

Lorsqu'une particule est composée d'un cœur et d'une coquille, que cette coquille soit un métal ou un diélectrique, on peut modéliser sa réponse optique en modifiant sa polarisabilité. L'équation 2.32 devient [Bohren 1983] :

$$\alpha = \frac{(\varepsilon_{coque} - \varepsilon_m)(\varepsilon_{coeur} - 2\varepsilon_{coque}) + (1 - g)(\varepsilon_{coeur} - \varepsilon_{coque})(\varepsilon_m + 2\varepsilon_{coque})}{(\varepsilon_{coque} + 2\varepsilon_m)(\varepsilon_{coeur} + 2\varepsilon_{coque}) + (1 - g)(2\varepsilon_{coque} - 2\varepsilon_m)(\varepsilon_{coeur} - \varepsilon_{coque})} \quad (2.43)$$

avec g la fraction volumique de la coquille. La résonance est obtenue pour

[Mulvaney 1996] :

$$\varepsilon_{\text{coeur}} = -2\varepsilon_{\text{coque}} \frac{g\varepsilon_{\text{coque}} + (3-g)\varepsilon_m}{(3-2g)\varepsilon_{\text{coque}} + 2g\varepsilon_m} \quad (2.44)$$

On voit que pour $g = 0$, on retrouve l'expression de l'équation 2.41. Pour $g = 1$, la résonance ne dépend que de la coquille qui joue le rôle du milieu. Pour les prévenir de l'agrégation, ou les préserver de leur environnement, les nanoparticules sont souvent protégées par une couche diélectrique (organique ou non) dont l'épaisseur contribue à l'isolation partielle ou totale du milieu (figure 2.8b).

Dans le cas d'un greffage covalent de ligands organiques, on peut observer une influence des groupements chimiques des ligands qui se lient de manière covalente avec les atomes de surface du métal. En fonction de la polarisabilité et de l'affinité électronique de ces derniers, Ghosh et coll., dans le cas de l'or, observent un décalage vers les grandes longueurs d'onde en passant d'une liaison avec l'azote (groupement amine, $-\text{NH}_2$) au soufre (groupement thiol, $-\text{SH}$) (l'affinité électronique augmente). Dans le cas du thiol, on observe un effet opposé pour l'or et l'argent [Ghosh 2004]. En raison de ces effets qui rentrent dans la catégorie du « chemical interface damping », le ligand crée aussi un élargissement de la résonance, comme illustré encore dans le cas du dodecanethiol [Garcia 2005, Rance 2008].

– Cas particulier d'un milieu biréfringent uniaxe.

Les cristaux liquides sont le plus communément des milieux dits uniaxes, comme c'est le cas du 8CB, le cristal liquide que nous avons utilisé dans tous nos travaux. Ils possèdent une biréfringence positive : $n_e > n_o$, avec n_e et n_o respectivement les indices extraordinaire et ordinaire du milieu. Pour les cristaux liquides en forme de bâtonnet (comme le 8CB), l'axe extraordinaire correspond à la direction allongée des molécules (axe directeur) et caractérise l'axe optique du milieu. Lorsque cet axe est aligné avec l'axe de propagation de la lumière alors celle-ci se propage uniformément (ordinairement) quelque soit la polarisation. Pour les autres cas, il faut définir les rayons ordinaire et extraordinaire de propagation suivant la polarisation de la lumière l'indice sera n_e , n_o ou une combinaison des deux⁸. Il est donc possible de créer et de moduler une anisotropie de la réponse optique des nanoparticules dans un tel environnement (figure 2.9).

Müller et coll. ont les premiers montré que des nanoparticules sphériques isolées dans une matrice de cristal liquide se comportaient comme des sphéroïdes en fonction de l'indice n_o ou n_e « ressenti » par les nanoparticules [Muller 2002]. En appliquant un champ électrique, les molécules et donc le directeur nématique passent d'une orientation perpendiculaire à parallèle à

8. On peut trouver une description détaillée de la propagation de la lumière dans les milieux anisotropes dans « Principles of optics » de Born et Wolf [Born 1999].

la polarisation de la lumière incidente [Fréedericksz 1927, Fréedericksz 1933], ils observent alors que la résonance de plasmon se déplace positivement d'un maximum de 22 nm (0,07 eV). D'autres études expérimentales ont suivi. Kossyrev et coll. ont confirmé ces premiers résultats par une étude en champ lointain sur un réseau de nanodots (de 20 nm de diamètre et 5 nm d'épaisseur) lithographiées [Kossyrev 2005]. Ils mesurent un décalage de la résonance d'environ 12nm. Le décalage est différent des valeurs obtenues par Muller. Une raison peut-être l'influence du substrat d'ITO dans l'expérience de Kossyrev. D'autre part, lors de la première expérience, il s'agit d'une mesure de diffusion pour une taille de particules plus importantes (la taille est inconnue), alors que l'expérience de Kossyrev concerne des mesures d'extinction dominée par l'absorption d'après la taille des particules. Or nous avons vu equation 2.26 que la condition de résonance n'est pas la même pour l'absorption et la diffusion. On ne peut donc pas comparer les deux valeurs, mais simplement confirmer la tendance au décalage. Dans le cas des réseaux, la réponse optique peut être modulée très finement (figure 2.9) [Berthelot 2009]. Dridi et Vial ont proposé une étude théorique pour optimiser les paramètres de ce type d'échantillon afin d'obtenir le système le plus modulable [Dridi 2010]. Néanmoins comme la biréfringence des cristaux liquides n'excède pas en général 0,2, si on détermine la LSPR d'une nanoparticule dans les cas extrêmes d'un indice ordinaire et dans un indice extraordinaire, le nématique utilisé dans l'expérience de Muller conduit à un décalage de la résonance de 20 nm. Le décalage possible est donc limité. D'un point de vue théorique Park et Stroud ont montré que l'anisotropie produite sur la LSPR est en réalité moins importante que cela. L'anisotropie transforme la fonction diélectrique en un tenseur diélectrique [Born 1999]. Lorsque l'axe du directeur est parallèle à la polarisation, la fonction diélectrique du milieu n'est pas simplement $\varepsilon_{ext} = n_e^2$. En effet, le champ électrique rayonné par une particule en tout point n'est pas orienté de façon uniforme par rapport au directeur cristal liquide. On peut alors définir comme Park et Stroud, un tenseur diélectrique moyen prenant en compte cet effet. Par analogie avec un modèle de conductivité établi dans un milieu anisotrope, ils montrent que le tenseur diélectrique est diagonalisable et chaque élément contient un facteur de dépolarisation qui relie les axes parallèle et perpendiculaire au directeur [Park 2004]. Ils trouvent un décalage de seulement 0,01 eV pour une configuration homogène des molécules avec une polarisation parallèle à l'axe du directeur. On peut également, comme Dridi et Vial [Dridi 2009, Dridi 2010], résoudre par FDTD les équations de Maxwell pour déterminer le champ électrique en tout point de l'espace en utilisant le tenseur diélectrique d'un milieu uniaxe [Born 1999]. Ils montrent que l'anisotropie est davantage modulable quand le directeur est dans un plan perpendiculaire au plan de polarisation. Les décalages observés atteignent un maximum autour de la dizaine de nanomètres. Ils sont légèrement supérieurs

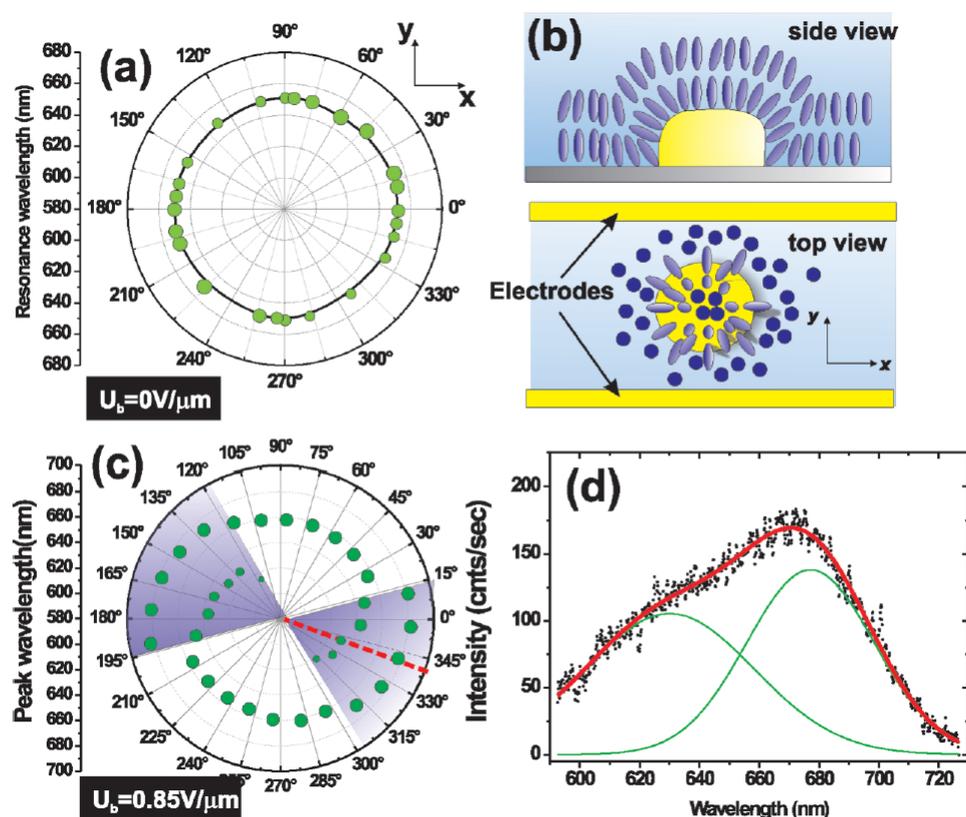


FIGURE 2.9 – a) Maximum de la résonance de plasmon d'une nanoparticule dans un milieu cristal liquide en fonction de la polarisation en absence de champ électrique, isotropie de la résonance ; b) Schéma de l'échantillon ; c) Maximum de la résonance de plasmon en présence d'un champ électrique, anisotropie de la résonance en fonction de la polarisation et apparition d'un deuxième mode de résonance ; d) Spectre de diffusion de la nanoparticule, deux modes de résonance sont présents en raison de l'anisotropie du milieu [Berthelot 2009].

à ceux déterminés par Park et Stroud. Aucun de ces calculs ne permet de reproduire de manière satisfaisante les décalages observés expérimentalement par Müller et coll [Muller 2002]. Park et Stroud ont par la suite montré théoriquement que l'ancrage des molécules à la surface des nanoparticules peut conduire à accroître le décalage de la résonance de plasmon [Park 2005]. Il s'avère que la configuration produisant la plus grande anisotropie n'est pas celle d'un environnement homogène de la particule où toutes les molécules ont la même orientation. Il s'agit plutôt une configuration de type « boojum paire » (chap. 1, fig.1.14)⁹. L'anisotropie est alors de 0,03 eV, au lieu de 0,01 eV pour la configuration homogène. On ne retrouve toujours pas les valeurs expérimentales mesurées par Müller et coll, néanmoins l'étude de Koenig de la réponse optique d'une monocouche de nanoparticules au voisinage des transitions cristal liquide (nématique) - liquide (isotrope) a confirmé cette influence de l'ancrage [Koenig 2007]. La compréhension des résultats expérimentaux est complexe et reste incomplète, en particulier lorsqu'un champ électrique est appliqué [Berthelot 2009], car il y a alors à prendre en compte la compétition entre influence de l'ancrage autour de la NP et influence du champ électrique. En conclusion, il s'avère que les décalages ne peuvent avoir lieu que dans une gamme restreinte, si on compte seulement sur les variations d'indice.

Influence du substrat.

Lorsqu'une particule se situe à proximité d'une surface, si on l'assimile à un dipôle (centré sur la particule), un dipôle est induit au niveau du substrat par effet miroir. Ce dipôle image interagit en retour avec le dipôle de la particule, l'interaction dépend de la distance entre le dipôle et le substrat. C'est Yamaguchi, qui a proposé le premier l'approximation du dipôle image [Yamaguchi 1974a], ensuite reprise par Ruppin pour une particule « nue » ou enrobée [Ruppin 1983, Ruppin 1991]. Comme dans le cas de la coquille, on peut remplacer la polarisabilité de la particule par une polarisabilité effective. On distingue la polarisabilité dans le plan du substrat et perpendiculairement au substrat. Dans le cas d'une polarisation parallèle au substrat, l'équation 2.32 devient :

$$\alpha_{d-d} = \frac{\alpha}{1 - F \frac{\alpha}{32\pi d^3}} \quad (2.45)$$

avec F le facteur image tel que $F = \frac{\epsilon_{\text{Substrat}} - \epsilon_m}{\epsilon_{\text{Substrat}} + \epsilon_m}$.

Le moment dipolaire créé dépend de la capacité du substrat à être polarisé (différente dans le cas d'un diélectrique ou d'un conducteur [Valamanesh 2011]) et de la distance entre le dipôle (la particule) et le substrat [Holland 1984, Borensztein 1984, Kelly 2003]. L'interaction dipôle - dipôle image peut produire un décalage de la résonance (généralement vers les grandes longueurs d'onde) à mesure que la distance

9. où les molécules adoptent un ancrage planaire autour de la particule, les zones de désordre étant confinées à des points aux deux pôles de la particule

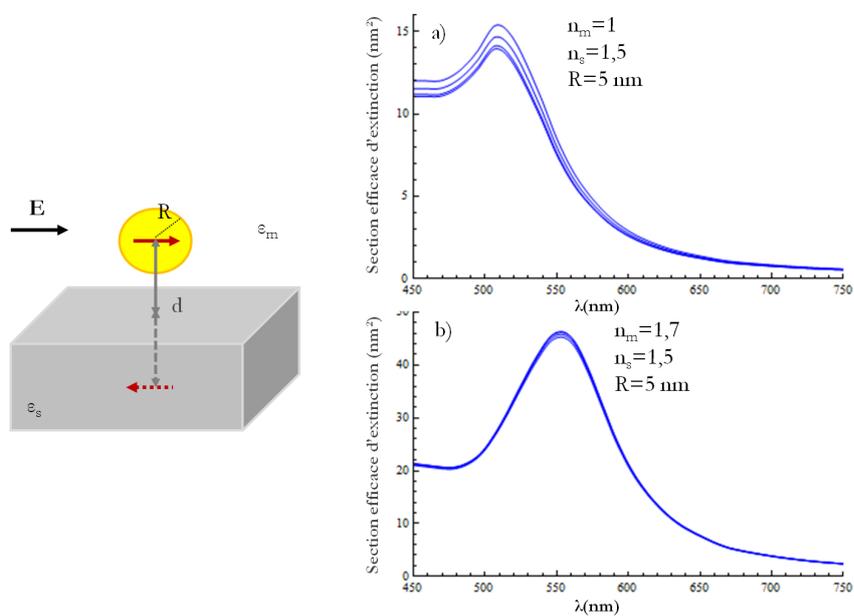


FIGURE 2.10 – a) Interaction dipôle-dipôle image entre une particule et le substrat sur lequel elle est déposée. Sur les graphiques a) et b) sont tracées les sections efficaces pour une particule d'or de rayon 5 nm déposées sur un substrat de verre respectivement dans l'indice de l'air et dans un milieu d'indice plus élevé que celui du substrat. On a fait varier la distance particule-substrat de 0 à $2R$. On ne voit aucun effet de la distance dans le cas b).

particule-substrat diminue ainsi qu'un élargissement. Sur la figure 2.10, nous avons tracé les sections efficaces d'extinction faisant varier la distance entre la particule et le substrat dans deux milieux d'indices différents. On ne constate pas de décalage de la résonance tout au plus un élargissement avec la distance qui diminue, lorsque l'indice du milieu (l'air) est très inférieur à celui de du substrat (du verre par exemple)¹⁰

2.2.3.3 Influence des nanoparticules environnantes

Nous venons de considérer les différents paramètres pouvant affecter la résonance de plasmon d'une particule isolée. Nous avons vu en section 2.2.2.2 que la particule placée dans un champ électromagnétique irradiée, en réponse à l'excitation, un champ électrique qui décroît en $1/r^3$ (fig.2.3).

Cas du dimère

Prenons le cas de deux sphères plongées dans un milieu d'indice n : dans l'approximation dipolaire, le couplage électromagnétique entre les particules selon l'axe du dimère donne lieu à un décalage de la résonance de plasmon vers les grandes longueurs d'onde qui obéit à une loi en exponentielle décroissante fonction de la distance entre les particules comme illustré figure 2.11 [Jain 2007] :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \approx \exp\left(-\frac{s/D}{\tau}\right) \quad (2.46)$$

avec λ_0 la longueur d'onde de résonance de la particule isolée dans le milieu, s , la distance bord à bord entre les deux particules, D le diamètre des particules τ le taux de décroissance propre à la forme et à la taille des particules ainsi qu'au milieu environnant.

Cette loi « universelle » a été généralisée au cas de trimère, de nanobâtonnets [Jain 2008b] et même d'un réseau hexagonal [Yockell-Lelievre 2009]. On peut facilement calculer le couplage entre deux nanoparticules dans le cadre de l'approximation dipolaire. Le champ ressenti par chacune des nanoparticules est la somme du champ incident et du champ induit par l'autre particule.

$$\vec{E}_{ext} = \vec{E}_0 + \frac{\xi\vec{p}}{2\pi\epsilon_m r^3} \quad (2.47)$$

avec $\xi = 3 \cos\theta_1 \cos\theta_2 - \cos\theta_{1-2}$, où θ_1 et θ_2 sont les angles des dipôles associés à chaque particule, par rapport à l'axe du dimère et θ_{1-2} est l'angle entre les deux dipôles [Jain 2010]. Ainsi d'après l'expression du champ E_{ext} présentée figure 2.3, lorsque les particules (les dipôles) sont alignées parallèlement au champ électrique,

10. Si d'autres particules sont présentes sur la surface, en fonction de la distance avec ces particules, il y aura interaction avec leurs dipôles et avec leurs images [Yamaguchi 1974b]. D'autre part, il a été montré que l'approximation de Yamaguchi est valable pour des particules sphériques mais ne l'est plus dans le cas de particules aplaties [Bobbert 1987, Valamanesh 2011].

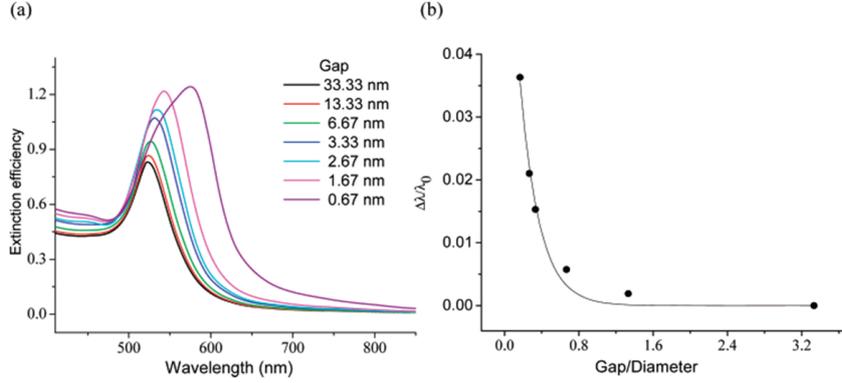


FIGURE 2.11 – Couplage électromagnétique entre deux nanoparticules d'or sphérique de 10 nm de rayon calculé par la méthode DDA. a) Spectre d'extinction variant en fonction de la distance de séparation entre les deux particules. b) Décalage de la résonance de plasmon en fonction de la distance entre particule : loi en exponentielle décroissante. Issus de [Jain 2007].

le champ ressenti par une particule s'écrit :

$$\vec{E}_{ext} = \left(1 + \frac{\alpha}{2\pi r^3}\right) \vec{E}_0 \quad (2.48)$$

En combinant les équations 2.30, 2.32 et 2.48, on en déduit la polarisabilité effective pour le dimère [Kreibig 1995] :

$$\alpha'_{\parallel} = \frac{\alpha}{1 - \frac{\alpha}{2\pi r^3}} \quad (2.49)$$

avec α la polarisabilité de la particule isolée (éq. 2.32). En développant cette formule on fait apparaître la dépendance de la polarisabilité et de la résonance avec la distance [Jain 2008a] :

$$\alpha'_{\parallel} = \frac{2\pi D^3(\varepsilon - \varepsilon_m)}{\varepsilon\left(4 - \frac{D^3}{r^3}\right) + \varepsilon_m\left(8 + \frac{D^3}{r^3}\right)} \quad (2.50)$$

$$\varepsilon_1 = -\varepsilon_m \left(\frac{8(s/D + 1)^3 + 1}{4(s/D + 1)^3 - 1} \right) \quad (2.51)$$

avec D le diamètre des particules, r la distance centre à centre, s la distance bord à bord. Quand $s \rightarrow \infty$ on retrouve les conditions de résonance d'une particule isolée. On voit également que la résonance est toujours linéairement proportionnelle à la fonction diélectrique du milieu (eq.2.51, fig.2.12) à $s = cte$. La résonance est modifiée en fonction de la distance aussi bien en terme d'intensité que de position (fig.2.11).

Lorsque la polarisation est perpendiculaire à l'alignement des particules, le décalage de la résonance est opposé, il évolue vers les plus basses longueurs d'onde,

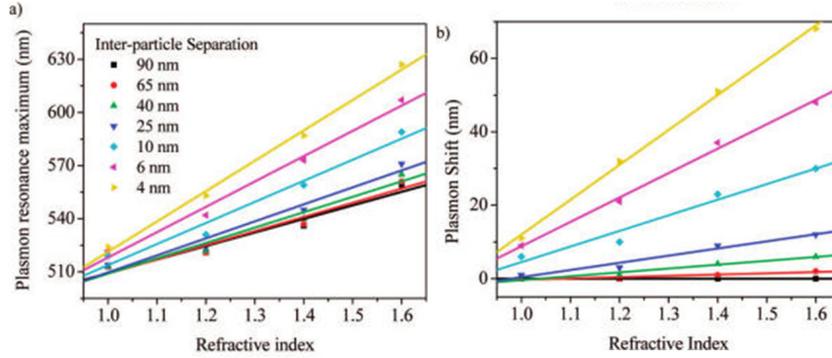


FIGURE 2.12 – Calcul DDA du couplage électromagnétique entre deux nanoparticules d'or (de 40 nm de diamètre) à distance interparticulaire fixée lorsque l'indice du milieu varie : a) Longueur d'onde maximum de la résonance fonction de l'indice de réfraction du milieu environnant b) Décalage du maximum de la résonance fonction de l'indice de réfraction du milieu environnant d'après [Jain 2008b]

et l'amplitude est inférieure à distance interparticulaire équivalente. Le champ externe s'écrit cette fois :

$$\vec{E}_{ext} = \left(1 - \frac{\alpha}{4\pi r^3}\right) \vec{E}_0 \quad (2.52)$$

On en déduit la polarisabilité pour une polarisation perpendiculaire à l'axe du dimère :

$$\alpha'_{\perp} = \frac{\alpha}{1 + \frac{\alpha}{4\pi r^3}} \quad (2.53)$$

Pour comprendre le couplage, Nordlander et coll ont proposé un modèle d'hybridation du plasmon en analogie avec l'hybridation des orbitales moléculaires [Prodan 2003]. Lorsque les dipôles sont parallèles à l'axe du dimère le couplage est liant et l'énergie du système diminue, tandis que lorsque les dipôles sont perpendiculaires à l'axe du dimère, le couplage est anti-liant, ce qui augmente l'énergie du système [Nordlander 2004].

Couplage et environnement

En comparant avec les calculs DDA, Jain et coll., (figure 2.12), mettent en évidence que la sensibilité à l'environnement est exaltée par le couplage [Jain 2008a]. Plus la distance est petite entre les particules du dimère, plus le décalage est sensible à l'environnement : à indice du milieu fixé, le décalage de la résonance n'est pas linéaire. Le décalage devient particulièrement important lorsque la distance entre particules devient inférieure au rayon de la particule. Cela provient de l'apparition d'ordres multipolaires qui changent les conditions de résonance, comme nous l'avons vu pour la particule isolée. L'équation 2.42 montre que la résonance ne dépend alors plus linéairement de la fonction diélectrique de la matrice et que l'approximation dipolaire devient incorrecte. L'approximation dipolaire permet une modélisation

simple du couplage pour une bonne compréhension du phénomène. Nous avons discuté plus haut de la validité de ce modèle par rapport à la taille des particules. La distance entre particules apparaît comme un autre facteur limitant.

Modèle de répartition statistique En dehors de nanostructures lithographiées, l'exemple du dimère est un cas qu'on ne retrouve pas souvent. Dans la pratique, on rencontre des milieux avec un grand nombre de particules qui peuvent interagir.

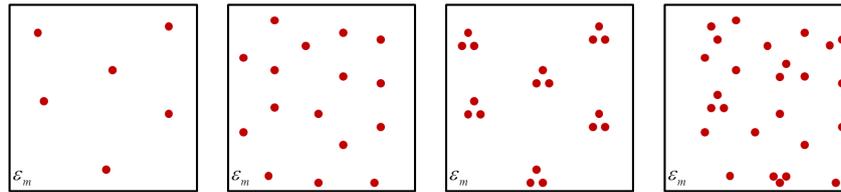


FIGURE 2.13 – Schémas des différents mélanges que l'on peut rencontrer pour un type d'inclusion donné. Du milieu le plus dilué avec des nanoparticules réparties de manière aléatoire (à gauche) à un milieu plus dense contenant des agrégats et des nanoparticules individuelles (à droite).

Si on considère le cas général d'un milieu composite, une matrice avec des inclusions métalliques, la réponse optique du milieu va dépendre de la densité de particules, caractérisée par le taux « f » de nanoparticules (« filling factor »), et de leur organisation (figure 2.13). Kreibig et Vollmer distinguent 4 catégories [Kreibig 1995] :

- $f < 10^{-3}$: les nanoparticules sont distribuées de manière statistique : leur réponse peut être assimilée à la somme des réponses optiques des nanoparticules individuelles. Dans le cas d'une sphère la polarisabilité s'écrit comme dans l'équation 2.32.
- $f > 10^{-3}$: la distribution des nanoparticules reste aléatoire, mais les nanoparticules ne sont plus isolées : la matrice qui les entourent ne peut plus être considérée comme un milieu infini.
- les matériaux pour lesquels la distribution n'est pas aléatoire avec des agrégats sont présents mais séparés ; ce sont, par exemple, les matériaux nanostructurés. La prise en compte des couplages entre les particules constituant les agrégats (ou les réseaux) nécessite un calcul spécifique à l'échelle de l'agrégat même si la répartition statistique de ces agrégats peut ensuite entraîner leur incorporation dans un modèle de milieu effectif. Des méthodes numériques ont été développées pour calculer les géométries les plus complexes :
- finalement le cas de mélange d'agrégats et de particules individuelles où des lois de mélange doivent être envisagées.

Une manière de prendre en compte la présence des autres NPs est l'utilisation de modèles de milieux effectifs. L'approximation la plus communément employée est celle dite de Maxwell-Garnett, développée grâce à la formule initiale de Lorentz-

Lorenz [Born 1999] : on considère chaque particule comme un dipôle sous l'influence du champ électrique incident et modifié par les autres dipôles. Dans l'approximation quasistatique, pour un milieu homogène, cela revient à modifier le champ moyen dans le composite et donc ressenti par chaque particule. On peut définir une fonction diélectrique effective. On aboutit à une relation similaire à l'approximation de Clausius-Mossoti obtenue pour calculer la permittivité d'un matériau constitué d'atomes ou de molécules :

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_m} = f \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m} \quad (2.54)$$

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_m + 3f\varepsilon_m \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m - f(\varepsilon_i - \varepsilon_m)} \quad (2.55)$$

avec ε_i la fonction diélectrique de l'inclusion. La limite de validité de cette loi est considérée comme le seuil de percolation du matériau. La réalité est plus complexe, car la théorie est parfois en accord avec l'expérience pour des fractions volumiques importantes ($> 20\%$).

A partir de cette théorie peuvent être développés des modèles de milieux effectifs généralisés prenant en compte, soit des objets de formes ellipsoïdes, soit des agrégats par exemple mélangés de manière homogène avec des nanoparticules sphériques [Kreibig 1995, Ghosh 2007]. De tels modèles seront souvent plus en accord avec la réalité expérimentale [Vieaud 2011].

Matériaux nanostructurés

Pour des matériaux nanostructurés ou impliquant des formes de particules trop exotiques, on aura besoin de modélisation numérique plus complexe pour résoudre les équations de Maxwell parmi lesquels on peut citer :

- la méthode DDA (Discret Dipole Approximation) qui permet de calculer de manière exacte la diffusion et l'extinction d'objet de forme arbitraire. Le milieu est discrétisé en un réseau cubique de dipôles virtuels. On détermine alors la matrice d'interaction entre les dipôles [Purcell 1973, Draine 1994].
- la FDTD (finite time difference domain), méthode générale de calculs de différence finies qui permet de résoudre des équations différentielles dépendantes du temps. On peut l'appliquer à la résolution des équations de Maxwell des solutions approchées [Yee 1966]. L'inconvénient de la méthode est le temps long de calcul et la nécessité d'entrer une fonction diélectrique approchée.
- la méthode T-matrix (ou Mie généralisée) permet de calculer les éléments de la matrice de passage du champ incident au champ diffusé.

Dans nos travaux, nous avons choisi de développer des calculs dipolaires analytiques simples, en collaboration au sein de notre équipe avec Yves Borensztein, pour éclairer les résultats expérimentaux et non les reproduire avec exactitude. Nous reviendrons au chapitre 3 sur la validité de l'approximation. Nous nous appuierons également sur une comparaison avec des calculs DDA menés par Georges Lévi de l'Itodys. Des calculs avec la méthode T-matrix ont également récemment été mis en œuvre au sein de l'ANR Nanodiellipso par Olivier Merchiers du CRPP.

2.3 Cas particulier des nanoparticules d'or recouvertes de thiols

2.3.1 Synthèse

A l'origine de la synthèse des colloïdes d'or, on trouve deux méthodes principales : la première est la méthode de Turkevich qui permet de stabiliser aisément des nanoparticules d'or par des citrates (petites molécules chargées négativement, répulsion électrostatique) en milieu aqueux [Enustun 1963] et la seconde est la méthode de Brust [Brust 1994], qui nous intéresse, qui permet de synthétiser des colloïdes en solvants organiques stabilisés par des molécules (thiols) imposant une répulsion stérique entre nanoparticules .

Profitant du savoir-faire acquis sur les surfaces d'Au[111] [Porter 1987, Bain 1989], Mulvaney et coll. sont les premiers à avoir greffé des alcanethiols sur des colloïdes d'or [Giersig 1993]. En s'inspirant de ces travaux ainsi que de ceux de Faraday [Faraday 1857], Brust et coll. ont établi un protocole de synthèse qui permet de créer de petites nanoparticules (2,1 nm) d'or par réduction de sel d'or en présence d'alcanethiols, à température ambiante [Brust 1994]. Cette synthèse permet de stabiliser simplement des particules en solvant organique. Par la suite, Leff et coll. ont élargi la gamme de particules accessibles : par variation du ratio thiol-or, ils ont montré que l'on pouvait faire varier la taille des particules entre 1,5 et 20 nm de diamètre [Leff 1995]. La capacité à synthétiser des nanoparticules de diamètre supérieur à 8 nm a néanmoins été contredite par les résultats des groupes de Brust et de Murray [Brust 1995, Hostetler 1998].

Du fait des problèmes de polydispersité des colloïdes produits, en particulier pour les particules de « grandes tailles » ($D > 5$ nm), ce type de synthèse, bien que répandu reste un défi, les chimistes tentent toujours de l'améliorer. L'augmentation de la taille des nanoparticules produites, l'amélioration de leur dispersion en taille, leur transfert d'un solvant à l'autre, les changements de molécules greffées autour d'elles, constituent une branche à part entière de la chimie des matériaux et ne sont d'ailleurs pas restreints au cas des nanoparticules d'or [Templeton 2000b]. Les modifications des propriétés des nanoparticules par le greffage covalent de molécules, en particulier dans le cas de liaison Au-S, restent aujourd'hui encore mal comprises [Greget 2011].

2.3.2 La liaison Au-S.

La relation entre l'or et le soufre a fait couler beaucoup d'encre [Hakkinen 2012]. La liaison Au-S modifie les propriétés de surface de l'or, en raison de l'affinité électronique du soufre légèrement supérieure à celle de l'or ($\chi_{Au} = 2,4$ eV, $\chi_S = 2,58$ eV) : le caractère métallique de l'or peut s'en trouver affecté [Garcia 2005].

Zhang et Sham ont mené une étude par rayons X de nanoparticules enrobées de thiol pour mettre en évidence l'influence des molécules greffées sur la structure électronique [Zhang 2003]. La maille de nanoparticules d'or est contractée en surface

par comparaison avec l'or massif en raison de la diminution de la coordination des atomes en surface. Ces atomes deviennent de plus en plus nombreux, en proportion du volume, à mesure que la taille de la particule diminue. Zhang et Sham montrent que cette contraction est moindre lorsque les particules sont enrobées de thiol, du fait de l'augmentation de la coordination des atomes de surface. Leur étude par XPS montre que le bord de transition au niveau de Fermi disparaît avec la diminution de la taille de la nanoparticule, et que les énergies de liaisons des électrons de la bande de valence augmentent : des trous sont créés au niveau de la bande d de valence et le nombre d'électrons de conduction disponible est réduit. Cette observation est en accord avec la disparition progressive du pic plasmon de ces mêmes nanoparticules quand leur taille diminue. Ces observations nous donnent des indices importants quant au comportement général de ces nanoparticules. Ces effets vont être modulés par la forme des nanoparticules ainsi que par le nombre de ligands greffés.

Sur une surface plane d'or, on sait que la densité maximale de dodecanethiol adsorbée, conduit à un taux d'occupation de la surface de $21,4\text{\AA}^2$ par thiol [Sellers 1993]. Dans le cas de nanoparticules d'or, la courbure de la surface entraîne une diminution de l'encombrement et permet une densification du greffage : par exemple une particule de 3 nm de diamètre, possède en surface 2 atomes d'or pour une molécule de thiol [Leff 1995], alors que sur les surfaces planes le taux est de 3 : 1. A cause de la présence des thiols, encore plus dense dans le cas des nanoparticules, le nombre d'électrons libres d'osciller diminue. Pour les nanoparticules inférieures à 3 nm, ce phénomène semble à l'origine du caractère ferromagnétique parfois observé [Ayuela 2012] et de l'absence de plasmon qui a pour origine l'oscillation des électrons de conduction [Roldán 2011].¹¹ Garcia et coll. proposent l'existence d'une couronne, dans laquelle les électrons sont localisés, entourant un cœur métallique [Garcia 2005]. Ils proposent de modifier l'amortissement Γ (équation 2.19) en prenant en compte un rayon métallique effectif de la particule. Ce rayon est déterminé expérimentalement par ajustement de la largeur à mi-hauteur de l'extinction, le rayon physique est déterminé par les mesures de TEM : l'épaisseur de la couronne est ensuite déduite. Ils déterminent dans le cas du dodecanethiol une couronne d'épaisseur 0,7 nm déterminée, qui explique l'amortissement total du plasmon pour des particules de 0,7 nm de rayon. A partir de cette valeur, ils ajustent la largeur à mi-hauteur pour des particules jusqu'à 3,5 nm de rayon toujours enrobées de dodecanethiol : cette valeur fixe est surprenante puisque la densité de ligands greffés peut varier avec la taille de la particule. L'introduction de cette couronne est un autre moyen de considérer le phénomène de « chemical interface damping » introduit par Persson en 1993 [Persson 1993]. La proposition de Garcia et coll. est de transférer cet ajustement à un rayon effectif qui permet de mieux se représenter la physique du système. Cette solution ne traite pas le problème du décalage de la résonance de plasmon vers les bleus qu'ils ignorent dans leur étude.

11. On note tout de même que le caractère ferromagnétique a été prédit pour des clusters de taille supérieure à 38 atomes d'or par des calculs DFT [Magyar 2007] et observé expérimentalement par Wu et coll. pour des nanoparticules sans surfactant [Wu 2010, Li 2011].

2.3.3 Interaction entre les nanoparticules

Il s'agit ici d'étudier les facteurs pouvant influencer l'auto-organisation des nanoparticules [Motte 2000, Ghosh 2007]. Il est important de comprendre le comportement des nanoparticules en absence de cristal liquide pour pouvoir déterminer par la suite le rôle de ce dernier. Nous venons de voir que la densité de ligands peut varier à la surface de la nanoparticule et dépend principalement du rayon de courbure de la particule. La courbure, en permettant de diminuer la répulsion entre ligands, permet aux ligands des nanoparticules environnantes de venir s'interdigiter.

2.3.3.1 Nanoparticules d'or en solution

En l'absence d'agent stabilisant, du fait du mouvement brownien et d'attraction de Van der Waals à longue portée entre particules, des colloïdes ne peuvent se stabiliser, et vont, du fait des collisions, s'agréger. On considère que les forces de gravitation sont négligeables ($\ll kT$). La chimisorption de ligands à la surface des particules permet leur stabilisation en solvant, en créant de l'encombrement stérique. Lorsque deux particules vont se rapprocher, l'entropie diminue, car la flexibilité des ligands diminue et la pression osmotique entre deux particules augmente. L'énergie du système augmente, l'appariement des particules n'est donc pas stable.

Les particules stabilisées stériquement par des ligands sont considérées comme des « sphères molles » (« soft spheres ») par opposition au modèle des « sphères dures » (« hard spheres »). Dans le modèle proposé initialement par Vincent et coll., on considère [Vincent 1986] :

- un terme d'attraction de Van de Waals.

$$V(D) = \frac{-A}{12} \left\{ \frac{R}{D \left(1 + \frac{D}{2(R_A+R_B)}\right)} + \frac{1}{1 + \frac{D}{R} + \frac{D^2}{4R_A R_B}} + 2 \ln \left[\frac{D \left(1 + \frac{D}{2(R_A+R_B)}\right)}{R \left(1 + \frac{D}{R} + \frac{D^2}{4R_A R_B}\right)} \right] \right\} \quad (2.56)$$

avec D la distance entre les particules, $R = \frac{R_A R_B}{R_A + R_B}$ le rayon réduit, A la constante de Hamaker. Pour deux sphères identiques, on écrira (en unité de $k_B T$) :

$$\frac{V_{dW}(x)}{k_B T} = \frac{-A}{12} \left\{ \frac{1}{x^2 - 1} + \frac{1}{x^2} + 2 \ln \left(1 - \frac{1}{x^2}\right) \right\} \quad (2.57)$$

avec $x = \frac{d+s}{d}$, d le diamètre de la particule, s la séparation bord à bord entre les particules.

- un terme d'osmose qui témoigne de la variation d'entropie du système lorsque les ligands se mélangent avec ou sans compression :

$$\frac{V_{osm}^1}{k_B T} = \frac{\pi d^3}{2\nu_m} \phi_m^2 \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \left(x - \left(1 + 2\frac{L}{d}\right) \right)^2 \quad (2.58)$$

pour $1 + \frac{L}{d} < x < 1 + 2\frac{L}{d}$.

avec ν_m le volume d'une molécule de solvant ϕ_m , la fraction de ligands dans la couche d'interpénétration des ligands des deux particules, χ le paramètre de Flory, caractéristique du mélange entre les ligands et les molécules du solvant et L correspond à la longueur des ligands.

$$\frac{V_{osm}^2}{k_B T} = \frac{\pi D^3}{\nu_m} \phi_m^2 \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \left(\frac{L}{d} \right)^2 \left[3 \ln \left(\frac{L/d}{x-1} \right) + 2 \frac{x-1}{L/d} - \frac{3}{2} \right] \quad (2.59)$$

pour $1 + \frac{L}{d} < x < 1 + 2\frac{L}{d}$.

Il a été reporté pour une surface plane d'or, que l'épaisseur d'une monocouche de dodecanethiol est de l'ordre de 1,2 nm, avec un angle de tilt d'environ 27° par rapport à la normale à la surface [Laibnis 1992]. Donc une molécule parfaitement étendue mesure environ 1,4 nm. On peut considérer que dans le cas des nanoparticules d'or thiolées, $L=1,4$ nm.

- un potentiel d'élasticité (répulsif) lié à la compression des ligands (terme d'encombrement stérique) :

$$\frac{V_{el}}{k_B T} = \pi \nu D^2 \left[(x-1) \left(\ln \frac{x-1}{L/d} - 1 \right) + \frac{L}{d} \right] \quad (2.60)$$

pour $1 + \frac{L}{d} < x < 1 + 2\frac{L}{d}$.

Ainsi contrairement au modèle des sphères dures l'énergie n'est pas infinie quand les particules « coeur-coquille » se touchent.

En solution, on considère que les nanoparticules d'or sont isolées. Les molécules de dodecanethiol sont parfaitement étendues dans le toluène, en accord avec une distance d'équilibre bord-à-bord entre particules calculée de $S = 1,7$ nm, pour des particules de diamètre $D = 7,8$ nm avec le dodecanethiol [Khan 2009]. Que se passe-t-il lorsqu'une goutte de solution colloïdale est déposée sur un substrat ?

2.3.3.2 Auto-organisation des nanoparticules d'or sur une surface

Si on dépose ces nanoparticules sur une surface, elles peuvent s'auto-organiser en un réseau dense [Andres 1996]. Cela est dû à l'évaporation du solvant qui pousse les nanoparticules les unes contre les autres et force l'auto-assemblage. La distance entre particules au sein du réseau est modulée par l'interdigitation des chaînes alkyles entre nanoparticules adjacentes. La qualité de l'auto-organisation dépend du caractère polydispense des nanoparticules [Ohara 1995], du solvant et du substrat qui peut favoriser une croissance 2D ou 3D [Motte 2000]. Stannard et al considèrent deux niveaux dans l'assemblage des nanoparticules : l'auto-organisation où l'agrégation est dirigée par un facteur externe tel l'évaporation d'un solvant et l'auto-assemblage à l'échelle nanométrique dirigée par les interactions entre particules [Stannard 2011].

C'est d'abord à partir de colloïdes micrométriques qu'il a été montré que l'évaporation du solvant peut conduire à la cristallisation bidimensionnelle des particules en structure cubique face centrée [Denkov 1993]. Deux processus sont principalement en jeu : la convection (capillarité) et la diffusion. Lorsque la goutte sèche, le

volume ne diminue pas uniformément sur la surface : l'homogénéité de l'évaporation peut ainsi donner lieu à une décomposition spinodale ou binodale de la phase colloïdale (fig.2.14) [Rabani 2003]. L'évaporation est un processus hors-équilibre. Pour la décomposition spinodale, les deux phases se décomposent de manière homogène sur le substrat et l'auto-organisation des nanoparticules se fait par des processus de diffusion et de coalescence des domaines. En cas de décomposition non homogène binodale, l'assemblage se fait par nucléation et croissance des domaines. On voit sur l'image (2.14) que pour la décomposition spinodale, localement il existe des variations de la densité en nanoparticule avec une répartition homogène de zones denses et de zones de trous. Les zones de trous diminuent de manière homogène sur la surface avec l'augmentation de la concentration ce qui n'est pas le cas pour la décomposition binodale. On note qu'en absence de solvant les nanoparticules ne

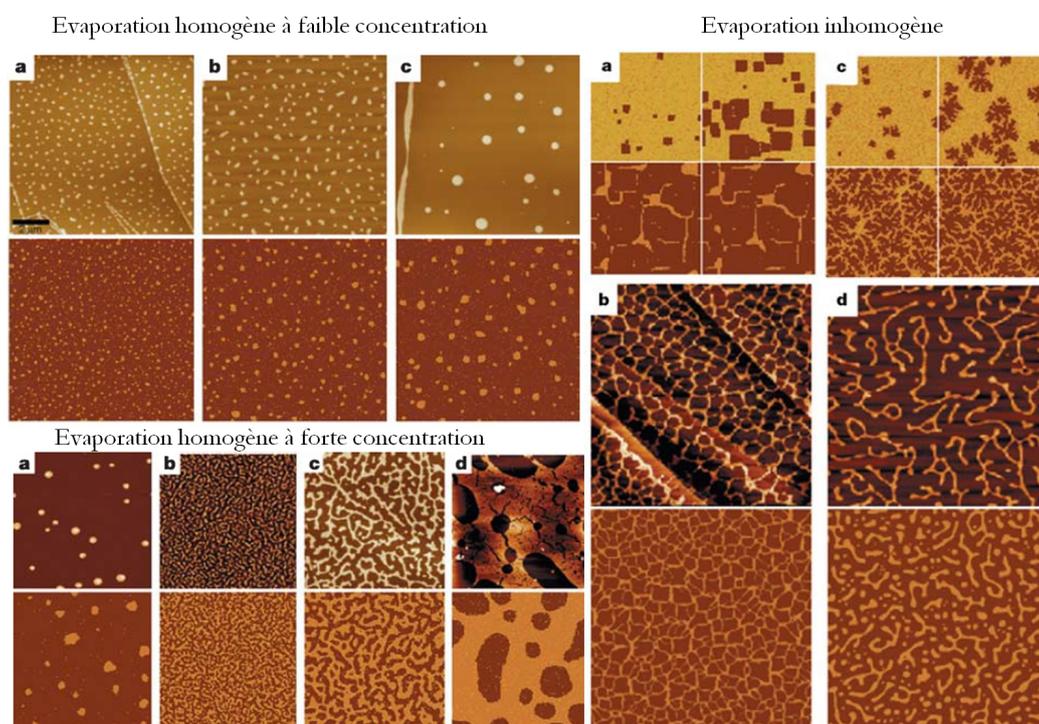


FIGURE 2.14 – Images et simulation des différentes auto-organisations possibles en fonction des processus d'évaporation du solvant d'après [Rabani 2003]

se déplacent pas sur le substrat. L'évaporation démarre au niveau des bords de la goutte qui se rétracte petit à petit, laissant place à la fin de l'évaporation à une « tache de café » [Deegan 1997], ces processus peuvent aujourd'hui être contrôlés [Bigioni 2006] : lors de l'évaporation, les nanoparticules sont entraînées vers l'extérieur de la goutte vers la zone du front, le processus de diffusion des nanoparticules dans le volume doit être plus rapide pour permettre une redistribution uniforme

dans le volume restant [Lacava 2012]. On peut évaluer le rapport entre les processus de convection et de diffusion grâce au nombre de Péclet :

$$P_e = \frac{R^2}{D\tau} \quad (2.61)$$

avec R le rayon initial de la goutte, τ le temps d'évaporation et D le coefficient de diffusion des nanoparticules dans le solvant. Lorsque $P_e \gg 1$ les particules ne diffusent pas et vont s'accumuler au niveau de la ligne de tension. Un processus d'évaporation est donc souhaitable pour une organisation homogène.

Dans le processus d'auto-assemblage, il faut rajouter un terme d'interaction des nanoparticules avec le substrat au potentiel proposé pour les nanoparticules en solution. Il faut calculer la constante de Hamaker pour une interaction entre trois milieux, l'or, le solvant (ou le surfactant) et le substrat. Les variations d'un substrat à l'autre peuvent être importantes. Motte et coll. prédisent pour des nanocristaux d'Ag₂S une énergie d'interaction avec le substrat de -25,7 kT sur un substrat de MoS₂ contre 4,3 kT sur graphite [Motte 2000]. L'interaction entre nanoparticules peut être modifiée par le changement de la constante de Hamaker :

$$\frac{V(x)}{k_B T} = \frac{-A'}{6} \left\{ \frac{r}{r+s} + \frac{r}{x^2} + 2 \ln \left(1 - \frac{1}{x^2} \right) \right\} \quad (2.62)$$

Ohara et al ont montré que dans le cas de particules polydisperses, la cristallisation se fait en fonction de la taille : les nanoparticules sont ségréguées radialement : les grosses nanoparticules sont au centre et les plus petites sont rejetées vers l'extérieur des domaines [Ohara 1995]. Ce phénomène est en accord avec les interactions de Van der Waals qui prédisent un potentiel d'attraction à plus longue portée quand le rayon de la particule augmente (figure 2.15).

2.4 Caractérisation des Nanoparticules

Nous avons à notre disposition deux lots de nanoparticules d'or. Ces deux lots sont dispersés dans le toluène et les nanoparticules sont enrobées de dodécane-thiol. Le Lot 1 est une solution commerciale de chez Aldrich. Le Lot 2, synthétisé à l'IPCMS dans l'équipe de Bertrand Donnio et Jean Louis Gallani est une poudre que l'on peut redisperser dans divers solvants dont le toluène. Il est indispensable de comprendre le comportement et les propriétés de ces nanoparticules avant de commencer l'étude des films hybrides. Cela va nous aider à interpréter leur comportement dans un milieu complexe, anisotrope où les nanoparticules vont par ailleurs interagir.

2.4.1 Techniques de caractérisation

De nombreuses techniques existent pour caractériser les nanoparticules. C'est en les combinant que nous pouvons nous approcher de leurs caractéristiques moyennes [Hostetler 1998].

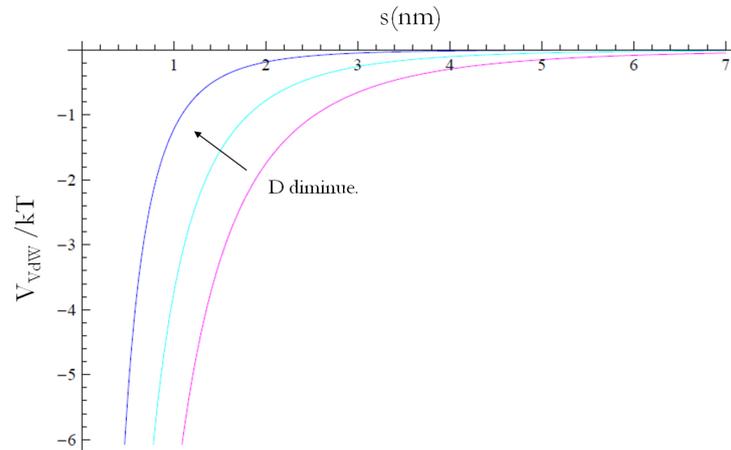


FIGURE 2.15 – Variation des Interactions de Van der Waals entre deux particules de tailles identiques. L'attraction augmente avec le diamètre de la particule de 3 à 7 nm.

2.4.1.1 Visualisation des Nanoparticules : MET, MEB, AFM

Les microscopies électroniques

La microscopie électronique est un outil puissant qui permet d'obtenir une résolution nanométrique particulièrement adaptée à la caractérisation d'objets métalliques. La densité électronique des objets observés doit être suffisamment forte pour interagir avec le faisceau d'électron. Par ces techniques nous pouvons avoir accès au cœur métallique des nanoparticules tandis que les ligands restent transparents. Les échantillons doivent être conducteurs pour pouvoir évacuer les électrons. Les microscopies électroniques utilisent les électrons comme sonde qui vont interagir avec les électrons de différentes manières comme illustré figure 2.16.

En utilisant la dualité onde-corpuscule de l'électron, on peut définir la longueur de De Broglie associée au caractère ondulatoire de l'électron :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eV_0(1 + \frac{eV_0}{2m_0c^2})}} \quad (2.63)$$

avec h la constante de Planck, m_0 la masse de l'électron, e la charge de l'électron, V_0 la tension du microscope et c la vitesse de la lumière. On peut ajuster λ en faisant varier la tension du microscope. Pour le microscope en transmission (MET) que nous avons utilisé, cette tension peut-être jusqu'à 1000 kV, 200 kV pour le MET, permettant d'obtenir $\lambda = 0,025\text{\AA}$. Pour un microscope à balayage (MEB), la tension peut varier entre 1 et 30 kV, et donc à $\lambda 0,3 - 0,4\text{\AA}$ au mieux soit un à deux ordres de grandeur supérieurs à la microscopie électronique en transmission. La résolution, définie par la formule d'Abbe sera donc différente pour ces deux types

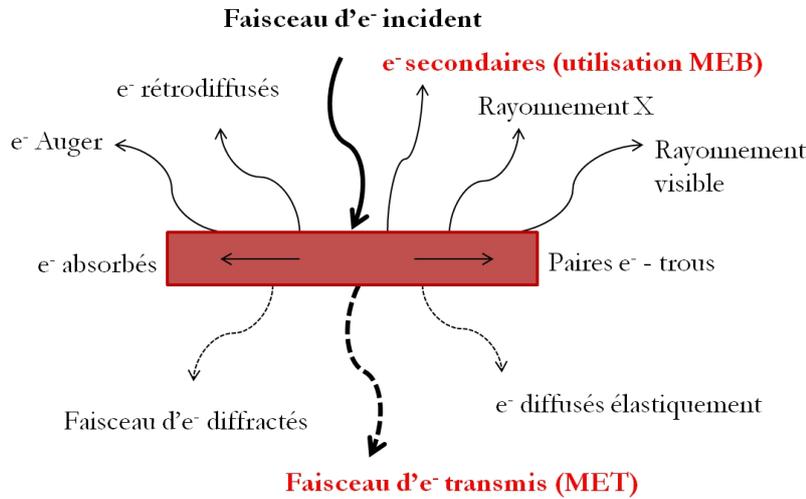


FIGURE 2.16 – Schéma des différentes interactions possibles entre un faisceau d'électron et un échantillon.

de microscopie :

$$d = 1,22\lambda \frac{f}{D} \quad (2.64)$$

avec f la distance focale et D le diamètre d'ouverture du microscope (diaphragme).

Les expériences de microscopie électronique en transmission (MET) ont été réalisées par Dominique Demaille (INSP) grâce au MET de l'IMPMC. Le MET est un JEOL 2100F avec un canon à émission de champ (FEG = field emission gun) permettant une imagerie de haute résolution : 0,19 nm. La microscopie électronique en transmission offre de nombreuses possibilités de caractérisation. Nous nous contentons ici de l'utiliser en mode imagerie champ clair suffisant pour déterminer la taille, la forme et l'organisation des nanoparticules sur les grilles de MET (grille en cuivre recouverte par une fine couche de carbone amorphe). En champ clair, l'écran est placé dans le plan focal image de la lentille objectif. Un diaphragme placé au niveau du foyer objet permet d'éliminer le faisceau diffracté. On ne garde que le signal directement transmis. Les grilles MET recouvertes de carbone sont suffisamment minces pour être transparentes aux électrons. Les zones les plus fines et amorphes apparaissent en clair sur l'image tandis que les zones sombres correspondent aux nanoparticules (les électrons sont moins transmis du fait d'une plus grande interaction avec l'échantillon (diffraction par exemple).

Nous allons également nous servir de la microscopie électronique à balayage (MEB), pour caractériser l'organisation des nanoparticules sur nos substrats, en absence de cristal liquide mais aussi lorsqu'elles ont été influencées par le cristal liquide (après élimination de ce dernier). Les expériences ont été réalisées avec Johan Grand de l'ITODYS avec un MEB Zeiss supra 40 à émission de champ. Bien que le MEB offre une moins bonne résolution que le MET, sa résolution est largement suf-

fisante pour observer l'organisation des nanoparticules à la surface de nos substrats. Nous travaillons cette fois en réflexion, les contraintes pour imager nos échantillons sont différentes : nous pouvons travailler sur nos propres substrats en particulier sur MoS₂. La contrainte est que ces substrats doivent être conducteurs pour évacuer les électrons. Pour imager la topographie de la surface, on utilise uniquement les électrons secondaires (émis par l'échantillon).

2.4.1.2 SAXS (small angle Xrays scattering)

La diffusion des rayons X aux petits angles est une technique qui permet de remonter à la taille, la dispersion et aussi à la forme des objets diffusant. Les expériences de SAXS ont été menées au Collège de France avec Mohamed Selmane de l'équipe de David Grosso. L'énergie du faisceau est de 8keV, le rayonnement est émis par un micro foyer en cuivre, l'intensité du flux produit est de 0,36 nA (19.10⁶ photons.s⁻¹.nA⁻¹). Le faisceau passe par un miroir monochromateur à 1,54 Å puis par une fente de 400 μm. Le signal est récolté sur un détecteur bidimensionnel (à gaz type Gabriel). L'intensité de diffusion s'écrit :

$$I(q) = \phi_0 A t (\Delta\Omega) \frac{d\sigma}{d\Omega}(q) \quad (2.65)$$

avec ϕ_0 le flux incident, A l'aire illuminée, t l'épaisseur de l'échantillon, $\Delta\Omega$ l'angle solide du détecteur et $\frac{d\sigma}{d\Omega}(q)$ la section efficace de diffusion.

La section efficace de diffusion s'écrit :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(q) = r_e^2 \Delta\rho N \int_0^\infty n(r) [f(qr)]^2 S(qr) dr \quad (2.66)$$

avec r_e le rayon de l'électron, $\Delta\rho$, le contraste de la densité électronique, N la densité d'électrons, $n(r)$ la distribution des particules, $f(qr)$ le factor de forme et $S(qr)$ le facteur de structure. Afin d'ajuster les données expérimentales, on choisira une loi de distribution (log-normal, gaussienne ou Schulz) et le facteur de forme. Dans le cas de sphère le facteur de forme s'écrit :

$$f(qr) = 4\pi r^3 \left[\frac{(\sin(qr) - \cos(qr))^2}{(qr)^3} \right] \quad (2.67)$$

2.4.1.3 ATG (Analyse Thermo Gravimétrique)

L'ATG consiste à mesurer l'évolution de la masse d'un échantillon dans une gamme de température donnée. Ainsi les matériaux organiques vont se dégrader rapidement, tandis que les métaux sur la même gamme de température resteront intacts. Par différence de masse entre les masses initiales et finales, on obtient la masse organique. Dans le cas des nanoparticules, cette expérience permet d'obtenir le pourcentage massique de surfactant par rapport à la masse totale de la nanoparticule.

$$ATG_{théo}(\%) = 1 - \left(\frac{m_{ligands}}{m_{ligands} + m_{Au}} \right) \quad (2.68)$$

$$ATG_{théo}(\%) = 1 - \left(\frac{N_{ddt/NPs} \cdot M_{ddt}}{N_{ddt/NPs} \cdot M_{ddt} + N_{Au/NPs} \cdot M_{Au}} \right) \quad (2.69)$$

A partir de la formule de l'ATG théorique, on peut remonter au rayon de la nanoparticule en particulier dans le cadre d'une approximation sphérique des nanoparticules généralement valable pour des nanoparticules de taille supérieure à 4 nm de diamètre [Hostetler 1998, Greget 2011].

$$ATG(\%) \approx 1 - \left(\frac{1}{(4.1R) + 1} \right) \quad (2.70)$$

À partir du volume nous pouvons remonter à la masse d'une nanoparticule et donc au nombre de surfactant l'entourant. Cette information nous intéresse en complément du MET ou du SAXS, pour comprendre les phénomènes d'auto-organisation des nanoparticules directement liés au rôle du ligand.

2.4.1.4 Spectroscopie UV-Visible

Les propriétés optiques des nanoparticules ont été examinées avec deux types de spectrophotomètres :

- un spectrophotomètre LOT oriel MS260i couplé par une fibre optique à un microscope optique Olympus BX 51. La fibre s'achève au niveau d'une fente fixe permettant finalement de sonder une zone de $40 \mu m \times 40 \mu m$. L'échantillon est illuminé en lumière blanche, le faisceau transmis à travers les objectifs de faible ouverture numérique est acheminé soit vers les oculaires, soit vers la fibre optique, soit vers une caméra CCD nous permettant d'enregistrer des images de la zone sondée. La lumière acheminée par la fibre est ensuite dispersée par un réseau de 150 traits par millimètre blazé à 800 nm pour une efficacité entre 400 et 1600 nm. La fibre optique ne permet aucune mesure inférieure à 400 nm. Avant chaque expérience, on vérifie la calibration du réseau à l'aide d'une lampe spectrale. Puis un procède à un enregistrement du bruit de fond. Ce dernier peut varier au cours des expériences et doit donc être vérifié régulièrement. Nous pouvons placer un polariseur surmontée d'un condenseur (pour éviter les fuites de polarisation) entre la lampe et l'échantillon.
- un Cary 5000 UV Vis NIR (de chez AGILENT) : l'absorbance est mesurée à chaque longueur d'onde sur une large gamme (entre 175 nm et 3000 nm) grâce à un monochromateur. En raison de la large taille du spot (5 mm), nous ne l'avons utilisé que pour la mesure des solutions colloïdales qui ne demande pas d'être locale.

On procède à des mesures d'extinction. Dans nos travaux, l'extinction autrement appelée densité optique ou absorbance [Kreibig 1995] est définie comme :

$$A = -\log \frac{I}{I_0} \quad (2.71)$$

avec I_0 l'intensité transmise par la référence (échantillon sans nanoparticules), et I l'intensité transmise par l'échantillon. Dans le cas des nanoparticules, l'extinction correspond à la somme de l'absorption et de la diffusion par les nanoparticules. Lorsqu'elles sont de tailles $D < 50$ nm comme dans le cas qui nous intéresse, la diffusion est négligeable, comme nous l'avons dit plus haut l'extinction est alors équivalente à l'absorption. Pour les solutions colloïdales, la mesure permet de remonter facilement aux sections efficaces d'extinction d'après la loi de Beer-Lambert : on considère une onde se dirigeant dans la direction x . Si l'extinction est faible on écrit :

$$\frac{I(x) - I(x + dx)}{I(x)} = N\sigma dx \quad (2.72)$$

$$\frac{dI}{dx} = -N\sigma I(x) \quad (2.73)$$

$$I(x) = I_0 e^{-N\sigma x} \quad (2.74)$$

avec σ la section efficace d'extinction des particules et N le nombre de particules par unité de volume dans l'aire illuminée par le faisceau.

Finalement, on retrouve $\ln \frac{I}{I_0} = -n\sigma dx$.

Dans le cas d'une monocouche de NPS, si on ne considère que l'absorption, on écrit $I_{abs} \approx N\sigma I_0$, soit la puissance absorbée par unité de surface. I_0 est le flux d'énergie incidente par m^2 . Or nous avons vu que par définition σ_{abs} est le rapport du flux absorbé par rapport au flux lumineux incident par unité de surface. La mesure de l'extinction est donc directement proportionnelle à la section efficace d'absorption. En effet $A \ln 10 \approx \frac{I}{I_0} \sigma$.

2.4.2 Taille et dispersion

Nous avons préparé deux solutions de nanoparticules dispersées dans le toluène à $100 \mu\text{g/mL}$ ($1, 2 \cdot 10^4$ GNPs/mL), une solution pour les nanoparticules commerciales (Lot1), une solution pour les nanoparticules synthétisées à l'IPCMS (Lot 2). $2 \mu\text{L}$ de chacune des solutions ont été déposés sur deux grilles MET. Les échantillons ont ensuite séché à l'air libre. On voit sur les images 2.17 a et 2.18 a que les GNPs s'organisent en réseau dense interrompu par les trous d'évaporation du solvant.

Nous utilisons le logiciel Image J pour analyser les images. Il est connu pour ce type de traitement d'image que le contour des particules est particulièrement critique : des pixels peuvent être ajoutés ou supprimés en fonction du seuil choisi pour transformer les images en 8-bit. Il faut donc une zone de bonne résolution (avec un grossissement suffisant) pour limiter ce problème et une zone où les particules sont bien individualisées, le logiciel ne distinguant pas les chevauchements. Des images comme la figure 2.18 a peuvent être difficiles à analyser. Il faut imposer un minimum de sphéricité et borner les tailles minimum et maximum possibles pour ne pas prendre en compte les agrégats ou des pixels isolés. On peut procéder à des grossissements pour éviter au maximum les zones de multicouches, mais on observe sur les images, en particulier sur la figure 2.18 a que comme les plus petites GNPs

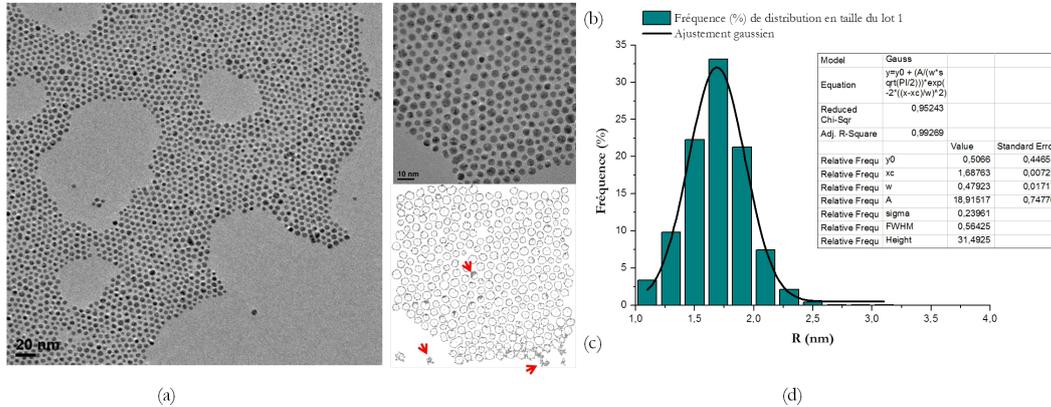


FIGURE 2.17 – a) Image MET de GNPs du Lot 1 : les GNPs s'auto-organisent en réseau bidimensionnel. b) Image MET à plus fort grossissement, on peut approcher la forme des GNPs à celle de sphères. c) Image des masques des GNPs comptées par le logiciel. Les flèches indiquent des zones mal approchées. On voit les limites du logiciel : les masques ne sont pas sphériques et certaines zones ne devraient pas être comptabilisées. d) Distributions des rayons des nanoparticules (2243 comptées).

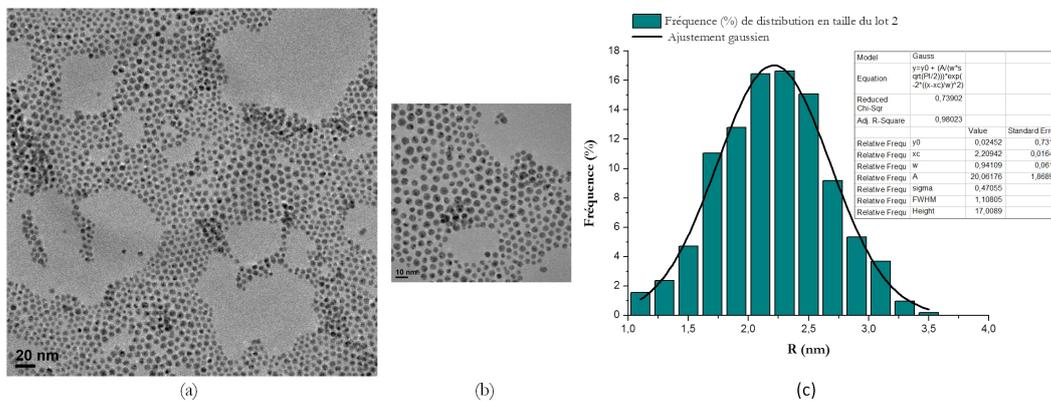


FIGURE 2.18 – a) Image MET de GNPs du Lot 2 : les GNPs ont plus de difficultés à s'auto-organiser en réseau bidimensionnel : la polydispersité a l'air plus importante. b) Image MET à plus fort grossissement, on peut approcher la forme des GNPs à des sphères. c) Distributions des rayons des nanoparticules (1147 comptées). Des zones denses et larges sont difficiles à trouver du fait de la superposition en couche des GNPs.

sont rejetées en bord de domaines, on risque à plus fort grossissement de perdre une partie de l'information sur la polydispersité.

D'après l'analyse des clichés MET 2.17 a et 2.18 a, le Lot 1 présente un rayon moyen $r = 1,69 \text{ nm} \pm 0,24 \text{ nm}$ soit 14% de polydispersité, pour le Lot 2, on trouve $r = 2,2 \text{ nm} \pm 0,47 \text{ nm}$ soit 21% de polydispersité. La statistique pour le Lot 2 est moins importante du fait de la moins bonne qualité de la monocouche.

Nous avons décidé de procéder à des expériences de SAXS pour confirmer les valeurs de taille. Ainsi nous obtiendrons une bien meilleure statistique. On prélève un volume de solution colloïdale à l'aide d'un capillaire calibré (1 mm de diamètre) que l'on place devant le faisceau. Le capillaire est ensuite scellé à la cire. On procède de la même manière à l'aide d'un capillaire identique contenant du toluène pur.

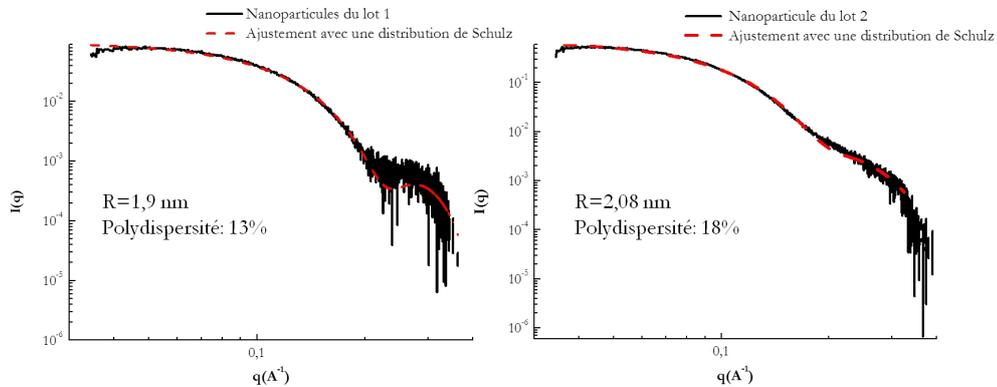


FIGURE 2.19 – a) GNPs du Lot 1 :l'ajustement donne un rayon moyen de 19,04Å avec 13% de polydispersité. b) GNPs du Lot 2 :l'ajustement donne un rayon moyen de 20,8Å avec 18% de polydispersité

Pour ajuster les données et déterminer le rayon des nanoparticules on choisit une distribution de Schulz, mieux adaptée en cas de polydispersité (qui rejoint une loi gaussienne pour les faibles dispersions). La distribution s'écrit :

$$n(r) = Z^Z X^{Z-1} \frac{r^{-2X}}{\sigma \Gamma(Z)} \quad (2.75)$$

avec $Z = \frac{1}{\sigma^2}$, $X = \frac{r}{r_0}$ et $\Gamma(Z)$ défini pour $\forall x \in \mathfrak{R}$, tel que $\Gamma(x+1) = x\Gamma(x)$ et $\Gamma(1) = 1$. L'ajustement nous donne les résultats suivants : 1,90 nm \pm 13% pour le rayon du Lot1, 2,08 nm \pm 18% pour le Lot 2. Par la suite on considère un diamètre 3,8 nm pour le Lot 1 et 4,2 nm pour le Lot 2.

ATG

Les résultats d'ATG sont présentés fig.2.20. Pour le Lot 1, l'ATG est égale à 12% ce qui nous donne en comparant avec la courbe théorique de Hostetler et l'approximation sphérique [Hostetler 1998, Greget 2011] un diamètre moyen situé entre 4 et 4,5 nm, proche du diamètre mesurée par SAXS. On en déduit que 249,55 dodecanethiols

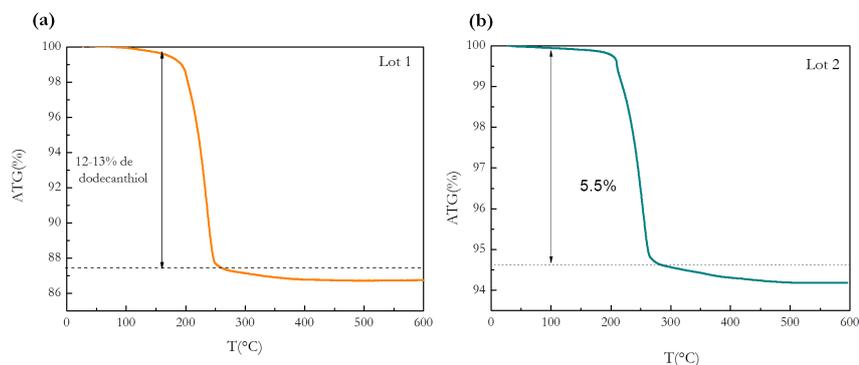


FIGURE 2.20 – Courbe d'ATG : évolution de la masse en % en fonction de la température a) Particules du Lot 1 b) Particules du Lot 2

sont en moyenne greffées sur chaque nanoparticule soit une occupation de $21,29 \text{ \AA}^2$ par thiol. La densité est donc légèrement supérieure à la densité mesurée sur une surface plane d'or. En revanche l'ATG du Lot 2 est de 6% ce qui correspondrait à un diamètre moyen autour de 7 nm. Or ni les images TEM ni le SAXS ne sont en accord avec ce résultat. Les deux lots n'ayant pas la même provenance il est possible que des différences dans le protocole de synthèse existent et conduisent à une densité de thiol différentes. Néanmoins, l'écart semble trop important pour en être l'unique raison. L'ATG a été réalisée alors qu'en raison du vieillissement des particules nous n'étions plus capables, concernant le Lot 2, de les redisperser dans le solvant, ce qui n'était pas le cas du Lot 1. Nous considérerons par la suite comme douteux, ces résultats d'ATG sur le Lot 2 qui a été modifié à la toute fin de ma thèse, ce qui n'est pas le cas du Lot 1.

MEB

Il a été démontré que l'auto-organisation de nanoparticules bien que principalement contrôlée par l'interaction entre particules est aussi influencée par la présence du substrat [Motte 2000]. En particulier, le substrat peut avoir une influence sur une croissance type monocouche bidimensionnelle ou type agrégat tridimensionnel. Aussi nous avons déposé de la même façon que sur les grilles MET (par « drop-casting ») sur un de nos deux substrats d'étude, le MoS_2 , qui est conducteur contrairement au PVA frotté, les GNPs pour tester leur capacité à s'auto-organiser et surtout comprendre par la suite l'influence du cristal liquide sur leur organisation. Les résultats sont présentés figure 2.21. Sur MoS_2 , il se forme une monocouche comme sur les grilles de TEM. On reconnaît dans l'image 2.21a une figure caractéristique d'un processus d'évaporation spinodale à forte concentration (fig.2.14). L'évaporation sur MoS_2 (en absence de cristal-liquide) est donc homogène. A plus faible concentration, on voit que cette monocouche est localement trouée toujours en accord avec les observations de la figure (fig.2.14). Sur l'image 2.21c on voit que les nanoparticules sont sensibles à la température. Ainsi après plusieurs heures à 80°C , elles se sont

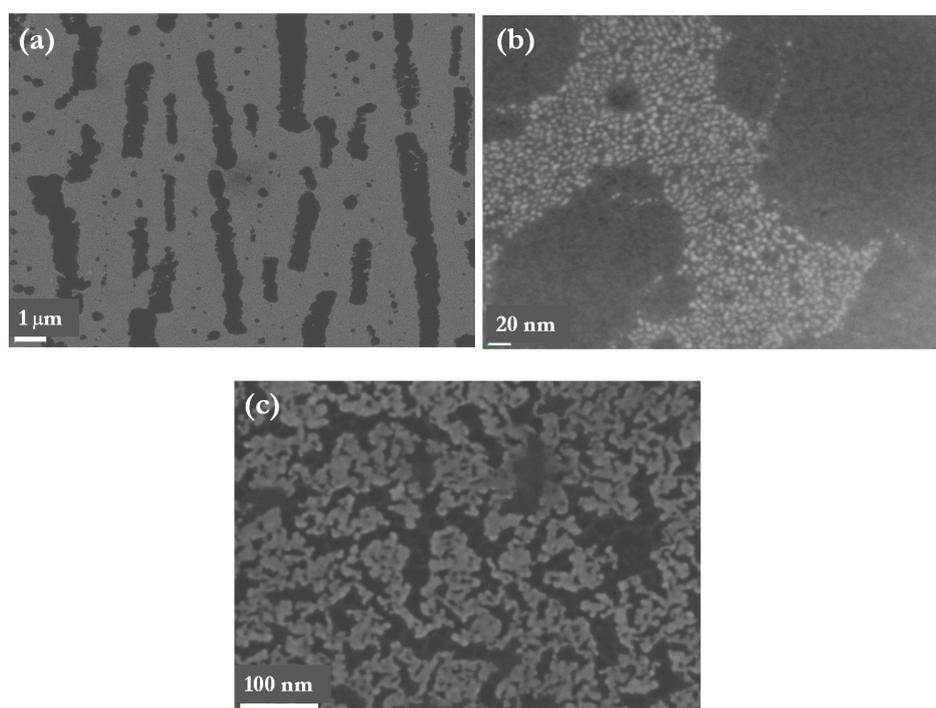


FIGURE 2.21 – Images MEB des GNPS du Lot 1 déposées par « dropcasting » sur MoS₂ a) Forte concentration b) après dilution c) après recuit à 80°C. Les particules correspondent à la partie brillantes de l'image, l'intensité nous l'avons dit correspond à l'émission d'électron secondaire dont le travail de sortie est plus facile dans un métal que dans un semiconducteur. Le substrat semi-conducteur apparait donc plus foncé.

agrégées. Nous travaillerons par la suite à des températures inférieures lorsque nous aurons besoin de chauffer nos échantillons.

2.4.3 Propriétés optiques des nanoparticules

On examine maintenant les propriétés optiques des particules en solution puis en monocouche sur le substrat, PVA frotté sur verre, que nous utiliserons par la suite pour créer les films hybrides.

2.4.3.1 En solution

Les spectres d'extinction des deux lots de particules sont présentés sur la figure 2.22. L'absorption dans le vert est en accord avec la couleur rouge-rose de la solution. Les spectres sont très larges comme attendu pour de petites nanoparticules où la résonance est très amortie, d'autant plus, comme nous l'avons vu, en présence de ligands [Garcia 2005].

Les spectres d'extinction pour les deux solutions sont légèrement différents : le Lot 1 présente un maximum de la résonance de plasmon à 513 nm (figure 2.22), tandis que le Lot 2 est plus décalé à 516,5 nm et plus large. L'élargissement n'est pas étonnant du fait de la polydispersité plus importante. En revanche la différence de 3 nm l'est du fait de leur taille très proche. On peut trouver une explication au travers d'un « chemical damping » différent en raison du taux de couverture en thiol différent ou simplement d'une différence de greffage au niveau de la synthèse.

Pour modéliser la LSPR, on procède à des calculs de la section efficace d'extinction dans l'approximation dipolaire¹² (éq. 2.36). On effectue ces calculs pour des particules type cœur-coquille, un cœur d'or enrobé d'une coquille de thiol de 1,4nm, dans l'indice du toluène ($n_{tol} = 1,4979$)¹³. On utilise donc la polarisabilité modifiée donnée par l'équation 2.43. Sur la figure 2.22, on observe qu'en l'absence de modification de la fonction diélectrique ε_{bulk} de l'or¹⁴, la section efficace (courbe marron) est beaucoup plus intense, et décalée vers les rouges d'une quinzaine de nm, par rapport à la section efficace expérimentale (courbe noire). En utilisant la fonction diélectrique modifiée ε_{NP} pour tenir compte de la taille réduite (éq.2.20b, avec $A = 1$ et $R = 1,9$ nm pour le Lot1 (et $R = 2.08$ nm pour le Lot 2)¹⁵, le spectre (courbe orange) est nettement amorti par rapport au précédent et se rapproche de la forme du spectre expérimental. Néanmoins, il est toujours décalé vers les rouges d'une quinzaine de nanomètre, et ne permet pas d'ajuster la position du maximum de la résonance expérimentale.

12. Pour ces petites particules l'approximation dipolaire peut se substituer au calcul exact de Mie

13. Le résultat est identique en utilisant, pour le toluène, une fonction de dispersion de type Cauchy

14. On utilise les valeurs de Johnson et Christy [Johnson 1972].

15. Les calculs ne sont présentés pour exemple que dans le cas du Lot 1

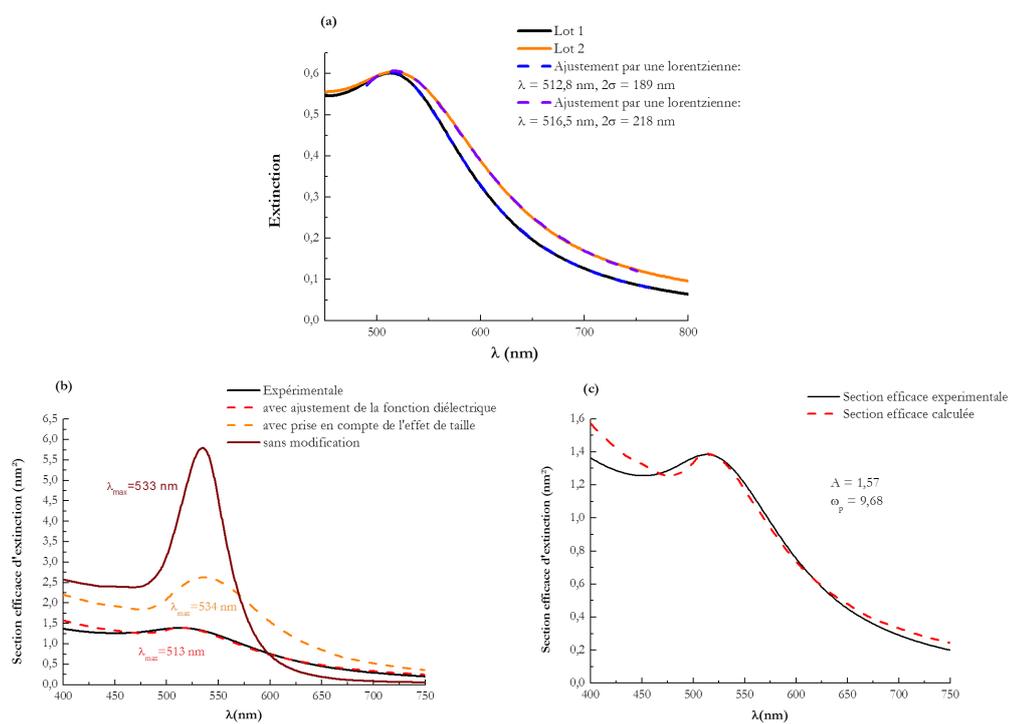


FIGURE 2.22 – a) Spectres d'extinction des solutions colloïdales des Lot 1 et Lot 2 ajustés par des lorentziennes. b) Calcul de la section efficace d'absorption des nanoparticules du Lot 1 (courbe expérimentale en noir) : avant (courbe marron) et après prise en compte de l'effet de taille réduite (courbe orange), ajustement final (courbe rouge) c) Modélisation finale de la section efficace d'extinction (en rouge) superposée à la courbe expérimentale.

Nos particules d'or ont une réponse optique singulière du fait de la présence de thiol. Nous ne sommes pas les premiers à observer ce phénomène [Hostetler 1998]. Hostetler et coll., on fait une étude complète de ce type de nanoparticules. Pour des nanoparticules de 4 nm de diamètre, ils ont même observé une insensibilité aux variations de l'indice de réfraction du milieu environnant. A partir d'un diamètre de 5 nm, cette insensibilité semble disparaître, Templeton et coll., ont observé de légers décalages jusqu'à 9 nm pour des indices variant de 1,37 (dans l'hexane) jusqu'à 1,55 (dichlorobenzène) [Templeton 2000a]. Ce problème d'insensibilité apparaît donc lié à la taille des particules. Ce qui suggère que ce phénomène est lié à la présence de la coquille de thiol qui isole la particule de l'environnement (eq.2.43. Park et coll. ont reporté un décalage vers les petites longueurs d'onde du plasmon lorsqu'une monocouche est adsorbée sur une surface d'Au(111). Il retrouve comme, Zhang et Sham [Zhang 2003], que la physisorption des alcanethiols supprimerait l'écrantage des électrons 6s par les électrons de la bande 5d [Park 2009]. Si on reprend les travaux de Garcia et coll., une coquille d'or non métallique doit être supprimée [Garcia 2005]. Le cœur serait donc réduit dans notre cas à un rayon de 1,2 nm pour le Lot 1 et 1,3 nm pour le Lot 2. Nous avons vu que ce paramètre seul conduisait certes à une augmentation de l'amortissement mais aussi à un décalage vers les rouges. Il ne peut donc pas reproduire le décalage expérimental vers les bleus. En revanche, si une coquille est ainsi formée, on peut attendre des effets quantiques (voir 2.2.3.1) pour le cœur métallique, menant à un décalage vers les bleus. Des efforts ont été faits pour modéliser la largeur des spectres d'extinction [Garcia 2005], ou pour lier les coefficients d'extinction molaire avec la taille des nanoparticules [Rance 2008], mais aucun modèle théorique n'a été déterminé pour modéliser la position du maximum de la résonance. Aussi nous avons décidé d'ajuster la fonction diélectrique « à la main » en modifiant ω_p , dans la partie intrabande uniquement, de la fonction diélectrique de l'équation 2.20. Pour reproduire le bon amortissement il faut également ajuster le paramètre A . Pour le Lot 1, avec les paramètres $\omega_p^{mod} = 9,68$ eV et $A = 1,57$, on voit que la courbe rouge de la figure 2.22b, reproduit bien cette fois la position et l'amortissement. Pour le Lot2, nous avons déterminé $\omega_p^{mod} = 9,55$ eV, une valeur inférieure au Lot 1 est attendue puisque la résonance est plus décalée, et $A = 1,72$. Si l'on regarde de plus prêt l'ajustement pour le Lot1, on voit qu'il ne reproduit pas parfaitement la partie du spectre dominée par les transitions interbandes (en dessous de 500 nm). Néanmoins l'ajustement est bon au dessus 500 nm. Du fait de la polydispersité qui peut être source d'un élargissement, nous ne cherchons pas augmenter davantage l'amortissement. Nous utiliserons ces paramètres ajustés dans nos futures modélisations.

2.4.3.2 Sur polymère frotté

On dépose sur un substrat de polymère frotté 20 μ L de solution colloïdale de concentration 100 μ g/ml. On procède à des mesures d'extinction après évaporation du solvant. On note qu'accélérer l'évaporation en chauffant l'échantillon à 60°C ne

change rien à nos résultats. Avant de mesurer nos échantillons, on enregistre un spectre de référence d'un échantillon de polymère frotté sans nanoparticule, afin de le soustraire au signal. Pour les deux lots de nanoparticules, on observe un déca-

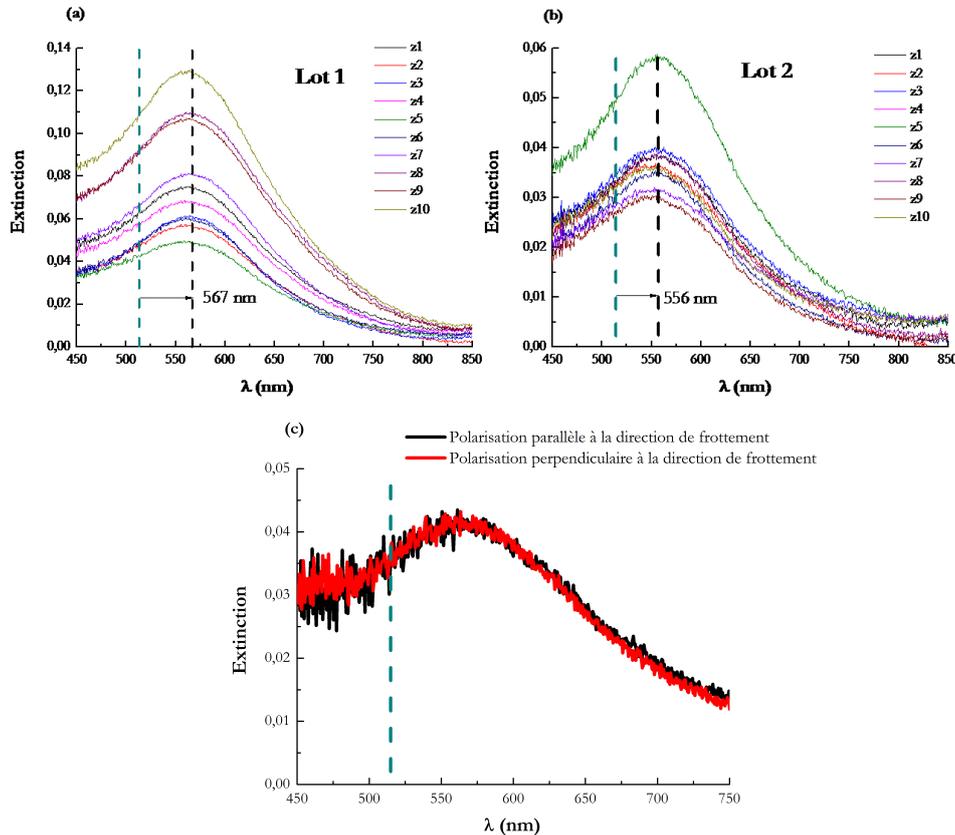


FIGURE 2.23 – Spectres d’extinction des GNPs déposées par « dropcasting » sur PVA a) Lot 1, b) Lot 2. c) Spectres d’extinction du Lot 1 invariant avec la polarisation

lage de la résonance vers les grandes longueurs d’onde (vers les rouges). Pour le Lot 1 on mesure $\lambda_{max} = 562nm$, pour le Lot 2 $\lambda_{max} = 556nm$: ce phénomène témoigne d’une interaction électromagnétique collective entre nanoparticules. Nous savons (éq.2.46) que ce couplage dépend de la distance entre nanoparticules. Cela signifie que la distance entre les nanoparticules est suffisamment petite pour qu’il y ait couplage électromagnétique entre nanoparticules adjacentes. Les mesures sont invariantes avec la polarisation dans le plan du substrat (fig.2.23b). D’une zone à l’autre de l’échantillon, on peut éventuellement observer des variations d’intensité. Ce résultat est en lien avec la texture de l’échantillon. La monocouche est plus ou moins interrompue par des zones vides de nanoparticules. Les nanoparticules du Lot 2 sont en moyenne plus grande que celle du Lot 1. D’après le modèle de couplage du

dimère, la condition de résonance extinction est proportionnelle à l'inverse du cube du diamètre de la particule (éq.2.51), on s'attend à un décalage plus important de la résonance de plasmon que dans le cas du Lot 1. Comme ce n'est pas ce qui est observé, on en déduit un couplage électromagnétique plus faible : les nanoparticules du Lot 2 sont en moyenne plus éloignées les unes des autres.

2.4.4 Bilan

Nous sommes en présence de deux lots de nanoparticules similaires : elles ont une taille moyenne de $3,8/4,16nm$ de diamètre entourées de dodecanethiol dispersées dans le toluène. Les solutions colloïdales présentent des propriétés optiques proches. Les deux lots s'auto-organisent en une monocouche dense sur les différents substrats utilisés. C'est ici que les différences sont plus marquées. La polydispersité supérieure du Lot 2 rend son organisation en réseau moins bien définie et moins dense comme en témoigne les images MET : les nanoparticules sont plus éloignées les unes des autres en particuliers les seconds voisins. Il y a même par endroit un rejet important des petites particules en bord de domaine alors que le mélange est plus homogène dans le cas du Lot 1. Concernant l'influence que cela peut avoir sur la résonance de plasmon on sais que le couplage électromagnétique diminue avec la distance qui augmente entre les nanoparticules. Dans le cas d'un réseau infini, on atteint plus rapidement la valeur maximale de la résonance à nombre de particule constant quand elles sont plus distantes [Ayebe 2012]. Nos résultats de mesure d'extinction sur PVA frotté sont donc en accord avec les images MET : la résonance de plasmon est moins décalée pour le Lot 2 que pour le Lot 1.

2.5 Conclusion

Au début du chapitre, nous avons présenté les propriétés de résonance de plasmon des nanoparticules d'or et en particulier l'influence que peut avoir l'environnement sur celles-ci. Nous nous sommes intéressés au cas particulier des petites particules donc la résonance de plasmon localisé peut-être modélisée dans le cadre de l'approximation dipolaire. Nous venons de présenter les caractéristiques des nanoparticules que nous voulons utiliser pour créer nos films hybrides. Ainsi nous connaissons leur taille et leur comportement en absence de cristal liquide. En particulier, nous avons pu modéliser leur résonance de plasmon en solution ce qui donne une référence caractéristique de la réponse optique des particules isolées. Les paramètres de la fonction diélectrique modifiée pourront être utilisés lorsque les particules seront transférées dans d'autres milieux : dans notre cas le cristal liquide. Nous pouvons maintenant passer à l'étude des films hybrides.

De la mise en évidence au contrôle de l'auto-organisation des NPs par les réseaux de défauts de la matrice CL.

Sommaire

3.1	Mise en évidence de la capacité de piégeage sur un substrat modèle le MoS₂	88
3.1.1	Préparation des échantillons	88
3.1.2	Etude de l'organisation des NPs par MEB	88
3.1.3	Hierarchisation des défauts et organisation	93
3.1.4	Conclusion	95
3.2	Vers le contrôle de l'auto-organisation, films hybrides sur polymère frotté	96
3.2.1	Matériau hybride : nano-cristaux fluorescent-8CB sur polymère	97
3.2.2	Observation in-situ (dans le cristal liquide) de l'organisation des nanoparticules	97
3.2.3	Conclusion	101
3.3	Formation de chaînes de nanoparticules en interaction	102
3.3.1	Matériau hybride : nanoparticules d'or-8CB sur polymère frotté	103
3.3.2	Origine des variations de la résonance de plasmon	103
3.3.3	Comparaison avec des calculs dipolaires	107
3.3.4	Conclusion	112
3.4	Bilan	114

Nous nous concentrons dans ce chapitre sur l'étude des films hybrides en présence de nanoparticules de petite taille et de formes sphériques. Dans un premier temps, une étude par microscopie électronique va nous permettre d'étudier la capacité de piégeage des NPs par les défauts. Nous nous proposons ensuite de rechercher le contrôle de l'auto-organisation, et d'étudier les propriétés optiques des matériaux créés. Finalement, on essaie de lier ces propriétés à la structure formée. On cherche en permanence à comprendre l'organisation en lien avec les structures des défauts du cristal liquide.

3.1 Mise en évidence de la capacité de piégeage sur un substrat modèle le MoS₂

Les stries sont bien connues sur MoS₂ (voir chapitre 1, figure 3.1a), le modèle structural établi doit être par ailleurs applicable au cas du PVA frotté. Comme le MoS₂ est un semi-conducteur, nous pouvons effectuer une étude par MEB de l'organisation des NPs à la surface du substrat à condition d'avoir préalablement éliminé le cristal liquide.

3.1.1 Préparation des échantillons

Au début de nos travaux, nous avons travaillé avec deux types différents de NPs d'or. Les particules du Lot 1 : nanoparticules enrobées de dodecanethiol en suspension dans le toluène, présentées au chapitre 2, et nanoparticules de type Turkévich [Enustun 1963], synthétisées par Stéphanie Lau de l'Itodys, d'environ 20 nm de diamètre, stabilisées électrostatiquement par des citrates dans l'eau. Les NPs du Lot 1 se mélangent aisément avec le 8CB : elles sont stabilisées dans le toluène et l'on rappelle que les cristaux liquides thermotropes se dissolvent facilement dans les solvants organiques. En revanche, le 8CB ne se dissout pas dans l'eau. Pour éviter l'aggrégation en présence du cristal liquide, et pour aider au mélange, on doit additionner aux NPs Turkévich un polymère, le PVP (poly-vinyl-pyrrolidone).

Les mélanges sont placés dans un bain à ultrason afin d'être homogénéisés. Dans le cas des NPs Turkévich, le bain à ultrason est monté à 45°C : le 8CB passe ainsi en phase isotrope, on obtient une solution homogène à condition de rester à cette température.

Afin d'obtenir des films d'épaisseur homogène, nous utilisons une méthode de dépôt à la tournette. Par cette méthode beaucoup de nanoparticules sont éjectées et il est difficile de contrôler leur concentration. Pour en déposer suffisamment, nous avons choisi de faire plusieurs dépôts successifs. Pour choisir les concentrations adéquates en 8CB, on adapte les procédures établies précédemment au sein de l'équipe [Michel 2002]. On prépare des solutions concentrées à 0,02 M de 8CB. Pour le Lot 1, la concentration en NPs est de 25 µg/mL. Pour les NPs Turkévich, la concentration est d'environ 25.10¹⁴ NPs/L, on y additionne 0,2% de PVP. On dépose successivement sur nos substrats fraîchement clivés 15 gouttes de 10 µL. Chaque dépôt est soumis à 30 secondes de rotation (accélération 500 T/min, vitesse 3000 T/min). On chauffe ensuite l'échantillon pendant 2 min pour évaporer les éventuels résidus de solant (eau ou toluène), et surtout former la matrice de stries huileuses.

3.1.2 Etude de l'organisation des NPs par MEB

On vérifie par microscopie optique la structure du système hybride et la présence des stries huileuses. On voit sur la figure 3.1 que les stries sont bien formées sur la surface et qu'elles ne semblent pas altérées par la présence des nanoparticules. Sur MoS₂, les stries forment des domaines désorientés les uns par rapport aux autres :

l'ancrage sur MoS₂ est multistable, il existe 6 possibilités d'orientation des domaines cristal-liquide [Lacaze 2004b]. Ces domaines sont de tailles variables (en lien avec la qualité du clivage). Sur la figure 3.1, deux types de zones sont identifiées : des zones avec de larges domaines et des zones où les domaines ne font parfois que quelques μm^2 . Nous allons voir que cela n'est pas sans conséquence sur l'organisation des nanoparticules.

La microscopie optique classique offre une résolution jusqu'à $0,2 \mu\text{m}$ insuffisante pour observer les nanoparticules. Il faut donc nous débarrasser du cristal liquide pour pouvoir découvrir leur organisation par MEB, avec l'idée que l'organisation des nanoparticules n'est pas perturbée par le changement de phase [Voloschenko 1999] et la diminution progressive du volume de cristal liquide.

3.1.2.1 Suppression du cristal liquide

On place les échantillons dans une étuve à 60°C pendant 4 à 5 jours. Après cette période, le cristal liquide a disparu de la surface. Deux processus ont lieu simultanément : une lente évaporation et une diffusion dans le substrat au niveau des plans lamellaires sous-jacents. On retrouve du 8CB sur ces plans après clivage de la surface (des monocouches auto-organisées ont été observées par microscopie à effet tunnel). D'autres expériences au sein de l'équipe, en collaboration avec Christophe Blanc, ont permis de constater un gonflement du substrat lorsqu'il est plongé dans le 8CB. Après élimination du cristal liquide, nos échantillons sont prêts à être examinés par MEB. On se concentre d'abord sur les particules du Lot 1.

3.1.2.2 Organisation réminescente des nanoparticules à la surface du MoS₂

La figure 3.1 montre l'organisation résiduelle des NPs sur le substrat. Deux types d'organisation sont observés : des zones d'accumulation sans orientation privilégiée et des zones d'alignements parallèles entre eux. De petits agrégats sont visibles entre ces zones. Ces deux types d'organisation sont identifiés en lien avec la structure des films de 8CB sur MoS₂ (fig. 3.1a). Les zones sans orientation privilégiée sont les régions où les domaines cristal liquide sont « petits » (région 1 dans la figure 3.1), ce qui induit une forte densité de joints de grain (entre les domaines). Les zones présentant une orientation privilégiée correspondent aux grands domaines dont les bords ne sont pas visibles sur l'image 3.1c.

Sur la figure 3.1b, les zones d'accumulations des NPs, bien que sans orientation préférentielle, semblent dessiner les contours des domaines. Les régions les plus denses sont celles à l'intersection entre plusieurs domaines. Ce phénomène est particulièrement visible sur la figure 3.2. Dans les régions d'intersections multiples, les couches smectiques doivent accommoder des orientations azimutales (dans le plan de l'échantillon) différentes sur toute l'épaisseur du film. Ces zones désordonnées dans toutes les directions de l'espace sont d'excellents pièges à particules : les NPs piégées remplissent le désordre et ne déforment pas la matrice.

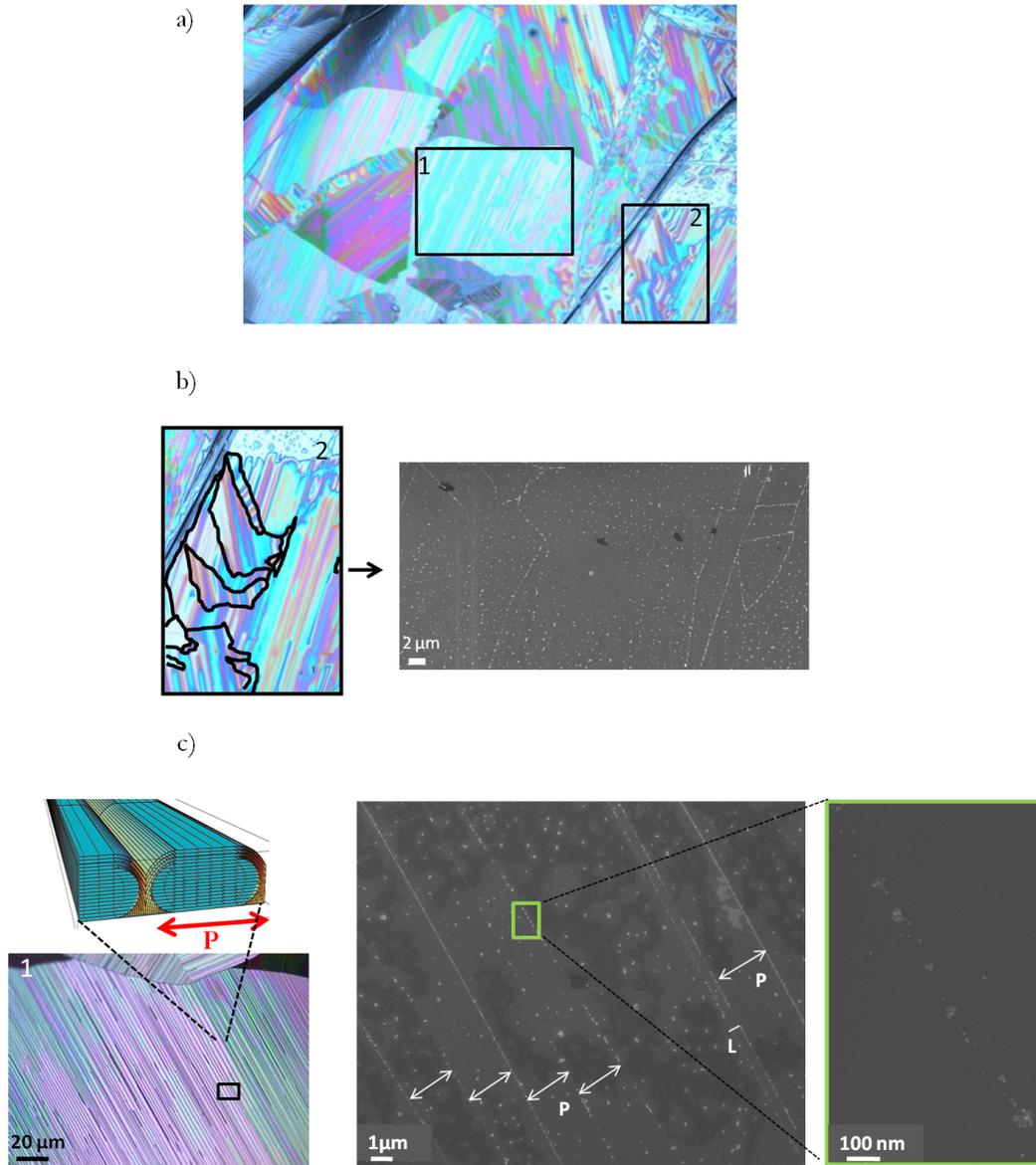


FIGURE 3.1 – GNPs du Lot 1 : a) film de 8CB (d'environ 300nm d'épaisseur), différentes orientations des stries huileuses sont observées correspondant aux différentes directions d'ancrage possibles sur le MoS₂. Deux types de zones sont identifiés ; la zone 1 montre un large domaine, la zone 2 est constituée de petits domaines et présente de nombreux joints de grain. b-c) Organisation des NPs après recuit à 60°C pendant 4 jours : b) dans une région correspondant à la zone 2, c) dans une région correspondant à la zone 1, la distance P entre les alignements varie comme la période des stries, L représente la distance (340 nm) entre le site principal de piégeage et le site secondaire. Des agrégats aussi bien que des GNPs individuelles sont piégés. Le schéma est issu de l'article de Michel et coll.[Michel 2006].

Quand les domaines sont grands, les NPs ne s'adsorbent néanmoins pas uniquement aux frontières. Sur la figure 3.1a, des alignements parallèles de NPs montrent une périodicité variant entre 1,5 et 2,2 μm . Ces valeurs sont caractéristiques de la période des stries sur MoS₂ d'un film d'épaisseur moyenne 300 nm (variant typiquement de 270 à 320 nm) [Michel 2002], ce qui montre qu'on a un alignement pour un hémicylindre smectique (schéma 3.1c). Au sein d'un hémicylindre, différentes zones linéaires sont susceptibles de piéger NPs et agrégats. Comme on l'a vu au chapitre 1, ce sont les différentes zones de grande déformation qui existent au niveau d'un hémicylindre : au niveau des disinclinaisons ou du plan (mur) de courbure ou éventuellement au sommet du plan de courbure à l'intersection entre deux hémicylindres voisins (voir schéma 3.1c). Toutes ces zones sont alignées dans la même direction [Michel 2006]. Or on met en évidence essentiellement des lignes uniques. Seulement une « double » ligne, où les chaînes sont séparées par 340 nm, est observée pour 7 lignes simples. Cela suggère que différents sites de piégeage existent, avec une efficacité différente. Parmi toutes les zones précédemment décrites, il existe manifestement un site préférentiel (schéma de la figure 3.1c) :

- au niveau des murs de courbure ? La présence de NPs pourraient permettre de diminuer l'inflexion des couches dans les zones où elle est la plus importante. Williams et Kléman ont également suggéré l'existence de dislocation au sein de ces murs en particulier à proximité du substrat [Williams 1975], permettant de relaxer la contrainte dans les régions de plus forte distorsion¹.
- au niveau du joint de grain tournant ? Nous avons vu au chapitre 1 que, sur MoS₂, les disinclinaisons sont en réalité des joints de grain tournant, composés de dislocations qui permettent de relâcher les contraintes quand la courbure des couches smectiques est trop grande. Les nanoparticules, en remplissant le cœur des dislocations qui sont des défauts topologiques, pourraient permettre de réduire le désordre associé en le remplaçant.

Plusieurs hypothèses sont donc envisageables quant à la nature du site préférentiel. Néanmoins, une fois ce site complètement occupé, d'autres seraient alors capables de se remplir.

Comparaison avec les NPs « Turkévich ».

Si on compare maintenant aux cas des NPs enrobées de PVP, la figure 3.2 révèle que ces NPs sont également piégées par les défauts. La figure 3.2a montre le cas des régions denses en joint de grain. Les figures 3.2 c et d montrent que des alignements d'agrégats parallèles peuvent être créés, bien que plus rares et plus irréguliers : les deux lignes sont séparées de 1,5 μm environ (fig.3.2c). La figure 3.2d, présente un agrandissement au niveau d'une ligne. On observe que les agrégats sont enrobés de PVP, formant des boules engluées de polymère. Par ailleurs, ces boules sont liées par un filament de PVP d'une largeur d'environ 30 nm (largeur du défaut ?), d'après la mesure sur l'image MEB. Les boules d'agrégats piégés peuvent être séparées par plusieurs microns tandis que le filament de polymère de largeur constante est

1. Bien qu'elles n'aient pas été envisagées dans le cas du modèle établi sur MoS₂ (voir chapitre 1).

ininterrompu. On en déduit que le polymère est piégé lui aussi par les défauts, indépendamment de la présence des particules. Cette observation est en accord avec les travaux de Voloschenko et coll., où les auteurs démontrent qu'une séparation de phase entre un cristal liquide nématique et un polymère (s'agréant en particule), a lieu préférentiellement dans les zones de plus forte distorsion du directeur nématique [Voloschenko 2002]. La présence du polymère, pour éviter l'agrégation des particules, conduit finalement à un système hybride à 3 composantes 8CB/PVP/NPs, qui, en plus d'être difficile à mélanger du fait du caractère hydrophobe du 8CB, s'avère complexe à contrôler (fig.3.2b). Nous n'irons donc pas plus loin dans l'étude de ces systèmes. Par la suite nous avons choisi de nous concentrer uniquement sur les particules du type du Lot 1.

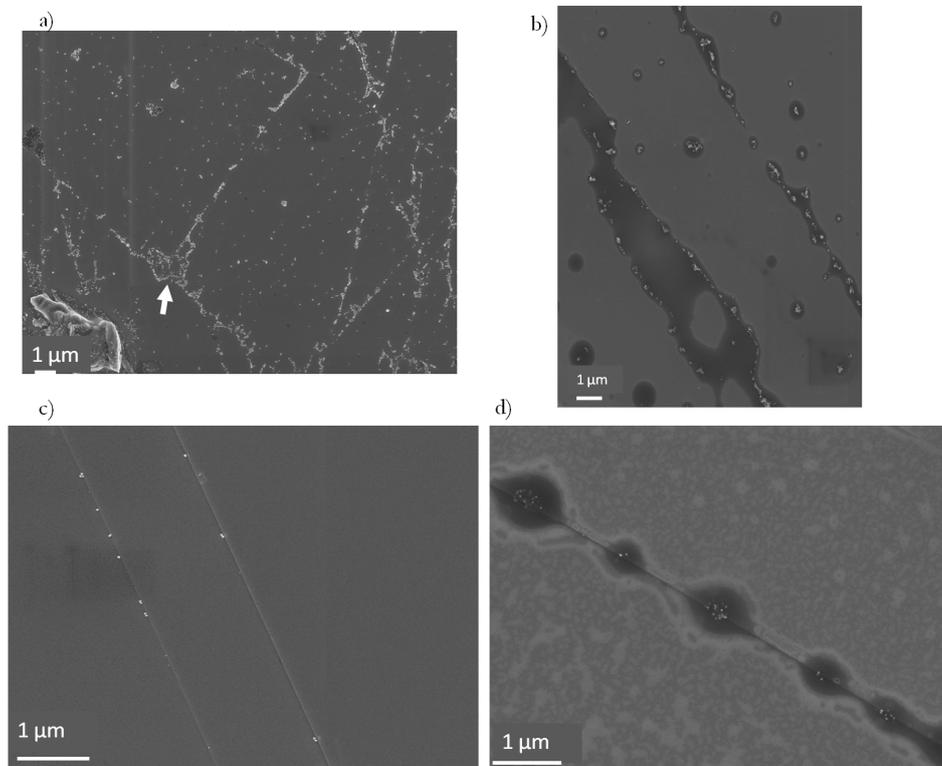


FIGURE 3.2 – Image MEB de GNPs type Turkévich à la surface du MoS₂ : a-d) Alignements d'agglomérats après recuit à 60°C pendant 4 jours : a) organisation dans une zone (type 2) où les agrégats dominent, la flèche blanche pointe sur le joint de grain séparant trois domaines, b) deux lignes séparées par une gangue de polymère et contenant des nanoparticules c) deux lignes séparées d'une distance relative à la période des stries (1,5 μm) avec une faible densité de particule. Les particules sont liées par un filament rectiligne de polymère, aligné le long des défauts. d) le PVP forme des boules qui enrobent des agrégats de nanoparticules.

Organisation locale.

Pour ces particules, si on s'intéresse maintenant à leur organisation individuelle au sein d'une ligne, l'agrandissement présenté figure 3.1 permet de se rendre compte que des nanoparticules isolées, aussi bien que des agrégats (d'une vingtaine de NPs) sont piégés. Nous avons vu que ces agrégats sont également présents entre ces zones. Cela montre qu'ils doivent être créés avant d'être piégés. La proximité avec le défaut va induire ou non le piégeage. Soit il y a un phénomène d'attraction des NPs par le défaut et le phénomène doit résulter de la balance entre des forces d'attraction défaut-particules et les forces de frottement visqueuses; soit il y a, en raison de l'agitation thermique, un processus aléatoire dû au mouvement brownien des particules et une plus grande proportion de NPs se retrouve dans les défauts qui sont des minima d'énergie pour le système.

3.1.3 Hiérarchisation des défauts et organisation

Trois niveaux d'organisation sont identifiés que nous relierons aux différents défauts présents dans la matrice :

- le premier se situe au niveau des joints de grain entre les domaines de stries d'orientations différentes, qui constituent des pièges désorientés dans lesquels on observe une large accumulation des NPs sans alignements.
- le second se situe au sein même du réseau de stries huileuses : il s'agit de pièges orientés linéairement induisant l'alignement des particules. Comme les alignements sont espacés d'une période relative à la périodicité des stries, il existe un site préférentiel parmi tous les défauts linéaires au sein d'une strie, ce site est néanmoins difficile à identifier.
- plus occasionnellement un second piège linéaire, toujours au sein des stries apparaît, probablement associé à une déformation moins coûteuse en énergie, qui a été observée à quelques centaines de nanomètres du premier.

L'organisation des nanoparticules peut suivre l'orientation des défauts, mais des agrégats répartis de manière statistique restent présents entre ces défauts. Il faut essayer de comprendre pourquoi et comment des particules sont piégées, tandis que d'autres non.

3.1.3.1 Minimum d'énergie

Au sein de ces différents défauts, le piégeage d'une nanoparticule se comprend car il est associé à un gain d'énergie élastique (ou d'énergie de fusion) en remplissant un volume déformé ou désordonné du cristal liquide proportionnel au volume de la particule [Voloschenko 2002]. On peut établir une hiérarchie des pièges liée au degré de désorientation du directeur, et donc à la déformation des couches, une hiérarchie qui correspond à un maximum de gain d'énergie :

- au niveau des joints de grain entre domaines, non seulement le directeur est désorienté perpendiculairement au plan du substrat, mais également dans le

plan, puisqu'il joint des domaines désorientés les uns par rapport aux autres. Il constitue la zone la plus désordonnée du film, et en tant que telle, la plus coûteuse en énergie.

- au sein des stries, comme nous l'avons dit, il y aura compétition entre les défauts liés à la courbure potentiellement relaxée, dans les endroits où elle est la plus forte par de petites dislocations et les dislocations du joint de grain tournant. Pour un mur de courbure, le gain d'énergie par unité de surface est proportionnel à K/λ (voir chapitre 1) où K est la constante de splay ($10^{-11} J.m^{-1}$) et λ la longueur de pénétration ($\approx 1nm$) [Jakli 2008, Lacaze 2005]. Donc pour une nanoparticule de rayon $R = 2nm$, le gain d'énergie serait de l'ordre de $R^2K/\lambda \approx 10kT$. On s'attend donc à une stabilité du piégeage. Pour une dislocation, le gain correspondrait au remplacement par la NP d'une zone du cœur de la dislocation. Si on considère que l'ordre smectique est brisé au niveau du cœur, c'est-à-dire qu'il est remplacé par un ordre de degré d'organisation moindre, nématique par exemple [Rozic 2011], on peut déterminer un gain d'énergie de cœur fondu proportionnel au volume de la nanoparticule :

$$E_c \approx \left(\frac{a}{2}\psi^2(T - T^*)^s + \frac{b}{4}\psi^4\right) \times V_{NP} \approx (a^2(T - T^*)^{2s})/\frac{b}{4} \times V_{NP} \quad (3.1)$$

où ψ , est le paramètre d'ordre smectique, a et b sont les coefficients du deuxième et du quatrième ordre de l'énergie libre de la théorie de Landau-De Gennes [de Gennes 1995], T^* est la température de transition nématique-smectique, s un coefficient critique et V_{NP} le volume de la nanoparticule. Avec $\frac{a^2}{b} = 3,3.10^6 J.K^{-0,68}.m^{-3}$ et $s = 0,34$ [Thoen 1982], $T^* = 33,5C$. On trouve $E_c \approx 60kT$; Il s'agit donc d'un piège extrêmement stable. Si la particule est plus large que le cœur du défaut, il peut s'ajouter à cette énergie un gain d'énergie élastique $\propto \frac{2Rkb^2}{2\lambda}$ de l'ordre de quelques kT où b est le vecteur de Burger. L'énergie gagnée dépendra donc de la taille de la dislocation, et de la nature du cristal liquide (nématique, isotrope?) au niveau du cœur. Dans les disinclinaisons des phases bleues, le cœur est considéré comme isotrope comme nous l'avons vu au chapitre 1. Dans le cas nématique, il est également souvent considéré comme isotrope. Senyuk et coll, ont identifié dans leurs travaux une largeur d'environ $10nm$ pour le cœur d'un défaut hyperbolique ou le cœur d'une boucle de dislocation. La nature du cœur dans les défauts smectiques reste à ce jour mal connu (isotrope? nématique?). À ce stade, on voit que les deux sites proposés comme pièges sont stables. De tels calculs ne permettent pas de trancher totalement en faveur d'un site préférentiel ou d'un autre, mais suggèrent quand même fortement que les dislocations seraient des sites de piégeage plus efficaces.

3.1.3.2 Attraction des nanoparticules par les pièges

Nous venons de voir que le remplissage des défauts permet de gagner de l'énergie en diminuant le désordre du cœur des défauts. On s'interroge maintenant sur la cinétique du piégeage. Existe-t-il des forces d'attractions des nanoparticules par les défauts? Où s'agit-il d'un processus aléatoire dû au mouvement brownien?

On a vu au chapitre 1 qu'un défaut topologique induit par une particule microscopique attire des nanobâtonnets de quelques dizaines de nanomètre grâce au gain élastique de remplacement de la déformation toujours plus fort quand on s'approche du défaut. Cependant cette portée de l'attraction est également liée à la taille de la microparticule et de la déformation induite dans le cristal liquide. On attend une portée de la déformation de l'ordre de $\xi = L^2/4\pi\lambda$, avec L la largeur du défaut localisé. Pour une dislocation isolée par exemple, ξ est de l'ordre du nanomètre. Par ailleurs, on a également vu au chapitre 1 que la portée de l'interaction dépend de la taille de la particule, or 4nm de diamètre est une taille petite. Par conséquent, cela ne doit pas forcément permettre de gagner une énergie élastique supérieure à kT . Notons néanmoins qu'on n'attend pas des dislocations isolées dans nos stries huileuses mais plutôt des assemblées de dislocations qui peuvent induire une déformation supérieure du cristal liquide environnant par rapport à une dislocation isolée. L'efficacité des défauts-pièges peut donc être liée à leur extension spatiale, et au degré de distorsion des couches smectiques autour du défaut :

- les joints de grain entre les domaines de stries huileuses s'étendent sur toute la hauteur du film cristal-liquide, et offrent une grande surface d'attraction en n'étant pas rectilignes.
- les murs de courbure s'étendent également sur toute la hauteur du film.
- le réseau de dislocation contenu dans le joint de grain tournant est d'extension plus limité comme nous l'avons vu au chapitre 1, mais perpendiculairement aux stries, il reste de taille autour de 100nm, alors que le plan de courbure est très localisé.

On a vu au paragraphe précédent qu'ils constituent tous (au moins les joints de grain et les dislocations) des pièges stables. Le fait d'observer une hiérarchie dans l'efficacité de piégeage des défauts suggère donc qu'il y a une attraction des NPs différente pour chaque piège, le joint de grain étant le piège qui attire le plus. Néanmoins, La présence d'agrégats à l'extérieur des défauts semble plutôt en faveur d'un processus aléatoire dû au mouvement brownien : des particules qui tomberaient ou non dans un minimum d'énergie potentielle au niveau des défauts.

3.1.4 Conclusion

Dans cette première étape, nous avons démontré sur MoS₂ que des zones de piégeage existent. Quelque soit le piège, on observe une accumulation des nanoparticules qui suit l'orientation du défaut. Nous obtenons un résultat comparable à ceux déjà observés dans le cadre d'étude de phases bleues, où les disinclinaisons du

système peuvent être stabilisées par accumulations de polymère [Kikuchi 2002] ou de nanoparticules [Yoshida 2009] qui sont vus comme des impuretés. Néanmoins, le piégeage de nanoparticules par des défauts smectiques n'avait, à notre connaissance, pas encore été exploré². De plus, en utilisant les défauts linéaires des stries huileuses, on peut orienter ces accumulations : nous observons des sites de piégeage au sein desquels les nanoparticules tendent à s'aligner parallèlement aux défauts. Cependant certaines NPs sont isolées et d'autres sont en amas. Pour aller vers un contrôle de l'organisation individuelle des NPs le long du site de piégeage, et vers une meilleure compréhension de la cinétique de formation des films, nous avons principalement deux problèmes à résoudre :

- si l'on veut créer des matériaux hybrides à l'anisotropie contrôlée, nous devons nous affranchir des joints de grain entre domaines pour ne garder que les défauts linéaires des stries : ce problème peut se résoudre en travaillant sur du polymère frotté qui impose une direction d'ancrage unique avec un seul domaine d'orientation possible.
- pour obtenir des propriétés optiques contrôlées des films hybrides, nous devons éviter la formation de petits agrégats anarchiques. Pour cela il nous faut changer de méthode de dépôt. Dans notre protocole, la formation des stries a lieu après évaporation du solvant. Nous pensons que les agrégats se forment préalablement, pendant la procédure de dépôt et d'évaporation. Un simple dépôt d'une goutte (« drop-casting ») sur le substrat immédiatement suivi par un chauffage du substrat permettrait de passer de la phase isotrope dans le solvant, à la phase isotrope de cristal liquide en maintenant un milieu homogène en nanoparticules avant l'apparition des stries, et le piégeage simultané des NPs lors du refroidissement à température ambiante.

3.2 Vers le contrôle de l'auto-organisation, films hybrides sur polymère frotté

Nous ne travaillerons plus maintenant que sur polymère frotté et par dépôt de goutte, suivi d'un recuit immédiat. Sur PVA, nous ne pouvons plus utiliser le MEB pour sonder la structure des nanoparticules, il apparaît néanmoins nécessaire de visualiser ces alignements. Pour un temps alors, nous allons remplacer les nanoparticules d'or, trop petites pour diffuser la lumière, par des nanocristaux fluorescents de taille semblable. On rappelle que la fluorescence est un processus radiatif au cours duquel un électron est excité à longueur d'onde λ_{exc} , le retour à son niveau fondamental d'énergie se traduisant par une désexcitation radiative avec l'émission d'un photon.

Sommes-nous capables de créer des alignements de nanoparticules isolées ?

2. Récemment il a également été montré que des dislocations- coins peuvent être remplies par des nanoparticules d'or de 4-5 nm [Milette 2012].

3.2.1 Matériau hybride : nano-cristaux fluorescent-8CB sur polymère

Avec la microscopie à fluorescence, nous allons visualiser les taches de diffraction d'émission des nanocristaux, environ cent fois plus grosses que la taille réelle des nanocristaux. Pour considérer les nanoparticules comme isolées, une première étape est de pouvoir distinguer les taches de diffraction les unes des autres. Pour cela, nous devons travailler à faible concentration. Cela nous permet en même temps de tester l'efficacité du piégeage au sein des stries. Ces expériences ont été réalisées dans notre laboratoire avec Laurent Coolen de l'équipe nano-optique et photonique quantique dirigée par Agnès Maitre.

3.2.1.1 Propriétés des nano-cristaux

Les nanocristaux (ou « quantum dots », QDs) sont des nanoparticules cœur (3,5 nm)-coquille(1,5 nm) commerciales de CdSe-ZnS (semi-conducteur), de chez Invitrogen. Leur diamètre est donc d'environ 5 nm, proche de nos NPs d'or ; Enrobés de TOPO, ils sont en suspension dans le décane et aisément miscibles dans le toluène. Ils sont caractérisés par leur fluorescence, $\lambda_{exc} = 440nm$ et $\lambda_{émi} = 565nm$ et par leur clignotement binaire entre un état allumé et un état éteint. Les états « on-off » dépendent du processus de désexcitation radiatif ou non (désexcitation type Auger) des nanocristaux [Nirmal 1996].

3.2.1.2 Mise en forme des échantillons et technique de caractérisation

Les QDs sont dilués dans une solution de 8CB de concentration 0,005M dans le toluène. La concentration finale en QDs est de $3,5 \cdot 10^{12}$ QDs/L. On dépose une goutte de $30\mu L$ sur le PVA. On chauffe à $60^\circ C$ deux minutes, puis, après refroidissement en phase smectique, nous vérifions la présence des stries (figure 3.3a). L'épaisseur du film est d'environ 230 nm (200-260 nm) (en accord avec la période mesurée sur la figure 3.3a). Sur la surface, on s'attend à une densité de $0,7 \text{ QD}\mu m^2$.

3.2.2 Observation in-situ (dans le cristal liquide) de l'organisation des nanoparticules

3.2.2.1 Conditions expérimentales

Pour observer les nanocristaux, nous utilisons un microscope inversé Olympus IX71 à objectif à huile ($\times 100$, O.N.= 1,4). L'huile permet :

- une meilleure collection des photons en imposant une continuité de l'indice entre l'échantillon et la lentille de l'objectif du microscope (moins de perte par réflexion)
- une meilleure résolution en augmentant l'ouverture numérique :

$$d_{min} = 1,22 \times \frac{\lambda}{2O.N.} \text{ où } O.N. = n \sin \theta \quad (3.2)$$

avec n l'indice optique du milieu incident et θ l'angle maximal d'incidence.

Le microscope est connecté à une caméra CCD. L'enregistrement d'une séquence d'image nous permet d'observer le clignotement caractéristique de ces QDs. Les nanocristaux sont excités par une lampe à mercure, un filtre passe-bande à 438 ± 24 nm (Semrock) permet de réduire le spectre d'excitation autour de 440 nm. La lumière est ensuite réfléchiée vers l'échantillon par un miroir dichroïque qui laisse passer les longueurs d'onde supérieures à 510 nm : il permet de s'affranchir du faisceau incident et de collecter le signal de fluorescence. Un filtre supplémentaire passe-haut (532 nm) est placé en sortie pour filtrer les longueurs d'onde résiduelles du faisceau excitateur.

3.2.2.2 Analyse des images et comparaison avec la microscopie optique

Plusieurs zones ont été observées par microscopie. L'organisation des nanocristaux présentent quelques différences (figures 3.3 et 3.4).

L'image 3.3c révèle la présence des QDs, les stries ne sont pas visibles (la fluorescence faible du cristal liquide est masquée par celle, plus intense, des nanocristaux). Les QDs forment des lignes parallèles les unes aux autres, la périodicité fluctue de 0,64 à $7,5\mu\text{m}$, comme celle des stries, si l'on compare avec l'image de transmission du même échantillon prise en microscopie optique polarisée : elle varie de 600 nm (à gauche sur l'image de fluorescence) à un peu plus de $7\mu\text{m}$ au centre. Ces « trous » de $7\mu\text{m}$ rappellent la présence d'une structure différente des stries que nous avons décrites. Ce sont des stries très larges et très biréfringentes, comme on le constate sur l'agrandissement de l'image de microscopie optique entre polariseur et analyseur croisés (3.3b). Nos résultats suggèrent donc que les stries fines piègent les QDs, mais ceux-ci ne sont pas ou peu sont piégés le long des stries larges.

Le diamètre de la tâche d'Airy que l'on s'attend à mesurer pour l'émission d'un QD est de l'ordre de 492 nm. Au sein d'une ligne, on remarque que les spots brillants (tache blanche sur les images) sont légèrement allongés dans la direction d'alignement, la longueur mesurée d'un spot, varie de $0,5\mu\text{m}$ à $1,7\mu\text{m}$ de 1 à 3 fois le diamètre de la tâche d'Airy. D'autre part, l'observation du clignotement dans les films, montrent qu'en moyenne un spot correspond à 2 ou 3 nanocristaux. Nous en déduisons une densité approximative de nanocristaux dans la zone observée de $0,8\text{ QDs}/\mu\text{m}^2$ en comptant les spots le long des lignes de la figure 3.3c. Cette valeur est proche de la densité calculée ($0,7\text{ QDs}/\mu\text{m}^2$) à partir de la concentration de la solution mère et du volume déposé. La plupart des nanocristaux sont donc piégés au sein des défauts des stries. Des dizaines de lignes de nanoparticules sont formées et il n'y a pas, ou peu, de nanocristaux entre les lignes.

On se penche maintenant sur la figure 3.4 qui présente un autre type de zone présent sur l'échantillon. Cette fois, des lignes continues sur des dizaines de μm sont visibles : la densité de QDs est donc supérieure dans ces lignes, et les taches d'Airy « isolées » ne sont plus discernables. L'analyse du clignotement est rendue inutile. La résolution ne permet pas de dire, si les alignements sont constitués de particules

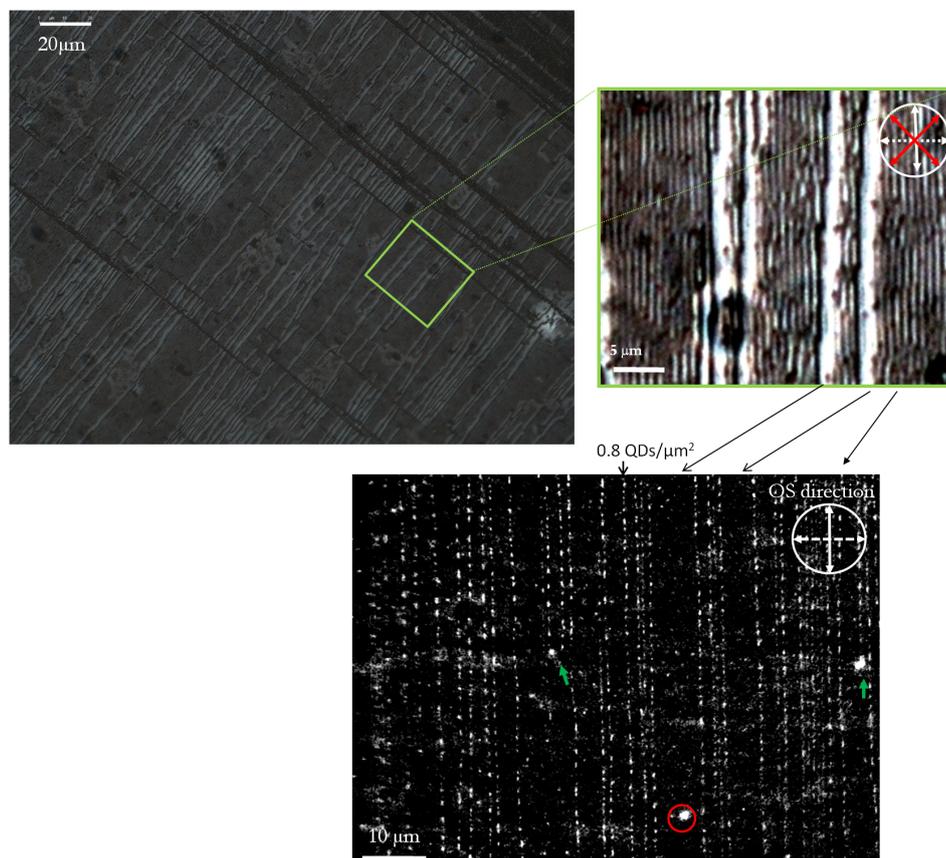


FIGURE 3.3 – Image de microscopie des films hybrides 8CB/QDs : a-b) image de microscopie optique en transmission entre polariseur et analyseur croisés, les stries sont orientées à 45° du polariseur et de l'analyseur, b) est un agrandissement d'une zone de a). On peut voir que des structures plus larges et très biréfringentes viennent interrompre la périodicité des stries. c) Image de microscopie à fluorescence de l'échantillon, on visualise des alignements de QDs parallèles les uns aux autres, la périodicité de ces alignements est interrompue par de larges zones sombres que l'on identifie comme correspondant aux structures larges et biréfringentes observées en microscopie optique polarisée. On peut voir que les agrégats sont piégés dans ces zones (cercle rouge) ainsi qu'à l'extrémité de certains alignements (indiqués par une flèche verte).

individualisées ou de petits agrégats. Il serait possible que ces lignes correspondent néanmoins à des chaînes de NPs. De gros agrégats sont également observables entre les zones de stries fines, ainsi que des taches isolées qui pourraient correspondre à des particules individuelles, toujours piégées par les défauts des stries huileuses mais trop éloignées les unes des autres pour que l'on distingue des alignements. Dans cette zone, il y a une forte variation de la concentration locale. Cela peut être en partie imputé au processus d'évaporation du solvant : nous avons vu au chapitre 2, que même dans un cas d'évaporation homogène, il peut y avoir des variations locales de densité [Denkov 1993], qui viennent se rajouter au problème d'évaporation qui peuvent entraîner les nanoparticules vers l'extérieur de la goutte par capillarité lors de l'évaporation [Deegan 1997]. On peut raisonnablement penser

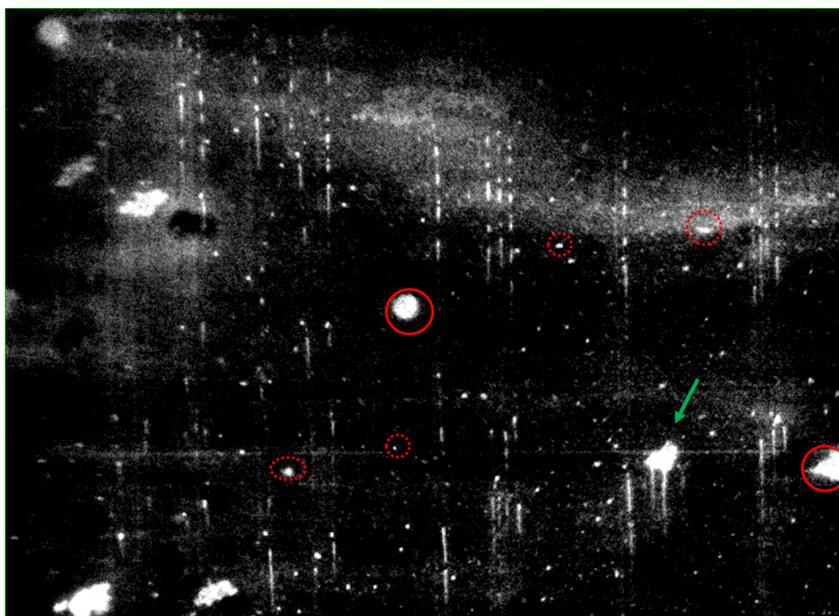


FIGURE 3.4 – Image de microscopie à fluorescence des films hybrides 8CB/QDs : dans cette zone la présence de stries larges (voir figure 3.3a) est plus importante, des agrégats plus nombreux sont visibles dans ces zones : de gros (cercle rouge) comme de petits agrégats (cercle rouge en pointillés). La flèche verte pointe un agrégat au niveau d'une dislocation. Les alignements sont plus denses et forment des alignements rectilignes continus de longueurs variables.

que le phénomène d'agrégation des QDs se produit en solution. Nous avons dit, que pour les maintenir isolés en suspension dans leur solvant, les nanocristaux sont enrobés de molécules dites « TOPO ». Ces molécules sont en équilibre osmotique avec le solvant : des échanges permanents de molécules ont lieu entre le solvant et la surface des particules. Ainsi, lorsque nous avons dilué la solution mère dans le toluène, les ligands ont pu être relargués dans la solution, sans être remplacés par

d'autres à la surface des QDs ; certains se sont alors agrégés pour former les clusters de taille plus ou moins importante que nous observons. Quelques secondes peuvent suffire pour que ce phénomène apparaisse.

Dans les régions présentant de gros agrégats, on n'observe pas d'alignement des QDs. On peut envisager deux raisons à cela :

- la présence d'agrégats crée des déformations, qui attirent les QDs ce qui diminue le nombre piégé dans les stries huileuses.
- la présence d'agrégat modifie l'équilibre local et favorise une évaporation inhomogène.

3.2.3 Conclusion

Nous avons réussi à visualiser des alignements de nanoparticules « in situ », dans la matrice de stries huileuses, grâce à l'utilisation des nanocristaux. Les QDs, avec une fraction volumique inférieure à 10^{-4} relativement au cristal liquide, peuvent être tous piégés par des défauts séparés de plus de $0,5 \mu\text{m}$. De ce fait, l'hypothèse d'une attraction par les défauts, et non le seul mouvement brownien semble être favorisée. Les défauts sont éloignés de quelques centaines de nanomètre. Observer une attraction sur ces grandes distances reste étonnant, étant donné par exemple la très petite taille latérale attendue pour le plan de courbure, de l'ordre de λ à peu près égal à 1 nm . Notons cependant que ce résultat est en accord avec les observations de piégeage de nanoparticules de taille équivalente dans les phases bleues où les disinclinaisons sont séparées également de quelques centaines de nanomètre [Ravnik 2011, Karatairi 2010]. Notons qu'en accord avec ces résultats [Rozic 2011], l'attraction doit être favorisée pour nos particules par le désordre qu'elles imposent au cristal liquide environnant qui permet une interaction à longue portée avec les défauts. Nous avons pu faire ces observations grâce au changement de méthode de dépôt et de substrat. La présence du solvant dans le processus de formation de notre système hybride se révèle importante. Nous nous sommes débarrassés des agrégats que nous observions sur MoS_2 . Le fait que les agrégats sur MoS_2 n'étaient pas tous piégés suggère que, du fait de leur grande taille, ils luttaient dans le cristal liquide contre une force de frottement visqueuse importante, réduisant le phénomène d'attraction.

Nous avons observé des zones de nanoparticules alignées à grande échelle où l'évaporation homogène, d'un mélange homogène QDs isolés/ 8CB montre une densité équivalente à la densité déposée : dans cette zone presque toutes les nanoparticules sont piégées. Grâce à l'utilisation du polymère frotté, les stries peuvent s'étendre sur des centaines de μm uniquement interrompues par des dislocations accommodant les variations d'épaisseur [Zappone 2011] inhérentes, en particulier, à une évaporation inhomogène à large échelle. Une structure différente des stries larges comparées aux fines pourrait expliquer qu'elles restent dépeuplées de QDs. Des zones inhomogènes sont également observées, où se côtoient lignes continues fluorescentes, et zones quasi-vides. Ces lignes continues sont encourageantes car elles sont en accord

avec la formation possible de chaînes avec des NPs proches.³

Nous observons des alignements droits à l'échelle du μm (ordre de grandeur de la tache d'Airy), mais ce caractère rectiligne peut être dû à la largeur de la tache de fluorescence : qu'en est-il à l'échelle de la nanoparticule ? Les QDs ont un diamètre de 5 nm, le cœur du défaut qui les piège a-t-il un diamètre du même ordre de grandeur permettant de les aligner strictement linéairement ou le filament de polymère piégé au diamètre de 30 nm (figure 3.2) est-il plus représentatif de la zone de piégeage ? La taille du cœur désordonné des défauts et la structure du cœur ne sont pas connues. Dans leurs travaux récents, Senyuk et coll. parlent d'un cœur de défaut d'environ 10nm de diamètre, mais il s'agit d'un cristal liquide nématique [Senyuk 2012]. Dans le cas du smectique, cette zone est-elle restreinte à l'épaisseur d'une couche ? Il est connu depuis les travaux de Williams et Kléman, que des dislocations géantes, de grands vecteurs de Burger, se transforment pour confiner les distorsions au niveau de deux lignes de disinclinaison [Williams 1978]. La composition de leur cœur n'a jamais pu être observée. On ne connaît pas non plus le cœur des petites dislocations qui du fait de leur taille ne peuvent pas être observées.

Pour progresser dans ces questions, nous allons remplacer les QDs par des NPs d'or. Nous pourrions étudier à la fois la capacité des défauts à piéger un autre type de nano-objets et en un même temps étudier le couplage entre particules, intéressant du point de vue des propriétés optiques. D'autre part l'affinité des alcanethiols pour l'or est tel que l'on s'affranchit du problème de relargage des ligands en solution à l'origine de l'agrégation dans le cas des QDs.

En densifiant le nombre de nanoparticules au sein des alignements (en augmentant la concentration), on souhaite créer une réponse optique anisotrope des nanoparticules et continuer l'étude structurale des défauts-pièges.

3.3 Formation de chaînes de nanoparticules en interaction

Nous utilisons le plasmon des nanoparticules d'or comme indicateur de l'interaction entre NPs. Pour espérer observer un couplage, nous avons vu section 2.2.3.3 que la distance entre particule est critique du fait de la décroissance comme R^3/r^3 du champ irradié par une particule. La figure 2.11 montre que cette distance doit être inférieure à deux fois le diamètre de la particule. Au delà, il n'y a pas de décalage de la résonance, donc pas de couplage. Dans notre cas, elle doit donc être inférieure à 8nm. Il faut donc fortement augmenter la concentration en particules comparée à l'expérience précédente où la densité moyenne calculée était $0,7 \text{ NP}/\mu\text{m}^2$.

3. La cinétique semble un paramètre important dans la formation du film hybride et n'est pas évidente à contrôler : du fait de l'évaporation du solvant, l'épaisseur des stries peut varier à l'échelle de l'échantillon d'une centaine de nanomètre (variation plus importante qu'avec la méthode de spin-coating), et les nanocristaux en milieu dilué ne sont pas stable longtemps en solution. L'apparition des stries larges que nous ne pouvons éviter pourrait être une barrière à l'auto-organisation des particules, tout comme la présence d'agrégat.

3.3.1 Matériau hybride : nanoparticules d'or-8CB sur polymère frotté

3.3.1.1 Caractéristiques des échantillons

Nous travaillons dans ce chapitre avec les nanoparticules du Lot 1, décrite dans la section 2.4. On utilise une solution de 8CB à 0,005M dans le toluène contenant $50\mu\text{g/mL}$ de nanoparticules d'or soit environ $5,85 \cdot 10^{16}$ NPs/L, une concentration 10 000 fois supérieure à l'expérience précédente. On dépose $30\ \mu\text{L}$, la quantité de nanoparticules déposée est de $1,8 \cdot 10^{12}$ NPs, soit une fraction volumique de 0,13 %, ce qui revient à un taux de couverture de la surface du substrat de $2/3$.⁴ Après avoir vérifié la présence des stries huileuses par microscopie optique polarisée (figure 3.5a), on procède à des mesures de spectrophotométrie. On remarque sur l'image 3.5a) que la birefringence est un peu modifiée bien que les stries soient toujours présentes. Une texture que nous appelons « peau de léopard » est visible.

3.3.1.2 Mesures de micro-spectrophotométrie

Nous utilisons le dispositif expérimental présenté section 2.4.1.4. Un polariseur est placé entre la lampe et l'échantillon. Nous mesurons l'extinction de nos échantillons selon deux axes de polarisation : respectivement parallèlement et perpendiculairement aux stries huileuses. Pour ne mesurer que l'absorption de la lumière par les nanoparticules, on procède de même sur un échantillon de cristal liquide sans particule de même épaisseur. L'extinction finalement obtenue s'écrit :

$$Ext = -\log \frac{I_{\parallel \text{ ou } \perp}}{I_{\parallel \text{ ou } \perp}^0} \quad (3.3)$$

Le résultat est présenté figure 3.5c-d. On observe une réponse optique différente dans les deux directions de polarisation. Le spectre mesuré parallèlement aux stries huileuses, est décalé vers les grandes longueurs d'onde, par rapport au spectre perpendiculaire : il y a donc une anisotropie de la résonance de plasmon. Ce décalage $\Delta\lambda_{\parallel-\perp}$ mesuré entre les deux polarisations varie entre 30 et 48 nm sur cinq zones caractéristiques de l'échantillon. Il faut maintenant déterminer l'origine de cette anisotropie. On rappelle qu'aucune anisotropie n'est observée pour ces mêmes nanoparticules déposées sur polymère frotté en l'absence de cristal liquide (figure 2.22).

3.3.2 Origine des variations de la résonance de plasmon

3.3.2.1 Influence de la matrice

Si on regarde un schéma en coupe des stries huileuses (figure 3.5b), on observe que l'axe optique est situé dans le plan zénithal (perpendiculaire aux stries) et que

4. Lorsque la quantité de nanoparticules est inférieure ou égale à $0,9 \cdot 10^{12}$, il devient très difficile de mesurer le plasmon qui est noyé dans le bruit du spectre.

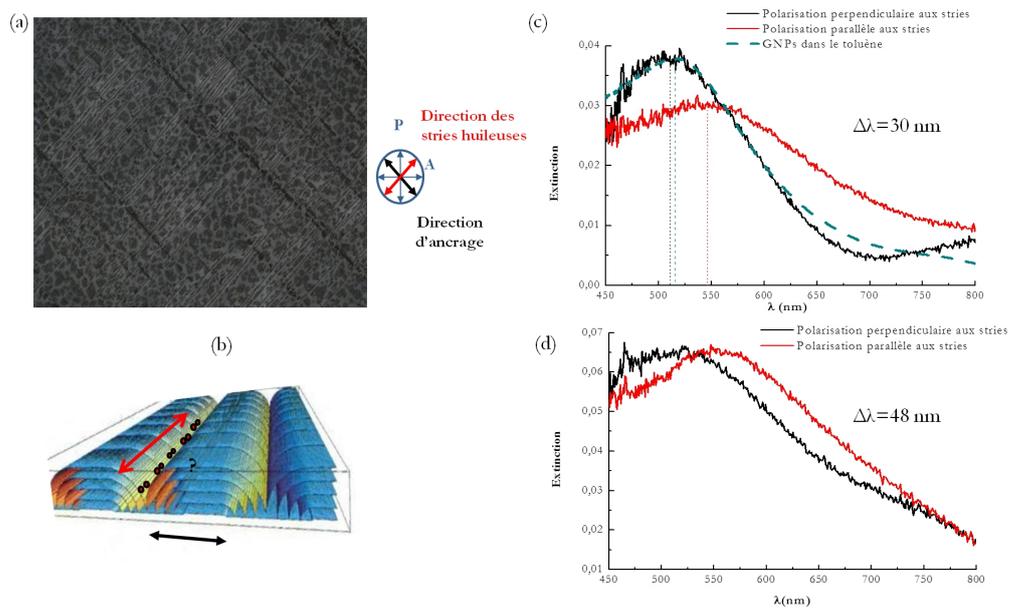


FIGURE 3.5 – a) Image de microscopie optique en transmission entre polariseur et analyseur croisés de l'échantillon b) Schéma en coupe des stries huileuses, avec GNPs alignées quelque part le long des défauts : flèche rouge polarisation parallèle aux stries, flèche noire polarisation perpendiculaire aux stries. c) et d) Spectres d'extinction en polarisation perpendiculaire (en noir) et parallèle (en rouge) aux stries et en vert le spectre d'extinction de la solution colloïdale pour deux zones différentes du même échantillon.

son orientation θ varie de 0 à 90° de l'interface avec l'air à l'interface avec le substrat. On s'attend donc à ce que l'indice auquel sont soumises les NPs soit plus proche de n_o pour une polarisation parallèle aux stries et plus proche de n_e perpendiculairement, mais à la condition que les NPs soient proches du substrat. Parallèlement aux stries, on reste perpendiculaire à l'axe optique et donc parallèle à l'axe ordinaire d'indice n_o . Le 8CB est un cristal liquide uniaxe avec une biréfringence positive ($n_e - n_o > 0$). Un effet d'indice doit conduire au mieux à un décalage vers les basses longueurs d'onde pour la polarisation parallèle aux stries par rapport à la polarisation perpendiculaire aux stries. Le décalage opposé observé est donc dû à un autre phénomène : le couplage entre particules.

Nous avons superposé fig 3.5c, le spectre d'extinction mesuré pour les nanoparticules en suspension dans le toluène, qui correspond à un cas de particules isolées les unes des autres. On voit que ce spectre se superpose presque parfaitement avec l'extinction obtenue perpendiculairement aux stries. La résonance perpendiculairement aux stries est donc quasi identique à la résonance de particule isolée dans le toluène. Pour comprendre l'influence du changement d'indice entre le cristal liquide et le toluène sur les NPs du type du Lot 1, on simule les sections efficaces d'extinction. On calcule, dans l'approximation dipolaire toujours⁵ le spectre d'extinction d'une particule isolée de type cœur-coquille (or-thiol) (voir chapitre 2), plongée dans les milieux des différents indices. On utilise la fonction diélectrique modifiée pour les particules du Lot 1, déterminée à la fin du chapitre 2. On choisit l'épaisseur de thiol de 1,4 nm, qui correspond au cas où la molécule est parfaitement étendue. On sait que ce type de particules est relativement soluble dans le 5CB. Il a été observé de petites variations de cette solubilité entre les phases isotrope et nématique [Qi 2009]. Pour des particules petites, les molécules de dodecanethiol ont une certaine flexibilité et pourraient donc changer de configuration et se recroqueviller partiellement. Ce paramètre étant inconnu. Nous avons choisi de ne pas le modifier. D'autre part, il est possible que l'indice du dodecanethiol soit modifié en cas de compression, par exemple si les particules deviennent très proches. Nous n'avons pas pris en compte cet élément dans les calculs.

La figure 3.6 montre :

- un décalage imperceptible de 0,25nm du maximum de la résonance pour le passage de n_{tol} (= 1,4969) à n_o .
- un décalage de 1,25 nm du maximum de la résonance pour le passage de n_{tol} à n_e .

Ces décalages sont très petits. Pour comparaison, nous avons procédé aux mêmes calculs pour une particule avec une coquille de thiol réduite à 0,5nm, on trouve alors une différence de 4nm entre n_e et n_o . Dans la réalité, puisque dans le plan perpendiculaire aux stries, l'indice varie de n_e à n_o , le décalage pourrait être encore

5. Pour des particules de cette taille, l'approximation dipolaire donne des résultats équivalents à la théorie de Mie. On choisit de l'utiliser, car en plus d'être plus simple de programmation, plus manipulable, cela permettra de comparer tous les calculs dans les mêmes conditions (comme nous utiliserons plus loin l'approximation dipolaire pour des nanoparticules en interaction).

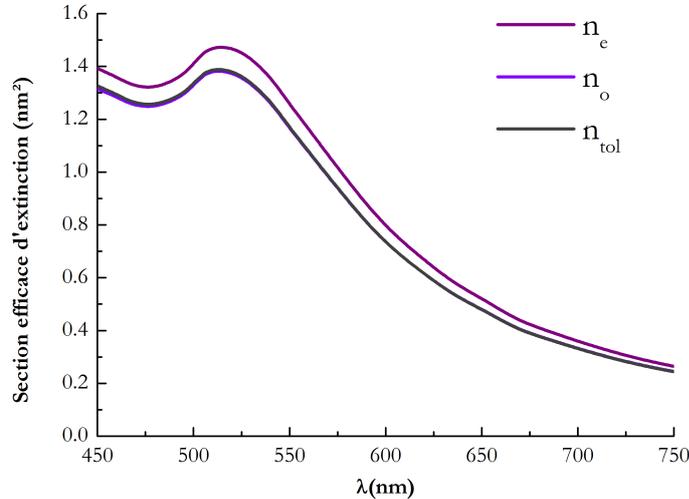


FIGURE 3.6 – Sections efficaces d'extinction simulées de nos GNPs dans un milieu d'indice n_o , n_e et n_{tol} .

plus petit. De plus, les travaux de Park et Stroud montrent que cet écart n'est pas si bien défini du fait des lignes de champ qui tournent et donc de l'indice variable vu par le champ dipolaire. Dans le cadre expérimental, il doit être de l'ordre de la résolution des spectres. Pour des particules isolées dans notre matrice de stries huileuses, on ne s'attend donc pas à une grande variation de la résonance de plasmon ni en fonction de la polarisation ni en comparaison avec le toluène liée aux effets d'indice. Nous pouvons donc conclure que perpendiculairement aux stries, nous observons une résonance de plasmon de particule sans couplage longitudinal. Autrement dit, on observe des chaînes de nanoparticules uniques et elles sont parfaitement droites.

3.3.2.2 Couplage entre les nanoparticules

Nous venons d'éliminer toute influence de l'indice du milieu. Parallèlement aux stries, le maximum de la résonance, décalé par rapport à la polarisation perpendiculaire aux stries et à la position des nanoparticules isolées dans le toluène, témoigne d'un couplage longitudinal des nanoparticules⁶. L'absence de couplage longitudinal perpendiculaire aux stries montre que des chaînes de nanoparticules de largeur « une nanoparticule » sont formées. Nous avons procédé à un ajustement des spectres expérimentaux par des gaussiennes, en limitant l'ajustement entre 490nm et 650 nm du fait de l'asymétrie des spectres expérimentaux. Ces ajustements ont mis en évidence un léger décalage vers les bleus en comparaison avec la position de la résonance des

6. Le couplage est en phase car comme $R \ll \lambda$ on néglige les effets de retard.

particules isolées dans le toluène, comme nous l'avons vu pour le cas théorique du dimère 2.2.3.3. Ce décalage est difficile à percevoir du fait de la largeur des pics, de l'absence de signal en dessous de 400nm, et de sa faiblesse en dessous de 450 nm. La comparaison de la réponse optique de 5 zones caractéristiques de l'échantillon met en évidence l'inhomogénéité de la densité locale de nanoparticules, imputée à une vitesse d'évaporation du solvant, non uniforme à grande échelle. La modification de la densité de NPs peut conduire à :

- une variation de la distance entre particules.
- une variation du nombre de particule dans les chaînes.

Le potentiel d'interaction entre particules dépend du diamètre des particules dans les équations 2.57 à 2.60. La dispersion en taille des particules peut donc conduire à des fluctuations de leur potentiel d'interaction et donc de la distance entre les NPs. Comme la dispersion en taille du Lot 1 n'est pas trop élevée, on s'attend à une distance entre les particules peu fluctuante, fixée par la taille moyenne des particules. Ainsi, les variations du décalage entre les deux polarisations comprises entre $30 < \Delta\lambda_{\parallel-\perp} < 48$ nm doivent être dues aux variations du nombre de particules.

3.3.3 Comparaison avec des calculs dipolaires

Pour comprendre l'interaction, nous avons décidé de faire des simulations en calculant les spectres d'extinction d'une chaîne de particules.

3.3.3.1 Calculs DDA

Des calculs ont été menés par Georges Lévi (ITODYS) dans le cadre d'une étude préliminaire. On fait varier le nombre de particules au sein de la chaîne pour une distance fixe de séparation. Les simulations ont été faites pour des particules de 5 nm enrobées de 0,75nm de thiol, dans un milieu de cristal liquide (n_o). La fonction diélectrique de l'or utilisée est celle de Johnson et Christy et n'est pas modifiée contrairement aux calculs présentés dans l'approximation dipolaire [Johnson 1972]. On ne s'attend donc pas à une correspondance exacte de la LSPR, mais on s'intéressera aux variations théoriques par rapport à une particule isolée. Les particules d'or sont séparées bord à bord par 1,5 nm de thiol. Cette simulation correspond à une configuration où les coquilles de thiol des deux particules adjacentes seraient interdigitées, mais pas compressées. Les particules sont discrétisées en dipôle tous les 0,2 nm. Les résultats sont présentés figure 3.7.

On voit qu'à partir d'une dizaine de GNPs, la résonance de plasmon ne se décale presque plus. C'est la mise en évidence d'une distance entre NPs au-delà de laquelle le couplage électromagnétique entre NPs sature ([Ayebe 2012]), c'est-à-dire au-delà de laquelle une chaîne peut-être considérée comme infinie. Pour cette séparation de 1,5 nm, le décalage maximum par rapport à la position de la particule isolée est de 36 nm. Expérimentalement, le maximum observé est de 40 nm (par rapport à la particule isolée). Or les nanoparticules du Lot 1 sont plus petites que celles des simulations. On peut donc affirmer, qu'elles forment des chaînes longues et doivent

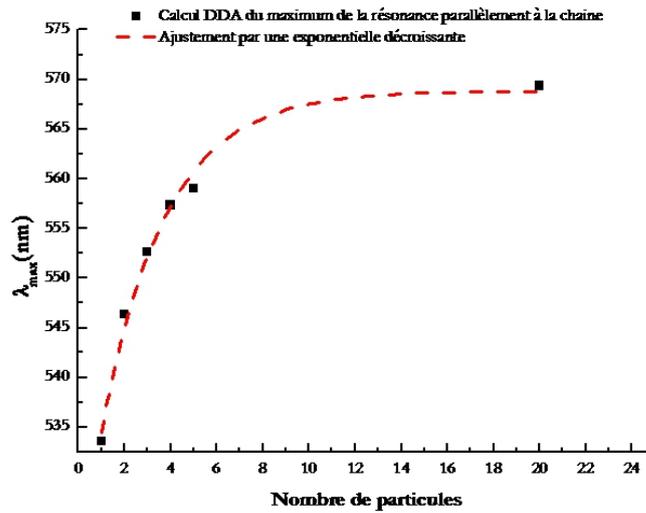


FIGURE 3.7 – Maximum de la LSPR en fonction du nombre de particules pour des GNPs de 5 nm de diamètre entourées de 0,75 nm de thiol et séparées de 1,5 nm.

être plus proches que 1,5 nm pour fournir un décalage égal ou supérieur au 36 nm calculé. On cherche maintenant à déterminer la distance moyenne entre les particules pour le décalage le plus grand à 553 nm.

3.3.3.2 Calculs Dipolaires

On fait l'hypothèse que les chaînes de particules sont infinies ($>$ à 10 GNPs). On procède alors à un calcul dans l'approximation dipolaire de la section efficace d'extinction d'une chaîne infinie de particules ayant exactement les caractéristiques du Lot 1, et on utilise la fonction diélectrique modifiée au chapitre 2. Ce calcul a l'intérêt d'être mis en œuvre très rapidement et on peut ainsi ajuster la distance entre particules afin de retrouver le décalage expérimental. Ces calculs nécessitent cependant des approximations : on ne simule plus des cœur-coquille, mais simplement des particules dans un environnement de thiol. Cette hypothèse est extrêmement proche de la réalité, étant donné la très faible influence de l'indice (fig.3.6). Par ailleurs, elle devient très raisonnable quand on réalise que les ligands entre NPs sont interdigités, et donc qu'entre les NPs, il n'y a que du thiol.

Comme pour le dimère, on peut dire que le champ extérieur est modifié par les

nanoparticules considérées comme des dipôles. On écrit :

$$\vec{E}_{ext} = \vec{E}_0 + \sum_{i \neq i_0} \vec{E}_i^{rad} \quad (3.4)$$

$$\vec{E}_{ext} = \vec{E}_0 + \sum_{i \neq i_0} \frac{\xi_i \vec{p}_i}{4\pi\epsilon_m r_i^3} \quad (3.5)$$

avec $r_i = i(2R+s)$, $\xi = 3 \cos \theta_{i_n} \cos \theta_{i_{n+1}} - \cos \theta_{i_n i_{n+1}}$ où θ_i est l'angle entre le dipôle et l'axe du dimère, $\theta_{i_n i_{n+1}}$ est l'angle entre les deux dipôles. Pour une chaîne infinie de dipôles (NPs) identiques, avec une distance interparticule constante, l'équation 3.5 devient :

$$\vec{E}_{ext} = \vec{E}_0 + \frac{\xi \vec{p}}{4\pi\epsilon_m (2R+s)^3} \sum_{i \geq 1} \frac{2}{i^3} \quad (3.6)$$

avec $\xi = 3 \cos \theta \cos \theta - \cos \theta'$.

En reprenant la relation 2.30, on écrit :

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}_{ext} \quad (3.7)$$

$$\vec{P} = \alpha \left(\vec{E}_0 + \frac{\xi \vec{p}}{4\pi\epsilon_m (2R+s)^3} \sum_{i \geq 1} \frac{1}{i^3} \right) \quad (3.8)$$

$$\left(1 - \alpha \frac{\xi}{4\pi\epsilon_m (2R+s)^3} \sum_{i \neq i_0} \frac{1}{i^3} \right) \vec{P} = \alpha \vec{E}_0 \quad (3.9)$$

$$\vec{P} = \frac{\alpha}{\left(1 - \frac{2\alpha\xi}{4\pi\epsilon_m (2R+s)^3} \sum_{i \geq 1} \frac{1}{i^3} \right)} \vec{E}_0 \quad (3.10)$$

$$(3.11)$$

La polarisabilité modifiée s'écrit :

– pour une polarisation parallèle à la chaîne ($\xi = 2$) :

$$\alpha_{\parallel} = \frac{\alpha}{\left(1 - \frac{\alpha}{\pi\epsilon_m (2R+s)^3} \sum_{i \geq 1} \frac{1}{i^3} \right)} \quad (3.12)$$

– pour une polarisation perpendiculaire à la chaîne ($\xi = -1$) :

$$\alpha_{\perp} = \frac{\alpha}{\left(1 + \frac{\alpha}{2\pi\epsilon_m (2R+s)^3} \sum_{i \geq 1} \frac{1}{i^3} \right)} \quad (3.13)$$

Ces équations ne tiennent pas compte d'un éventuel retard que nous considérons comme négligeable. On en déduit alors la section efficace d'extinction d'une particule dans la chaîne, et le maximum de la résonance en fonction de la distance. Le résultat est présenté fig.3.8.

On trouve une distance bord à bord entre particule de 0,67 nm pour $\lambda_{max} = 553$ nm (3.8b). Cette courte distance de séparation implique que les ligands soient non seulement interdigités, mais en plus comprimés. Cette petite distance entre NPs pose la question de la validité de l'approximation dipolaire. Nous avons donc comparé

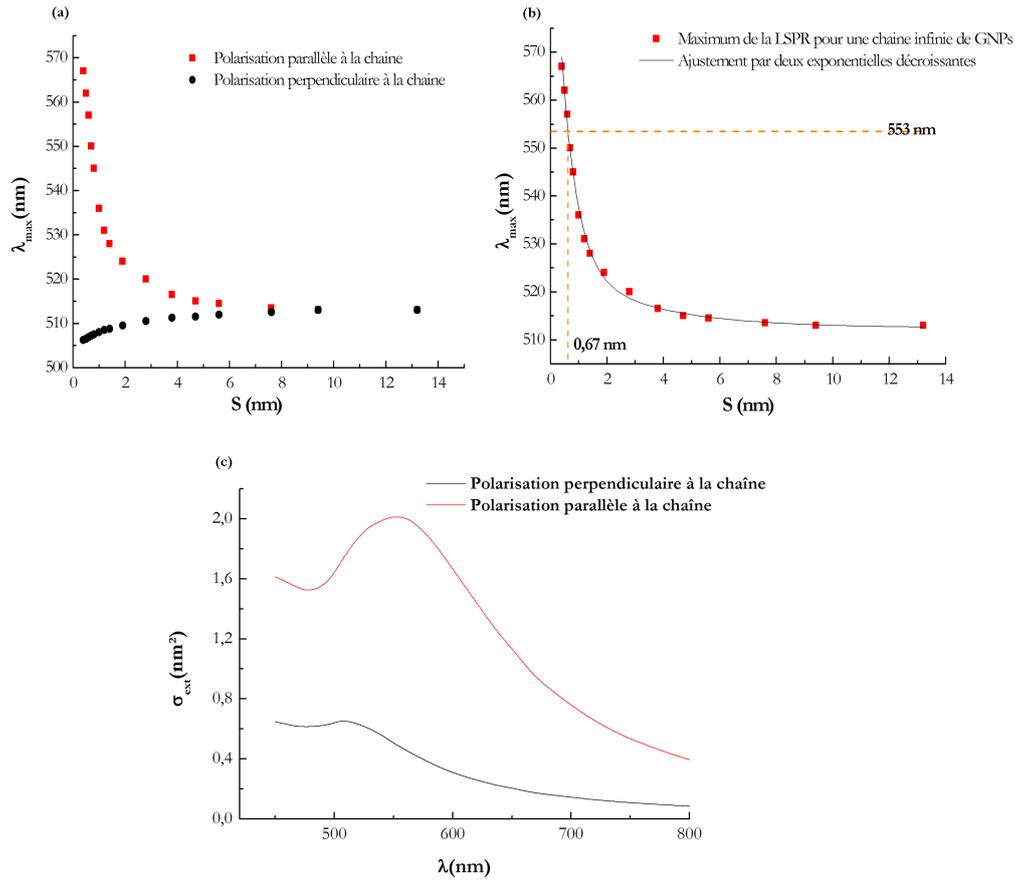


FIGURE 3.8 – Maximum de la LSPR en fonction de la distance S bord à bord entre particules : a) Simulation parallèlement à la chaîne (en rouge) et perpendiculairement à la chaîne (en noir) ; b) Simulation parallèlement à la chaîne (en rouge), ajustement avec une double exponentielle décroissante (en noir), et comparaison avec la résonance expérimentale ; c) Sections efficaces d'extinction calculée pour une distance $S = 0,67$ nm bord à bord entre particules : parallèlement (en rouge) et perpendiculairement (en noir) à la chaîne.

ces calculs avec des simulations menés par Olivier Merchiers du CRPP (Bordeaux), dans la théorie de Mie généralisée. La comparaison fig.(3.9), montre un accord très raisonnable entre les deux types de simulation et nous permet d'évaluer une barre d'erreur quant à la distance déterminée par les calculs dipolaires pour des chaînes. On observe que l'écart diminue entre les deux modèles quand la distance entre particules augmente. Le désaccord varie ainsi de 3,5% pour $S = 0,4$ nm à 0,6% pour $S = 0,8$ nm. Le calcul dipolaire sous-estime le décalage. Par la suite, nous ne pourrions pas effectuer la même comparaison dans le cas de réseaux bidimensionnels infinis en raison de temps de calculs trop importants dans la théorie de Mie généralisée.

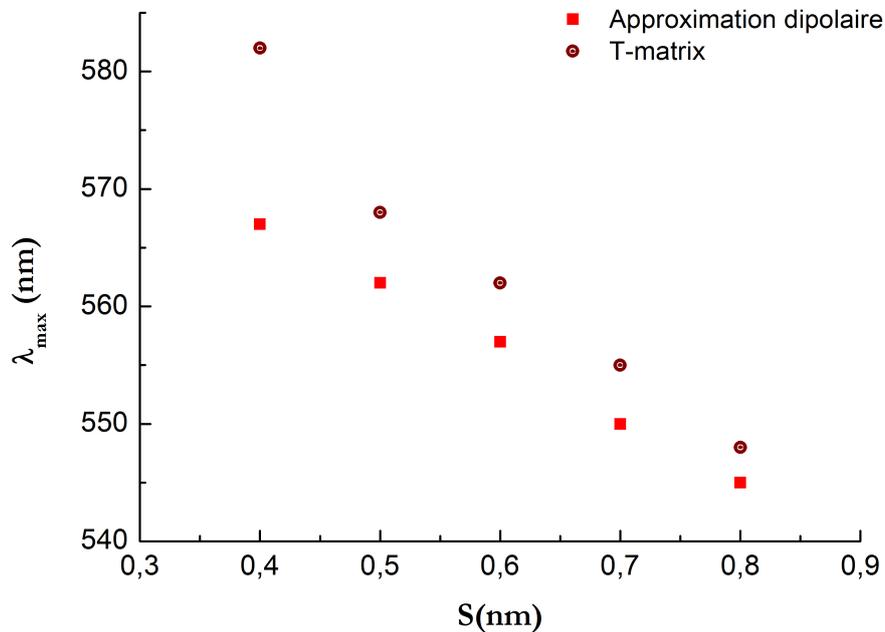


FIGURE 3.9 – Comparaison des longueurs d'onde de résonance en fonction de la distance bord à bord entre particules, pour une chaîne de particules infinie, simulées par le calcul dipolaire (en rouge) et la théorie de Mie généralisée (en marron).

On voit dans le graphique 3.8c que $\sigma_{\perp max}^{calc} < \sigma_{\parallel max}^{calc}$, or on observe l'effet opposé pour le spectre expérimental 3.5 c. Dans cette zone, les chaînes ne sont pas saturées, il y a encore de nombreuses particules isolées, comme en témoigne le faible écart d'intensité entre le maximum du pic parallèle et l'intensité autour de la résonance de particule isolée. La largeur du pic parallèle témoigne d'une grande variation du nombre de particules en interaction dans les chaînes. La différence se creuse sur le graphique 3.5 d. On constate que les intensités sont plus fortes dans les deux polarisations comparées à celles du graphique 3.5 c. Cette zone est plus dense en particules.

Nous sommes, cette fois, en présence de chaînes saturées avec moins de particules individuelles. La largeur du pic perpendiculaire suggère qu'il commence à y avoir de l'interaction également dans la direction perpendiculaire aux stries huileuses. Nous avons les deux régimes extrêmes, sur le même échantillon, qui témoignent, comme dans le cas précédent des nanocristaux d'une variabilité locale de la concentration.

Une dernière remarque concerne la comparaison de la distance entre particules au sein de la chaîne dite « infinie » par rapport à la distance entre particules dans une monocouche sur PVA. Nous mesurons au chapitre 2, un maximum de la résonance à 567 nm. On peut calculer de la même manière que pour la chaîne infinie, la section efficace d'extinction pour une monocouche de type hexagonal dans notre cas. La polarisabilité peut être calculée dans le plan du substrat d'après la formule généralisée $\alpha_{\parallel} = \frac{\alpha_{NP}}{1 - \alpha_{NP}S}$ où S représente la somme infinie des dipôles en tenant compte de leur position dans l'espace⁷. Dans notre cas, on trouve :

$$\alpha_{\parallel} = \frac{\alpha}{\left(1 - \frac{\alpha}{\pi\epsilon_m(2R+s)^3}S\right)} \quad (3.14)$$

avec $S \approx 5,5$.

Pour une résonance de 567 nm, le calcul dipolaire donne une distance bord à bord entre les nanoparticules d'un réseau hexagonal infini de 0,59 nm. Cette distance d'équilibre est donc plus courte que dans nos échantillons hybrides. Une différence entre le réseau hexagonal et la chaîne est la présence des seconds voisins plus proches par définition dans le cas du réseau. On peut penser que leur présence change l'énergie d'équilibre du système. Sur la figure (3.10), nous avons calculé les interactions de Van der Waals en fonction de la distance bord à bord S , à partir de l'équation 2.57 (chapitre 2). Nous montrons les interactions entre premiers voisins, qui sont identiques dans le cas d'une chaîne et d'un réseau hexagonal et les interactions avec le second voisin dans le cas du réseau. Les calculs sont faits en utilisant la constante de Hamaker pour des particules d'or enrobées de thiol dans le toluène ($A = 75,5kT$). Ils sont présentés à titre d'illustration. On voit que trois ordres de grandeur séparent les deux types d'interaction. L'influence du second voisin est donc négligeable. Il faut trouver une autre explication à la différence entre la monocouche et la chaîne. Deux explications sont possibles : soit il y a un changement de la constante de Hamaker entre le milieu substrat/air caractéristique de la monocouche sur PVA et le cristal liquide. Soit les chaînes formées ne sont pas infinies ce qui suggérerait une distance entre NPs plus petite que 0,67 nm.

3.3.4 Conclusion

Nous avons réussi à former des chaînes rectilignes de nanoparticules en interaction. Ces chaînes sont longues, étant donné le décalage fort observé de la résonance de plasmon, mais ne sont marges que d'une seule particule étant donné l'absence de couplage longitudinal. Ceci montre que le cœur du défaut qui les piège doit avoir

⁷. Cette somme a été calculée par Yves Borensztein au sein de notre équipe

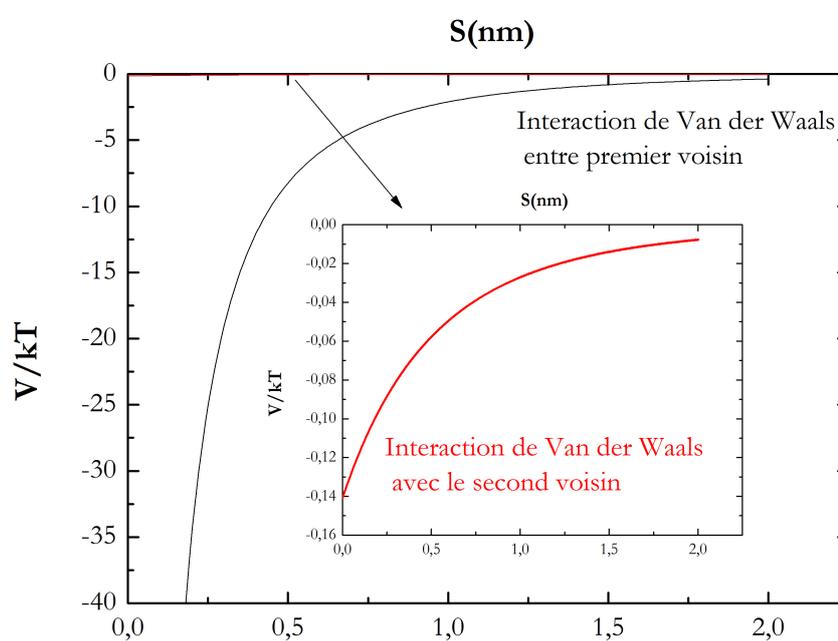


FIGURE 3.10 – Interaction de Van der Waals entre nanoparticules de 3,8 nm de diamètre : en noir, interaction calculé entre premier voisin ; en rouge et agrandi dans l’encart, il s’agit de l’énergie d’interaction avec le second voisin.

une taille du même ordre de grandeur que la particule. La distance interparticulaire calculée implique une interdigitation et une compression des ligands entre les particules. Ceci démontre que :

- la protection des nanoparticules d'or par le greffage covalent des ligands leur confère une grande stabilité en solution et permet d'éviter la formation d'agrégat, contrairement au cas des nanocristaux. La majorité des NPs sont piégées par les défauts sur tout l'échantillon. En lien avec les résultats obtenus avec les QDs, on démontre une attraction par les défauts, même à des distances de plusieurs centaines de nanomètres et pour des nanoparticules aussi petites qu'un diamètre autour de 4nm.
- le cœur du défaut-piège est de l'ordre de grandeur de la taille d'une nanoparticule. Il est donc en faveur d'un site de dislocation.
- l'extinction n'est pas un paramètre pertinent pour juger de la localisation dans le volume des particules, du fait de l'insensibilité de la LSPR aux variations de l'indice du cristal liquide.

3.4 Bilan

Nous avons démontré que les défauts smectiques sont capables de piéger les particules. Le choix du substrat permet de privilégier exclusivement les défauts linéaires des stries huileuses, en nous affranchissant de tout autre joint de grain ; les nanoparticules sont capables de s'organiser le long des défauts linéaires de la matrice de stries huileuses. Nous avons vu que la cinétique de formation du film est un paramètre important : la technique de « spin-coating » conduit à la formation d'agrégats tandis que le « drop-casting » conduit, en contrôlant la concentration, à la formation de chaîne de particules individuelles. Pour ce type de dépôt, il reste difficile d'obtenir une évaporation homogène du solvant à l'échelle du cm^2 (taille de nos échantillons) et de ce fait d'obtenir un film aux propriétés strictement identiques sur tout l'échantillon (même épaisseur du cristal liquide et même densité en nanoparticules). A ce stade, nous n'avons pas pu identifier quel site piège préférentiellement les particules au sein des défauts linéaires. Nous savons néanmoins que le cœur du défaut est de l'ordre de grandeur de la taille d'une nanoparticule, et qu'il s'agit probablement d'une dislocation.

On peut proposer un processus de piégeage en deux étapes :

1. d'abord une attraction à longue portée des défauts (un site en particulier) qui piège la particule : le fait qu'une dislocation unique ne déforme pas le cristal liquide sur des distances supérieures à quelques nanomètres suggère que c'est plutôt un ensemble de dislocations, peut-être localisé au niveau du joint de grain tournant qui attire les NPs
2. puis, mobilité des particules dans le cœur des défauts avec attraction de Van der Waals entre NPs. Nous avons vu au chapitre 2, figure 2.15 que l'attraction n'excède pas une distance équivalente au diamètre de la particule. A faible

concentration, on se retrouve donc avec une distribution du nombre de particules en interaction.

Il nous faut poursuivre nos investigations pour comprendre l'environnement des nanoparticules, et donc, leurs localisations, et par ailleurs, poser la question de la nature des auto-organisations qui se forment à plus grande concentration. Pour cela, nous pouvons continuer d'augmenter la concentration pour voir comment évolue l'organisation du matériau hybride, mais aussi utiliser les particules du Lot 2 qui, nous l'avons vu, lors de leur étude préliminaire, sont légèrement plus grandes et plus polydisperses que les particules du Lot 1.

Etude structurale des films minces de 8CB pur

Sommaire

4.1	Caractérisation préliminaire par microscopie optique polarisée (POM)	118
4.2	Investigation de l'interface avec l'air par AFM	121
4.3	Étude des stries huileuses par diffraction des rayons X.	127
4.3.1	De la diffusion des rayons X par un électron à la diffraction des stries huileuses	128
4.3.2	Etude des stries huileuses par diffraction des rayons X sur la ligne SIXS du synchrotron SOLEIL.	129
4.3.3	Traitement des données	135
4.3.4	Résultat et analyse des données	138
4.3.5	Interprétation des résultats	142
4.3.6	Comparaison avec un film hybride nanoparticules d'or-8CB	146
4.4	Conclusion	152

Un véritable savoir-faire a été développé au sein de l'équipe pour l'étude des films minces de stries huileuses sous rayonnement synchrotron, depuis la thèse de Jean-Philippe Michel [Michel 2002]. Il est le fruit d'une longue collaboration avec Michel Goldmann de notre équipe, Bruno Zappone du LYCRIL (Université de Calabre, Italie) et Michel Alba du CEA-Saclay. Des campagnes d'expérience, comme nous l'avons vu au chapitre 1, ont permis de modéliser la structure des stries huileuses sur MoS₂ et sur mica révélant des structures différentes. La comparaison entre les deux systèmes est difficile, car les épaisseurs des films de mica restent mal connues et difficiles à évaluer, à cause de la biréfringence du substrat. La structure des défauts des stries huileuses sur PVA ne peut donc pas être prédite. C'est pourquoi, jusqu'à présent, nous ne pouvons faire que des hypothèses sur la localisation des nanoparticules. La poursuite de cette étude sur PVA est importante, tant pour définir si on peut tendre vers un modèle unificateur de la structure indépendamment du substrat, que pour comprendre la localisation des nanoparticules dans la matrice. Après des caractérisations préliminaires par microscopie optique et par microscopie à force atomique, nous proposons une étude par diffraction des rayons X.

4.1 Caractérisation préliminaire par microscopie optique polarisée (POM)

Une étude simple des films minces des cristaux liquides par POM permet d'obtenir des éléments de structure : par observation de la biréfringence entre polariseur et analyseur croisés en transmission et par caractérisation de l'épaisseur des films en observant les teintes de Newton. Nous utilisons un microscope LEICA, surmonté d'une caméra CCD SONY qui permet, grâce à l'ajustement du temps d'exposition, de visualiser des périodes inférieures à 400 nm avec l'objectif $\times 50$. Une lampe à Xénon éclaire l'échantillon en lumière blanche. En transmission, entre polariseur et analyseur croisés, on observe clairement une alternance de zones blanches et noires (fig. 4.1) : on identifie les zones blanches à des zones biréfringentes, tandis que les zones noires correspondent à des zones où les molécules sont perpendiculaires au plan du substrat, ce sont des zones homéotropes. Cela démontre l'évolution de l'orientation des molécules au sein des stries, le contraste n'est pas suffisant pour que nous puissions juger si l'évolution est graduelle.

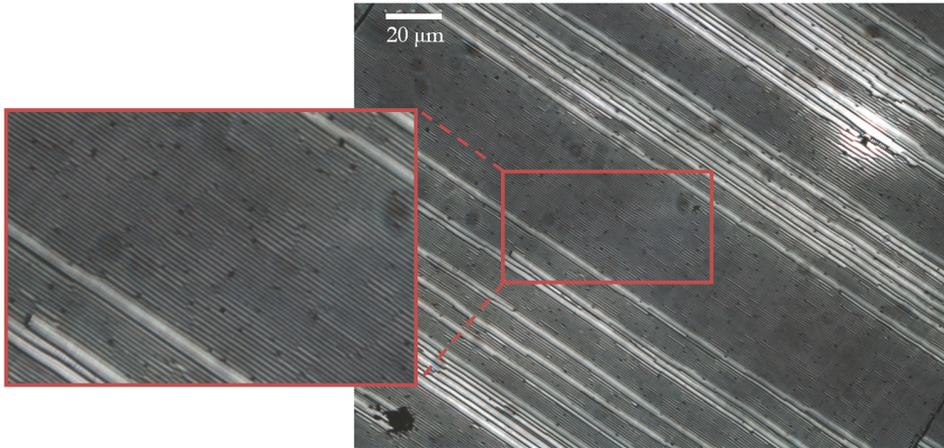


FIGURE 4.1 – Image ($166 \times 222 \mu m$) de microscopie optique en transmission des stries huileuses entre polariseur et analyseur croisés. Les zones de stries fines sont interrompues par des stries plus larges et très biréfringentes.

En réflexion, les films apparaissent colorés. Il s'agit d'un phénomène d'interférences constructives des ondes réfléchies aux interfaces avec l'air et avec le substrat. Les couleurs sont les teintes de Newton. Elles correspondent à la différence de marche δ liée à l'épaisseur et à l'indice du milieu n . L'épaisseur e s'écrit :

$$e = \frac{\delta}{2n} \quad (4.1)$$

L'abaque des teintes de Newton (et donc δ) est donnée en annexe 5.3.3 On choisit de mener cette étude entre polariseur et analyseur parallèles, car les couleurs sont

plus vives que pour la configuration polariseur-analyseur croisés (pour laquelle on obtient les teintes complémentaires de la configuration parallèle). Les stries huileuses sont orientées perpendiculairement aux polariseurs afin d'obtenir un bon contraste. Comme perpendiculairement aux stries huileuses, l'indice varie entre n_e et n_o , il vient $\frac{1}{n_e} < \frac{1}{n_{eff}} < \frac{1}{n_o}$ avec n_{eff} , l'indice moyen du milieu et $n_e = 1,673$ et $n_o = 1,518$, les indices extraordinaire et ordinaire du cristal liquide. On a donc $0,6 < \frac{1}{n_{eff}} < 0,66$. En fonction de l'indice du milieu choisi, on peut avoir au maximum une variation de 10% de l'épaisseur. On prend comme valeur d'indice $n_{eff} = \frac{n_e+n_o}{2}$.

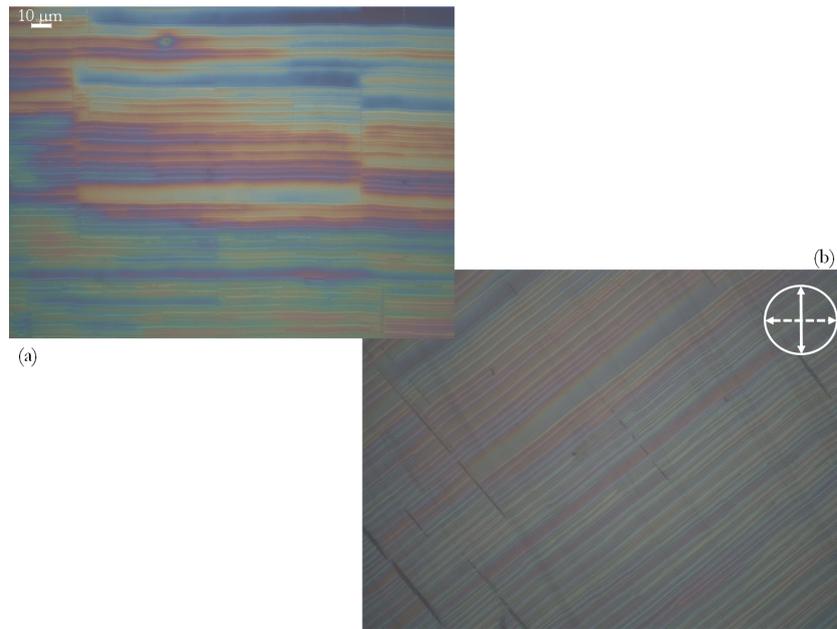


FIGURE 4.2 – Image de microscopie optique en réflexion d'une zone de stries huileuses non homogène en épaisseur (de 130 à 400nm) a) entre polariseur et analyseur parallèles. b) entre polariseur et analyseur croisés.

Nous avons mesuré, sur plusieurs échantillons, la période des stries associées à chaque couleur et donc à chaque épaisseur. La figure 4.3a en est une illustration. À partir de ces mesures, nous avons tracé la courbe de variation de l'épaisseur en fonction de la période des stries huileuses.

Nous avons ajusté les données expérimentales (fig 4.3b) par une fonction affine ; on constate que la pente de la courbe est autour de $1,5 \pm 0,1$ (7% d'erreur) mais en raison de l'ordonnée à l'origine de $0,3 \mu\text{m}$, la période est égale à plus du double de l'épaisseur. Sur la courbe, on peut lire qu'une période de 800 nm correspond à une épaisseur autour de 320 nm ; la période est donc 2,5 fois supérieure à l'épaisseur. Les stries huileuses ne peuvent donc pas être des hémicylindres parfaits. Elles doivent être aplaties comme dans le schéma de la figure 4.3b. Ce résultat avait déjà été observé sur substrat de MoS_2 mais la pente était beaucoup plus importante, tout

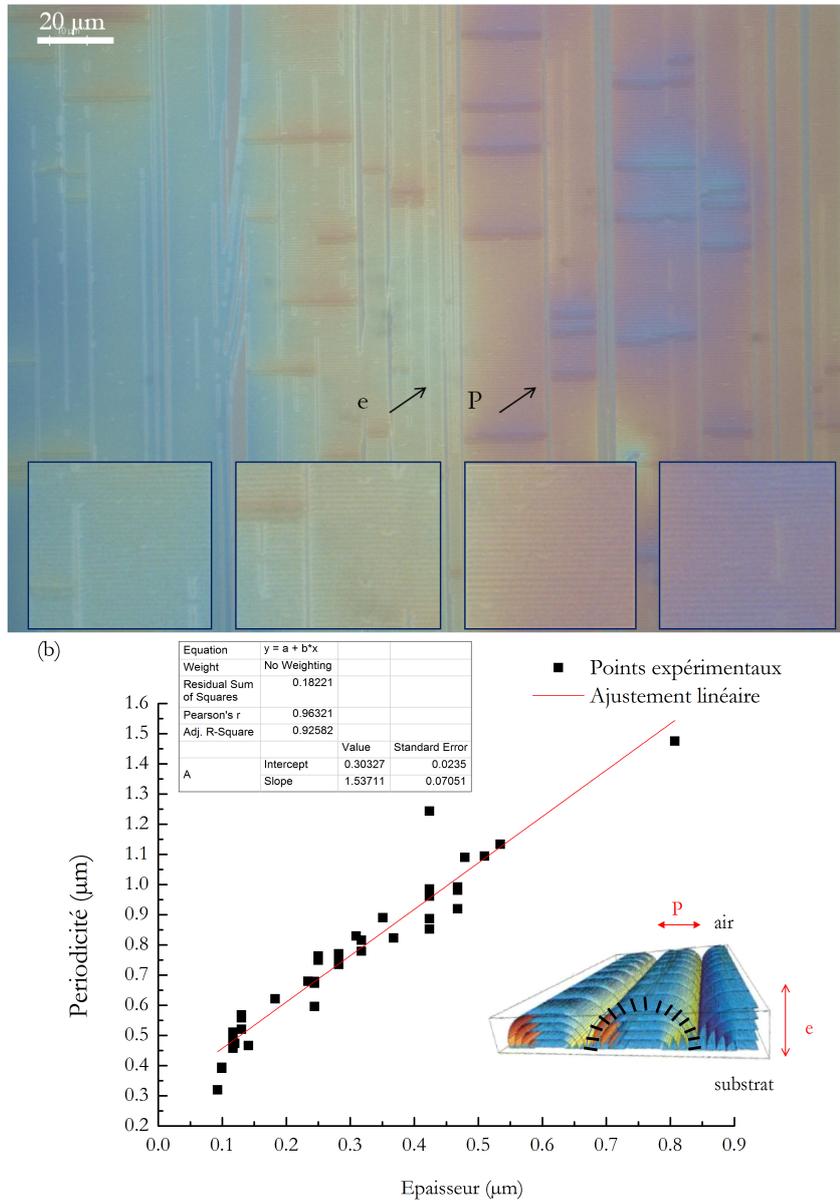


FIGURE 4.3 – (a) Image de microscopie optique en réflexion d'une zone de stries huileuses qui varie continûment en épaisseur (de 160 à 260 nm), avec une période qui augmente avec l'épaisseur (de 550 nm à 700 nm); (b) Courbe d'évolution de la période (P) fonction de l'épaisseur (e).

comme l'ordonnée à l'origine : pour une épaisseur de 320 nm une période de 1,8 μm était mesurée ($P = 5, 6e$) [Michel 2002]. Nous ne pouvons donc pas nous contenter d'une analogie entre les deux structures.

Nous venons de montrer que les stries huileuses sur PVA sont constituées d'une zone biréfringente et d'une zone homéotrope et que leur structure doit être légèrement aplatie. Nous voulons essayer de conforter ces résultats par microscopie à force atomique (AFM).

4.2 Investigation de l'interface avec l'air par AFM

L'AFM permet d'obtenir une information topographique de la surface d'échantillons qui peuvent être non conducteurs (comme c'est le cas du cristal liquide) et en particulier, de mesurer des variations de hauteur. L'AFM est basée sur l'interaction entre une pointe-sonde et une surface. Elle peut fonctionner selon divers modes qui varient en fonction de la composante asservie par une boucle de rétroaction. Dans cette thèse, nous n'utiliserons que le mode dit « contact intermittent ». Pour ce mode, l'ensemble levier-pointe est mis en oscillation et l'amplitude d'oscillation est imposée constante. L'oscillation est imposée au levier qui porte la pointe par une force extérieure de forme sinusoïdale :

$$F = F_0 \cos(\omega t) \quad (4.2)$$

où la fréquence ω est choisie proche de la fréquence de résonance propre de la pointe, pour une bonne sensibilité. Comme ces variations sont reproduites par un laser qui se réfléchit sur le dos de la pointe vers une photodiode à 4 cadrans, deux informations sont disponibles : les variations d'amplitude et les variations de la phase. L'amplitude est maintenue constante (ainsi que la fréquence) pour travailler à interaction pointe-surface quasi-constante et reproduire le profil de surface lors du balayage. La phase permet de distinguer les variations d'interaction lors de ce balayage. Elle est l'image des variations des forces d'interaction pointe-surface.

L'AFM offre une résolution verticale de l'ordre de l'angström, qui permet une mesure précise des épaisseurs. Latéralement, en revanche, la résolution de l'AFM est limitée du fait de la taille de la pointe en général autour de 15 nm. En mode « matière molle », où on interagit le moins possible, on verra que la résolution diminue. Nous utilisons au laboratoire un Nanoscope AFM Dimension 3100 de chez Veeco Instruments.

Pour sonder la surface du cristal liquide, nous utilisons des pointes de fréquence propre autour de 500 kHz. Nous travaillons avec une amplitude de consigne élevée, à peine en contact avec la surface. Si nous diminuons cette amplitude, nous interagissons rapidement avec la surface molle du cristal liquide : sous l'action de la pointe, les stries se transforment (fig.4.4). Nous travaillons donc loin de la surface en moyenne.

Nous présentons des résultats issus de l'étude d'échantillons minces, en particulier du type de l'échantillon bleu-gris, que nous avons également étudié par diffraction

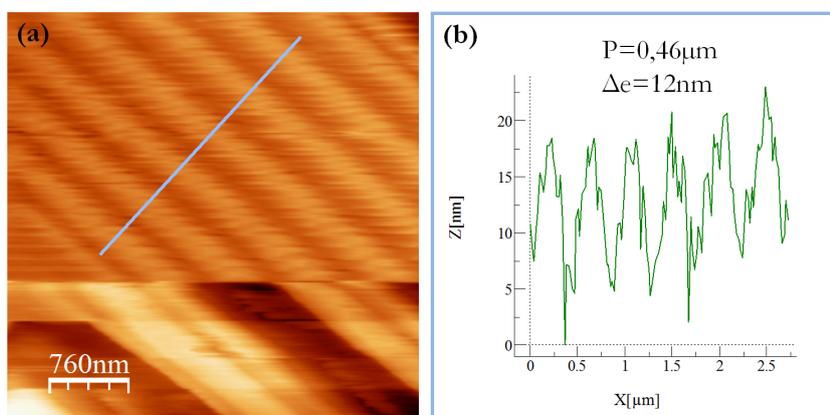


FIGURE 4.4 – (a) Image AFM de topographie des stries huileuses d’un échantillon d’environ 150 nm d’épaisseur. Le bas de l’image montre la transformation des stries au cours du balayage de la surface ;(b) Coupe de l’image en topographie (trait bleu dans l’image (a)). On mesure une période $P = 460$ nm et une variation d’épaisseur $\Delta e = 12$ nm.

des RX au synchrotron SOLEIL. Les échantillons étudiés ont été préparés à la tournette, pour assurer leur homogénéité sur la plus grande échelle possible. Ainsi, les fortes variations d’épaisseur sont principalement localisées au bord de l’échantillon. Quand des variations se produisent au sein de l’échantillon, elles sont en général peu étendues comme on peut le voir sur la figure 4.5.

La figure 4.5 montre la variation progressive d’une période de $0,525\mu\text{m}$ à une période de $0,71\mu\text{m}$ simplement au niveau des quelques stries au centre de l’image. Ce résultat est en accord avec la période qui augmente avec l’épaisseur. La variation d’épaisseur entre le bord et le centre de l’image est néanmoins petite : d’une quinzaine de nanomètres seulement. En se référant à la courbe période/épaisseur (fig.4.3), on voit que $0,525\mu\text{m}$ correspond bien à une période d’épaisseur de 130–150 nm, en accord avec la couleur bleu-gris de l’échantillon. En revanche, pour la période de $0,7\mu\text{m}$, on attend une épaisseur autour de 220 nm. Comme le rapport période/épaisseur a été déterminé sur des zones moyennes, on voit qu’à l’échelle locale, il peut y avoir des fluctuations de période, comme en témoigne d’ailleurs la largeur de la courbe période/épaisseur. À l’échelle d’une strie unique, l’observation d’une variation d’épaisseur nous indique qu’il y a bien une variation de structure. On voit que la hauteur de cette variation est très légèrement différente pour les stries de 700 nm, $e = 8\text{--}10$ nm, tandis que pour les stries de période 500 nm, elle n’est que de 5-6 nm. Ces écarts sont faibles, et peuvent être imputés à la faiblesse du contact avec l’échantillon, ce qui suggère qu’on ne mesure pas correctement les profondeurs. Si on diminue l’amplitude, on obtient un meilleur contraste comme on peut le voir, figure 4.4, sur une zone de stries fines de période 460 nm. Les variations de hau-

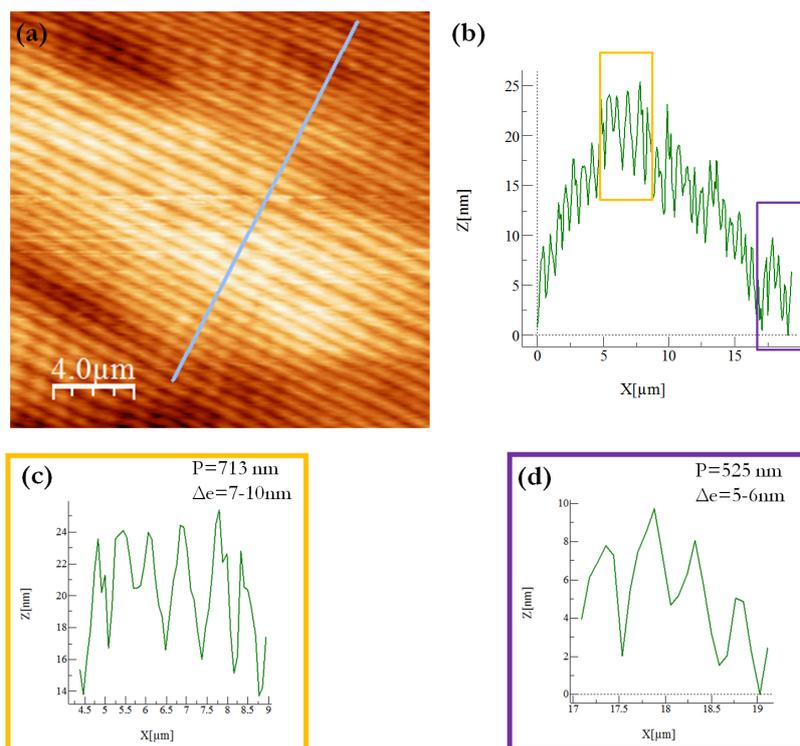


FIGURE 4.5 – (a) Image AFM de topographie d'une zone de stries huileuses qui varie continument en épaisseur (de 150 à 175 nm) avec une période qui augmente avec l'épaisseur (de 550 nm à 700 nm) ; (b) Coupe selon le trait bleu de (a), soulignant la variation d'épaisseur de 15 nm. (c) Agrandissement de la zone très localisée de stries huileuses les plus larges (rectangle orange de (b)) : $P = 713$ nm et $\Delta e = 7-10$ nm. (d) Agrandissement de la zone très localisée de stries huileuses les plus petites (rectangle violet de (b)) : $P = 525$ nm et $\Delta e = 5-6$ nm

teur sont cette fois de l'ordre de 15 nm. Il est néanmoins difficile de stabiliser les images dans ces conditions. On voit que nous n'avons pas pu finir le balayage de la zone avant qu'une modification des stries n'apparaisse et gagne finalement toute la zone. L'interprétation de ces variations est liée à la distance moyenne entre pointe et surface qui est grande pour ce fonctionnement particulier en « matière molle ». Par conséquent, comme montré par Michel et coll. [Michel 2004], la zone d'interaction sur la surface est grande de l'ordre de quelques centaines de nanomètres et la pointe ne pénètre pas au fond des stries. On pénètre mieux en diminuant cette distance moyenne, donc en interagissant plus comme sur les fig.4.4 et 4.6b.

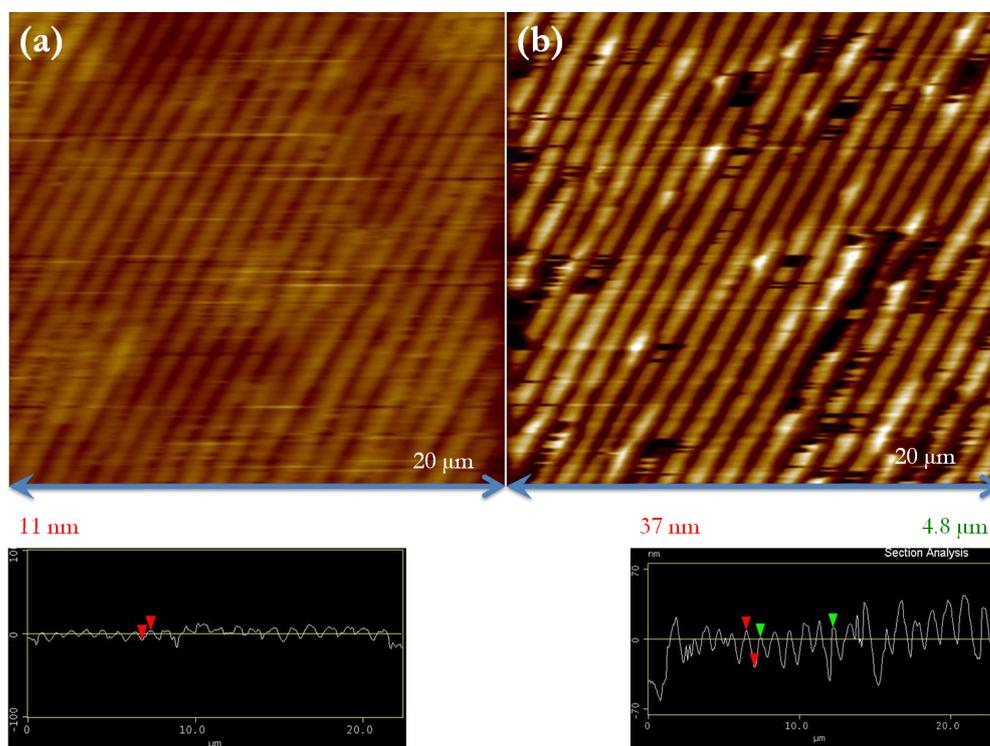


FIGURE 4.6 – (a) Image de topographie. (a) Grande distance de travail (b) Même zone avec diminution de l'amplitude consigne : distance de travail plus petite et augmentation de la profondeur des ondulations mesurée.

La figure 4.6, illustre parfaitement l'influence de la distance pointe-surface. Dans des conditions exceptionnelles, on a réussi à diminuer la distance de travail et à obtenir une image avec une plus grande interaction pointe-surface sans modifier la structure des stries. Ainsi, la profondeur mesurée entre les hémicylindres passe de 11 nm (fig.4.6a) pour un faible contact, à 37 nm (fig.4.6b) quand l'interaction est augmentée. D'autre part, pour cet échantillon de période autour de $1\mu m$ ($e > 400nm$ d'épaisseur), on observe sur la fig. 4.6a, un aplatissement des hémicylindres quand ils ne sont pas modifiés par l'interaction pointe-surface en bord de zone aplatie.

On s'intéresse également à une image de phase (fig.4.7b) caractéristique de ces petites épaisseurs de films. On voit un changement de contraste qui coïncide avec les variations d'épaisseur (fig.4.7a).

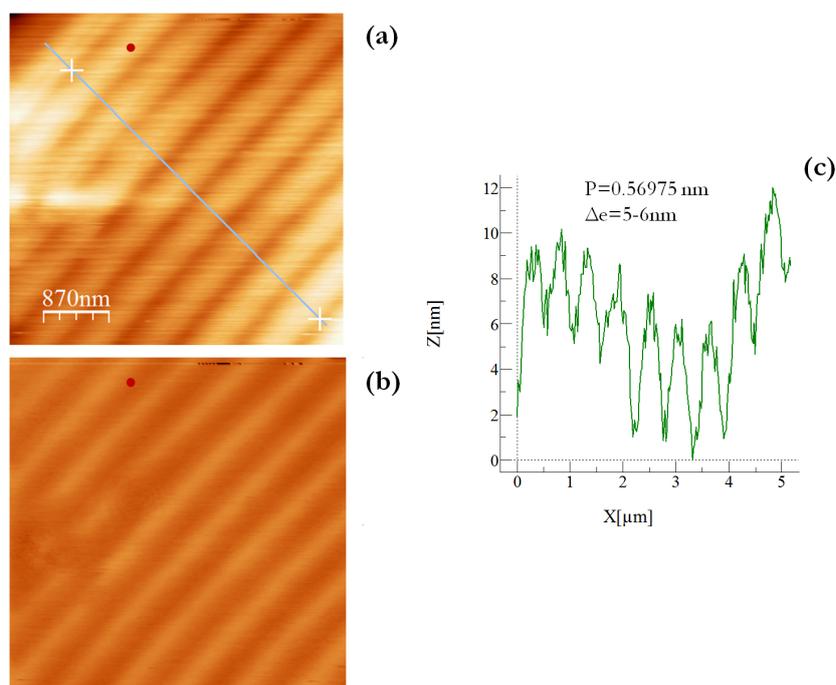


FIGURE 4.7 – (a) Image de topographie. (b) Image de phase. Le point rouge à la même position sur les deux images. (c) Coupe de l'image en topographie (trait bleu fig. a)) : $P = 0.56975 \text{ nm}$, $\Delta e = 5-6 \text{ nm}$

Cette observation est cohérente avec les alternances de zone biréfringente et sombre observées en microscopie optique suggérant une interaction différente avec la pointe, dans les deux zones. Quant à l'observation d'un aplatissement, on ne peut pas dire ici qu'il apparaît clairement (comme sur la fig.4.6a), mais en regardant les coupes 4.7c et 4.4b, il semble que le haut des stries ait une certaine largeur. Avec une pointe à une grande distance moyenne de la surface, on attend une déformation des profils liée à un important phénomène de convolution [Michel 2004]. Quand l'épaisseur augmente, par exemple pour un échantillon d'environ 300 nm, on peut voir apparaître d'autres types de structure, comme on le distingue en topographie (fig.4.8a) et qui est mis en évidence par la coupe verte (fig.4.8). En dehors de ces zones, les stries semblent simplement plus larges, mais sans changement particulier que cela soit en phase (fig.4.8b), ou en topographie (fig.4.8a), en comparaison avec les petites épaisseurs. Les variations d'épaisseur Δe restent du même ordre de grandeur le long des stries (0,8 nm, (fig.4.8)), que celles des échantillons plus fins. Au delà de ces épaisseurs, il commence à y avoir des changements de structure importants

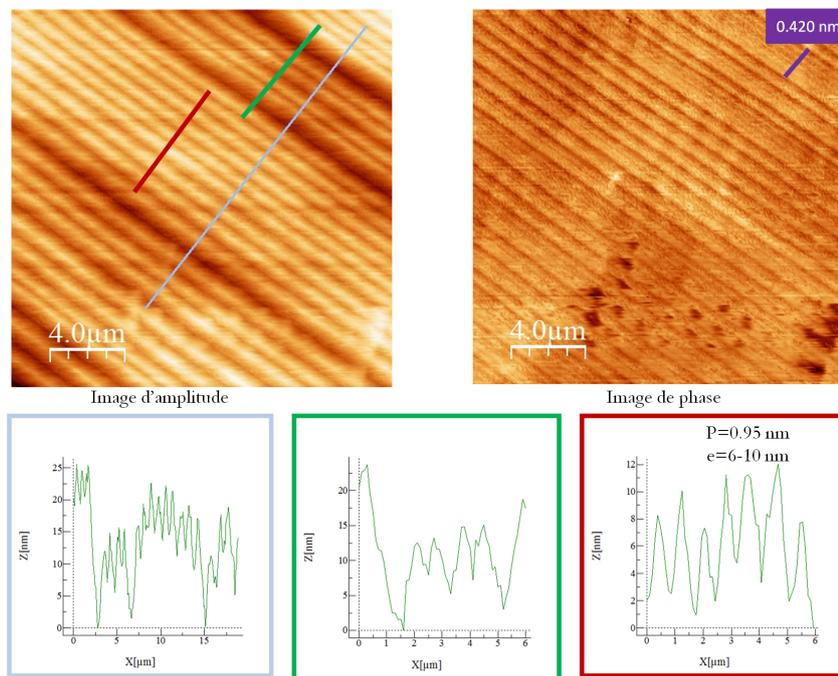


FIGURE 4.8 – Zone de stries plus larges : épaisseur autour de 300 nm (a) Image AFM de topographie. (b) Image AFM de phase.

(fig.4.9) probablement précurseurs de la transformation en stries striées (évoquées au chapitre1) et en coniques focales.

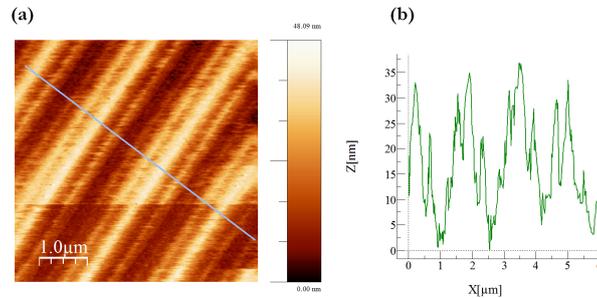


FIGURE 4.9 – Période de $1,5\mu\text{m}$: épaisseur au delà de 600 nm ? (a) Image AFM de topographie : les stries huileuses ont évolué en une structure qui semble délimitée en domaine et symétrique. (b) Coupe de l'image en topographie.

Les faibles variations d'épaisseur entre deux stries consécutives, suggèrent fortement la présence d'un joint de grain entre les stries huileuses : les stries ne tournent pas jusqu'à la surface du substrat. Étant donné le phénomène de convolution par la pointe, il est difficile de juger si la hauteur de ce joint de grain entre stries huileuses évolue avec l'épaisseur, même si cela peut être évoqué par la figure 4.5. D'autre part, on semble deviner une zone légèrement aplatie en haut des hémicylindres, mais le résultat n'est pas évident, toujours du fait du phénomène de convolution par la pointe.

4.3 Étude des stries huileuses par diffraction des rayons X.

Les cristaux liquides sont des matériaux présentant des phases intermédiaires entre les phases liquide-isotrope et la phase solide-cristalline. La phase smectique A, qui caractérise l'état du 8CB dans les films que nous étudions, se comporte comme un fluide bidimensionnel dans le plan des couches et comme un solide perpendiculaire à ce plan. La densité électronique, signature de l'organisation moléculaire, est invariante par translation de période $n\vec{d}_0$ le long de la normale aux couches, avec d_0 l'épaisseur initiale d'une couche. Nous allons utiliser cette propriété pour sonder la structure de nos films : par diffraction des rayons X, nous allons pouvoir suivre les déformations des couches smectiques, en dehors des zones désorganisées éventuellement fondues au niveau des cœurs de défaut [Nallet 1987] ou à l'interface avec le substrat [Lacaze 2007].

4.3.1 De la diffusion des rayons X par un électron à la diffraction des stries huileuses

Une onde électromagnétique $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\omega t - k_i x)}$ interagit avec un électron en induisant une force $F = -e\vec{E}$. D'après l'équation fondamentale de la dynamique, l'électron oscille alors avec une amplitude :

$$r = \frac{e}{\omega m} E_0 \quad (4.3)$$

L'électron se comporte alors comme un dipôle oscillant à la fréquence ω . Le champ diffusé par l'électron isolé s'écrit selon la formule de Thomson :

$$\vec{E}_e = \frac{e^2}{mc^2} \frac{\sin\theta}{r} e^{i(\omega t - \vec{k}_D \cdot \vec{r})} \vec{E}_0 \quad (4.4)$$

On peut appliquer cette formule à un ensemble de charges libres de densité ρ . On écrit le champ élémentaire dE_d de l'onde diffusée par un élément de volume infinitésimal dv de masse m repéré par le vecteur \vec{r} en un point M quelconque situé à une distance R de l'origine O comme :

$$dE_D = \frac{e^2 \rho(\vec{r}) dv \sin\theta}{mc^2 R'} e^{i(\omega t - \vec{k}_D(\vec{r}) \cdot \vec{R}')} E_0 e^{i(-\vec{k}_i \cdot \vec{r})} \quad (4.5)$$

$E_0 e^{i(\omega t - \vec{k}_i \cdot \vec{r})}$ est l'amplitude de l'onde incidente en r . R' est la distance entre le point où le champ est calculé et le volume dv . Comme $\vec{R}' = \vec{R} - \vec{r}$ avec $r \ll R$, R' , l'expression devient :

$$dE_D = \frac{e^2 \rho(\vec{r}) dv \sin\theta}{mc^2 R'} e^{i(\omega t - \vec{k}_D(\vec{r}) \cdot \vec{R}')} E_0 e^{i(-\vec{k}_i \cdot \vec{r})} \quad (4.6)$$

$$dE_D = \frac{e^2 \rho(\vec{r}) dv \sin\theta}{mc^2 R} e^{i(\omega t - \vec{k}_D(\vec{r}) \cdot (\vec{R} - \vec{r}))} E_0 e^{i(-\vec{k}_i \cdot \vec{r})} \quad (4.7)$$

$$dE_D = \frac{e^2 E_0 \sin\theta}{mc^2 R} e^{i(\omega t - \vec{k}_D \cdot \vec{R})} \rho(\vec{r}) e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r})} dv \quad (4.8)$$

avec $\vec{q} = \vec{k}_D - \vec{k}_i$, le vecteur de transfert. L'amplitude de l'onde diffusée par la distribution de charge $\rho(\vec{r})$ dans le volume dv au point M s'écrit :

$$E_D = \int dE_D = \underbrace{\int \rho(\vec{r}) e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r})} dv}_{TF[\rho]} \underbrace{\frac{e^2 E_0 \sin\theta}{mc^2 R} e^{i(\omega t - \vec{k}_D \cdot \vec{R})}}_{E_e} \quad (4.9)$$

L'amplitude du champ diffusé est donc proportionnelle à la transformée de Fourier de la densité de charge $\rho(\vec{r})$. L'intensité diffusée au point $M(\vec{R})$ s'écrit donc :

$$I_D = E_D \cdot E_D^* = |TF[\rho(\vec{r})]|^2 \cdot |E_e|^2 \quad (4.10)$$

Nous avons donc ici un résultat important : l'intensité diffusée par une densité de charge est proportionnelle au carré de la transformée de Fourier de cette densité.

C'est pour cette raison, qu'Ewald a introduit la notion de réseau réciproque qui correspond à la transformée de Fourier du réseau direct.

L'intensité de diffraction est donc proportionnelle à la densité dans l'espace réciproque. La densité électronique d'un cristal est un réseau dans l'espace direct défini par la base $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ et la transformée de Fourier d'un réseau est un réseau. Les vecteurs de base de ce réseau réciproque $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$ sont définis comme $\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V}$, $\vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{V}$, $\vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V}$ avec $V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) = \vec{b} \cdot (\vec{c} \times \vec{a}) = \vec{c} \cdot (\vec{a} \times \vec{b})$. La fonction $I(q)$ est $\neq 0$ quand la densité dans le réseau réciproque est $\neq 0$.

Dans notre cas, où la périodicité n'est marquée que perpendiculairement au plan des couches, on s'attend à un signal diffracté dans la direction perpendiculaire au plan des couches. Si on définit un film smectique à partir des vecteurs de base d'un réseau $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$, comme $\|\vec{a}\| \equiv \|\vec{b}\| \rightarrow \infty$, on $\|\vec{a}^*\| \equiv \|\vec{b}^*\| \rightarrow 0$. En revanche, dans la direction \vec{c} perpendiculaire au plan des couches smectiques, on a $\|\vec{c}\| = d_0$, avec d_0 l'épaisseur d'une couche smectique, et donc $\|\vec{c}^*\| \propto \frac{1}{d_0}$. On cherche à étudier le signal de diffraction dans cette direction unique \vec{c}^* qui correspond au vecteur de transfert \vec{q} avec $\|\vec{q}\| \propto \frac{1}{d_0}$. On étudiera l'évolution de l'intensité, quand l'orientation, à $\|\vec{q}\| = cte$, de \vec{q} varie, qui nous donne l'évolution de la distribution de couches smectiques, quand leur orientation varie.

4.3.2 Etude des stries huileuses par diffraction des rayons X sur la ligne SIXS du synchrotron SOLEIL.

Récemment, nous avons mis en évidence à l'ESRF, sur D2AM, en collaboration avec Nathalie Boudet (scientifique de la ligne), l'existence des couches perpendiculaires au substrat modélisées sur Mica [Zappone 2008]. Ce résultat a été obtenu grâce à un nouveau montage en transmission, sur une idée originale de Michel Goldmann, en travaillant sur des substrats transparents de polymère frotté (PVA et PI (polyimide)) sur verre fin ($130\mu m$) ainsi que sur des substrats fins de mica.

Durant ma thèse, nous avons pu bénéficier de plusieurs campagnes d'expérience sur une ligne du synchrotron SOLEIL, SIXS (Surface Interface X-ray Scattering) en collaboration avec Alessandro Coati, Alina Vlad et Yves Garreau, les responsables scientifiques de la ligne. Nous avons pu mettre en œuvre (fig.4.11) des expériences en réflexion type GISAXS (Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering) et des expériences en transmission type TSAXS (Transmission Small Angle X-ray Scattering) (fig.4.10) grâce aux hautes énergies accessibles. Ainsi, nous pouvons sonder tout le volume cristal liquide, par opposition aux expériences passées sur des stries huileuses sur MoS_2 où seules des expériences de GISAXS avec un détecteur ponctuel étaient utilisées [Michel 2004, Michel 2006, Zappone 2011].

4.3.2.1 Montage et expérience

Nous travaillons à une énergie de 18,41 keV pour laquelle l'absorption par le substrat de verre est très faible. L'intensité à travers l'échantillon d'épaisseur $x =$

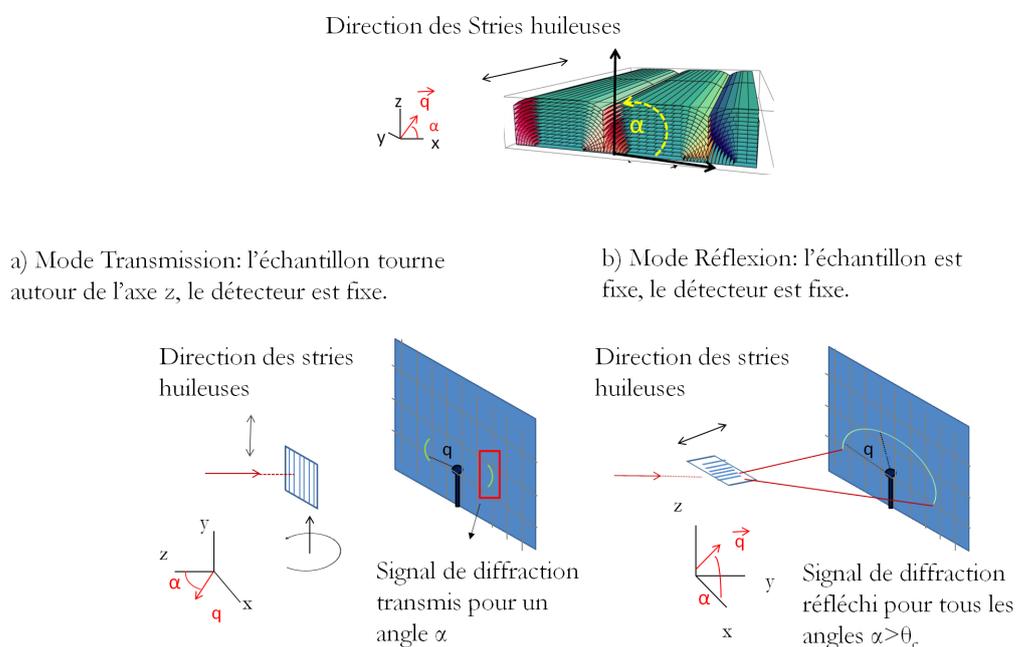


FIGURE 4.10 – Configuration de diffraction : a) Mode transmission aux petits angles (TSAXS, transmission small angle X-ray scattering) b) Mode réflexion en incidence rasante aux petits angles (GISAXS, grazing incidence small angle X-ray diffraction).

0,160 mm varie comme $I = I_0 e^{-\kappa x}$; $\kappa x = 0.09$ pour le verre en incidence normale. En transmission, pour un balayage en α au maximum jusqu'à 30° , on peut considérer les variations d'absorption comme négligeables.

La taille du faisceau de $300\mu m^2$ est réglée par l'ouverture de deux fentes ajustables placées en amont. Le faisceau sort du tube à vide (fig.4.11), puis traverse l'échantillon maintenu sous atmosphère d'hélium pour éviter sa dégradation. Les parois du porte-échantillon sont en kapton, matériau transparent aux rayons X. En réflexion, le faisceau arrive en incidence rasante sur la surface de cristal liquide. En transmission, il est d'abord en contact avec le verre. Pour minimiser le bruit sur le détecteur (on cherche à éviter la diffusion de l'air au passage du faisceau), on place en sortie de l'échantillon un tube qu'on remplit d'hélium, Le tuyau est rapproché au maximum du détecteur, pour éviter les effets d'ombrage. On place un « beamstop » collé au détecteur, qui arrête le faisceau direct pour protéger le détecteur. Une fois l'échantillon mis en place, une simple rotation permet de passer d'une configuration de diffraction en incidence rasante, à une configuration de diffraction en transmission aux petits angles (fig4.10). Un porte échantillon spécial, venant se fixer sur la tête du diffractomètre, a été réalisé au sein de notre laboratoire : les plans ont été dessinés dans notre équipe par Michel Goldmann et Denis Limagne et les pièces réalisées à l'atelier mécanique de l'INSP par Christophe Raillaac.

Nous utilisons un détecteur bidimensionnel type XPAD, présenté sur la figure 4.10. En mode réflexion, il permet de récupérer simultanément le signal diffracté pour l'ensemble des angles α (fig.4.10b), α correspondant à l'orientation des couches dans le plan perpendiculaire à l'axe des cylindres. En transmission, il faut effectuer un balayage en α , afin de collecter sur le détecteur le signal de diffraction correspondant à chaque angle (fig.4.10a). Il s'agit là d'un montage totalement nouveau : auparavant, les deux configurations ne pouvaient pas être couplées et, en réflexion le signal était récolté par un détecteur ponctuel en mouvement. Ainsi a-t-il fallu plusieurs expériences avant d'en maîtriser la mise au point.

L'échantillon est grossièrement aligné avec un faisceau laser. Ensuite, on cherche le signal du cercle de diffraction en réflexion (4.12a) et on affine les réglages en symétrisant les signaux de transmission (4.12b). Nous présentons les deux types de signaux obtenus en transmission et en réflexion (fig.4.10 et 4.12). Nous passons d'une configuration à l'autre par rotation de 90° de l'échantillon :

- en réflexion, l'échantillon est orienté parallèlement au faisceau de RX, précisément parallèlement aux stries huileuses de l'échantillon (fig.4.10 et 4.12a). Le but est de sonder les couches smectiques, qui tournent (tiltées) dans les hémicylindres aplatis. Pour cela, on cherche juste l'angle de pénétration du film, et puis on garde l'échantillon fixe. Le faisceau X sonde une bande de l'échantillon d'une largeur de $300\mu m$, mais de plusieurs millimètres de long.
- en transmission, l'échantillon est orienté perpendiculairement au faisceau de RX, (fig.4.10 et 4.12b). Le but est de sonder les couches smectiques qui tournent à partir des couches perpendiculaires au substrat. On tourne l'échantillon entre -10 et 30° . Dans cette configuration, le spot du faisceau X arrivant sur le film

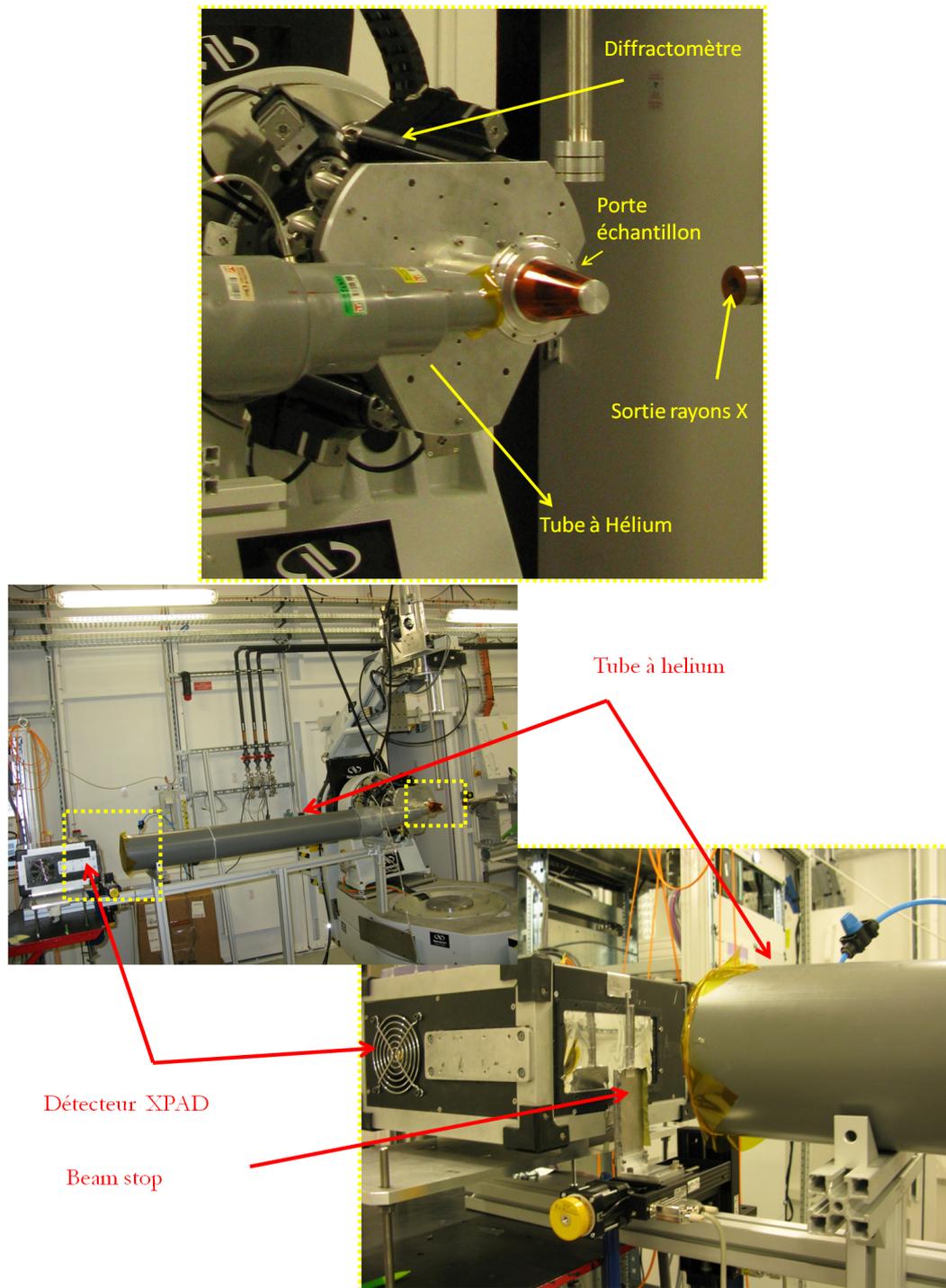


FIGURE 4.11 – Montage expérimental

est d'une taille de $300\mu m \times 300\mu m$.

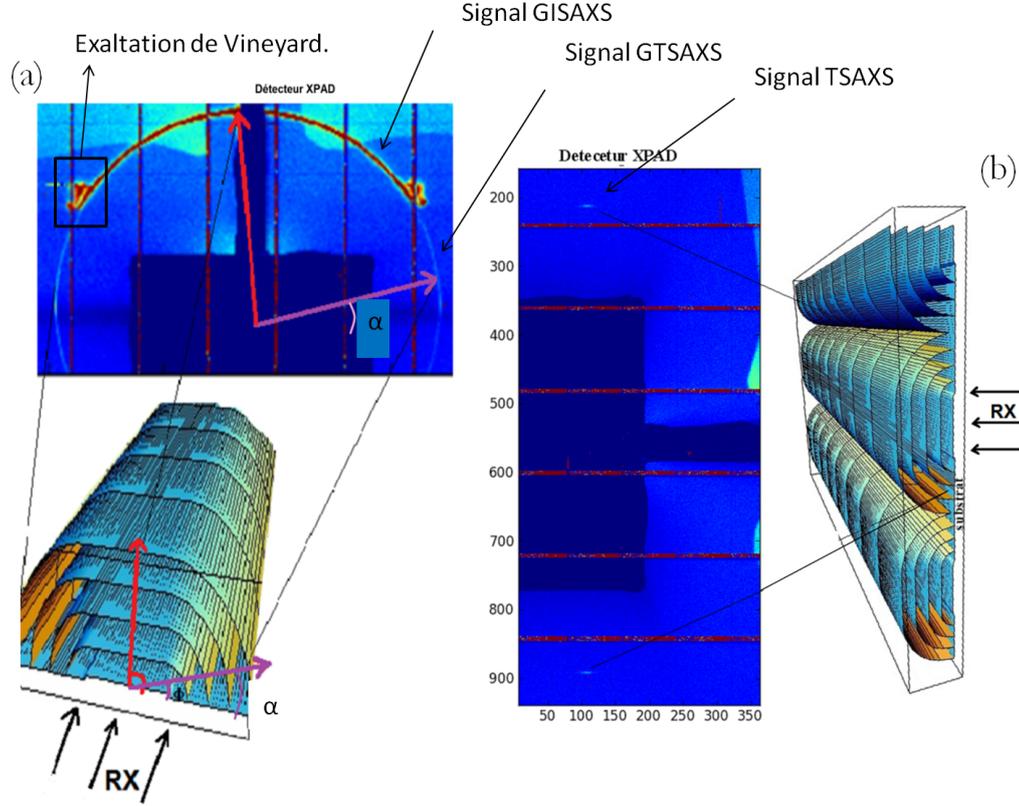


FIGURE 4.12 – Configuration de diffraction : a) Mode transmission aux petits angles (TSAXS, transmission small angle Xray scattering) b) Mode réflexion en incidence rasante aux petits angles (GISAXS, grazing incidence small angle Xray diffraction).

Pour obtenir un signal de diffraction, nous devons nous placer au dessus de l'angle critique i_c du 8CB, pour lequel il y aura réflexion totale. C'est une condition qui doit être appliquée dans la configuration « réflexion », où on travaille en incidence rasante. D'après la deuxième loi de Snell-Descartes, on a $i_c = \frac{n_2}{n_1}$. Dans notre cas, n_1 est l'indice de l'air et n_2 , l'indice du 8CB. L'indice de l'air vaut 1 pour les rayons X. On détermine l'indice du 8CB à partir de la formule [Jackson 1962] :

$$n_2 = 1 - \delta - i\beta \quad (4.11)$$

On néglige le terme β d'absorption [Michel 2002]. δ est de la forme, $\delta = \frac{r_e \lambda^2 \rho_e}{2\pi}$ avec r_e le rayon classique de l'électron ($r_e = 2,82 \cdot 10^{-15} m$) et ρ_e , la densité électronique du 8CB ($\rho_e = 4,2 \cdot 10^{29} m^{-3}$) et $\delta = 5,37 \cdot 10^{-6}$. On peut alors en déduire l'angle critique du 8CB à cette longueur d'onde : $\sin i_c = \frac{n_2}{n_1} = 1 - \delta$, $i_c = 89,813^\circ$ (par rapport à la normal au substrat). L'angle d'incidence doit donc être supérieur à $0,187^\circ$. La

du réseau réciproque $(0, 0, 0)$ en interception avec la surface de la sphère. Ce point correspond à la direction du faisceau direct. L'intensité diffractée sera non nulle pour toutes les directions correspondant à une interception d'un autre nœud du réseau réciproque avec la surface de la sphère. En général, ceci nécessite de faire tourner le réseau réciproque, ce qui revient à un changement d'orientation de l'échantillon.

On peut aussi noter que, plus l'énergie des photons X est importante, plus le rayon de la sphère augmente.

Ainsi, comme nous travaillons à haute énergie (la sphère d'Ewald devient relativement « plate ») et que notre système n'est pas un cristal parfait (les couches fluctuent), on observe un cercle de diffraction presque complet en réflexion.

Quand l'angle d'incidence augmente, on privilégie le signal GTSAXS par rapport au signal GISAXS. L'association sur la même image des signaux permet d'obtenir un cercle de diffraction ininterrompu jusqu'à des angles compris -30° et $+210^\circ$. Après analyse, l'intensité est malheureusement trop faible dans nos réglages et le signal ne ressort pas suffisamment du bruit de fond pour être exploitable. Par ailleurs, lorsque le GTSAXS est privilégié, cela signifie que l'angle d'incidence est augmenté par rapport à $0, 187^\circ$. Nos résultats suggèrent que dans ce cas, le signal est déformé et difficile à interpréter. Nous ne nous en servons donc pas par la suite, bien que le GTSAXS apparaisse intéressant à exploiter pour l'avenir.

Sur les images du signal sur le détecteur, on voit que le « beamstop » est prolongé par une tige. Cette tige masque le signal éventuel de réflexion/diffraction autour de 0° , autrement dit, elle masque le signal des couches planes (parallèles aux interfaces de l'échantillon). Nous avons choisi de masquer cette zone car le signal de réflectivité est trop intense. Il nous empêchait d'accumuler suffisamment le signal de diffraction, en causant la saturation des pixels du détecteur. Nous avons mesuré ce signal de réflectivité en abaissant la tige, mais nous n'avons, à ce jour, pas trouvé le moyen d'extraire le signal de diffraction des couches planes.

4.3.3 Traitement des données

Pour extraire le signal du détecteur, nous avons travaillé avec Frédéric Picca ingénieur à SOLEIL, qui a élaboré pour nous un programme en Python. Nous utilisons « Python (x,y) », pour extraire nos données. Ce programme inclut une correction des effets de tuiles qui induisent un recouvrement entre pixels du détecteur (par construction de l'écran). Ce programme est composé de deux parties, une pour la réflexion, une pour la transmission. Il nous permet de traiter les acquisitions successives de plusieurs images aussi bien que les images isolées. Nous pouvons convertir les intensités diffractées sur le XPAD en intensités en fonction de l'angle de tilt α des couches smectiques. L'analyse des données a bénéficié du travail d'Athmane Boulaoued lors de son stage de master 2, en particulier en ce qui concerne la question délicate de la prise en compte du bruit de fond. Nous présentons la procédure établie pour l'analyse des données.

4.3.3.1 Procédure d'analyse du signal en réflexion

On procède par différentes étapes pour aboutir à l'intensité diffractée par les couches en fonction de leur orientation α (figure 4.14) :

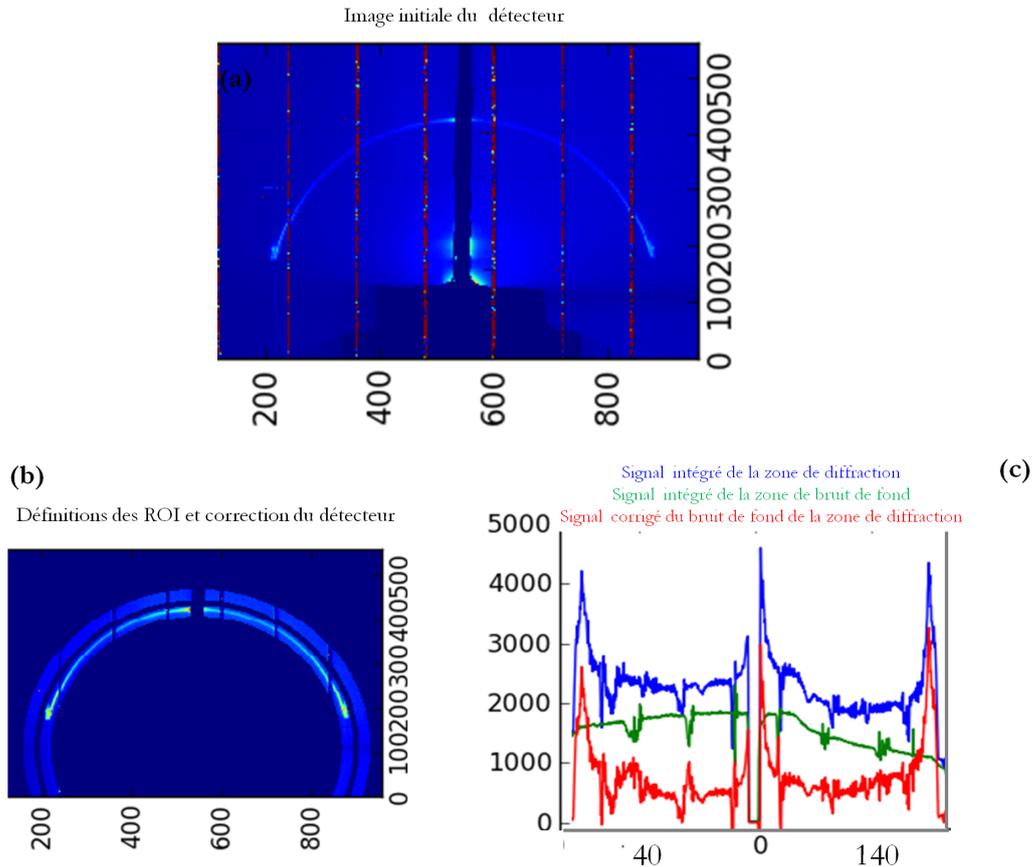


FIGURE 4.14 – Traitement du signal : a) Image brute du signal GISAXS sur le détecteur, b) Image corrigée des effets de tuiles et sélections des ROI du signal et du bruit de fond. c) Signal intégré de l'intensité aux niveaux des ROI en fonction de l'angle α de tilt des couches smectique.

1. Sur l'XPAD, le cercle de diffraction formé correspond à l'intensité de toutes les couches smectiques, qui ont tourné depuis une orientation perpendiculaire au substrat ($\alpha = 0^\circ$), jusqu'à une orientation parallèle ($\alpha = 90^\circ$). Les coordonnées du centre du cercle de diffraction correspondent à l'endroit où tape le faisceau direct. Il faut les connaître pour pouvoir déterminer exactement la valeur de chaque α le long du cercle. Elles sont déterminées en se référant à une image de l'XPAD prise sans « beam-stop », mais avec un grand nombre d'atténuateur (plaques en argent devant le faisceau), pour ne pas endommager le détecteur.

2. on sélectionne la zone d'intérêt, dorénavant appelée ROI (Region Of Interest), du signal diffracté avec une bande délimitée par deux arcs centrés sur la position du faisceau direct, comme indiqué sur la figure 4.14b.
3. à partir d'une zone très proche du signal, on sélectionne une zone de bruit de fond avec des dimensions presque égales à celles du signal 4.14b. Nous aurions pu utiliser un bruit de fond obtenu dans la phase nématique de l'échantillon, où l'ordre lamellaire n'est plus présent, mais les analyses ont montré que ce bruit de fond ne diffère pas beaucoup de celui déterminé par une zone proche du signal.
4. on intègre les intensités du signal et du bruit de fond, obtenues dans les étapes 2 et 3, sur les deux coordonnées polaires r et θ , en définissant deux rayons et deux angles, de début et de fin de la ROI. Puis on les soustrait pour obtenir le signal corrigé (4.14c).
5. on corrige le signal obtenu de l'étape 4, en enlevant l'effet des tuiles du détecteur (lignes rouges sur l'image de la figure 4.14a) et en normalisant chaque signal par la surface de sa bande de sélection. On obtient alors la courbe de l'intensité diffractée en fonction de l'angle du vecteur de transfert \vec{q} , qui correspond aux différentes orientations des couches qui diffractent, comme indiqué sur la figure 4.14b.

4.3.3.2 Procédure d'analyse du signal en Transmission

La procédure est différente en transmission, puisque qu'une image acquise correspond à une orientation α donnée pour la diffraction des couches (fig. 4.15) :

1. on sélectionne la zone d'intérêt des deux taches de diffraction : en haut (appelée « ROI up ») et en bas (appelée « ROI down ») du détecteur, avec des rectangles de même dimension. Les zones sont maintenues fixes pour tous les angles d'incidence (fig. 4.15a).
2. à partir d'une zone très proche du signal, on sélectionne une zone de bruit de fond avec des dimensions égales à celles du signal. Le bruit de fond est pris de telle sorte qu'il se recouvre avec le signal dans la zone où il n'y a pas de signal (ailes du signal) fig. 4.15b.
3. pour les deux ROI de bruit de fond et du signal, on intègre l'intensité diffractée sur la coordonnée x du rectangle de sélection, pour chaque angle α entre -10° et 30° (fig4.15a). On obtient pour chaque α , une courbe de variation de l'intensité en fonction de la deuxième coordonnée du rectangle y (4.15b). On soustrait les deux courbes de bruit de fond et du signal obtenues pour avoir la courbe corrigée.
4. on intègre sur y la courbe corrigée obtenue dans l'étape précédente, pour chaque angle d'incidence. On obtient son aire, qui représente l'intensité totale de la tache diffractée en un angle α donné. On obtient de nouveau la

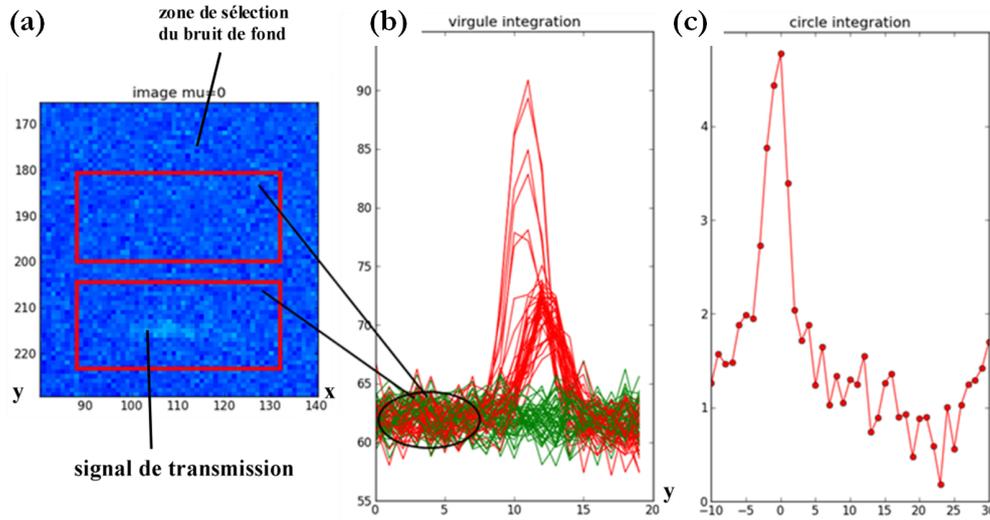


FIGURE 4.15 – Traitement du signal : a) Sélection des ROI du signal diffracté et du bruit de fond, b) Intégration selon y de chaque ROI pour chaque angle de diffraction α c) Signal intégré de l'intensité aux niveaux des ROI en fonction de l'angle α de tilt des couches smectiques.

courbe de l'intensité en fonction de l'angle du vecteur de transfert (fig. 4.15c) qu'on varie de -10° à 30° .

Le but principal de cette analyse est de mesurer correctement le bruit de fond pour que le zéro soit un zéro absolu. Ainsi nous pourrions normaliser les deux cercles de transmission et réflexion pour, finalement les aligner et obtenir une courbe avec un angle pour le vecteur de transfert variant de 0° à 80° (en s'éloignant du substrat)¹.

4.3.4 Résultat et analyse des données

Comme nous l'avons dit, plusieurs expériences ont été nécessaires pour comprendre les réglages.

Ainsi beaucoup de données sont inutilisables : en réflexion, cela peut être en raison d'un trop faible rapport signal sur bruit (figure 4.16a), bien que le cercle de diffraction apparaisse nettement sur le détecteur ; en transmission et en réflexion, cela peut être en raison d'une asymétrie du signal 4.16b, difficilement identifiable avant le traitement des données : le bruit de fond peut être asymétrique comme le signal, ce qui permet (fig.4.14) ou non, de rattraper le décalage lors du traitement des données. On présente les résultats pour un échantillon préparé par dépôt à la tournette (acc=400 tr., v=3000, t=30s) puis chauffé en phase isotrope pendant

1. Attention, sur les images traitées, on voit que l'angle zéro est pris par rapport aux couches planes (fig. 4.15c).

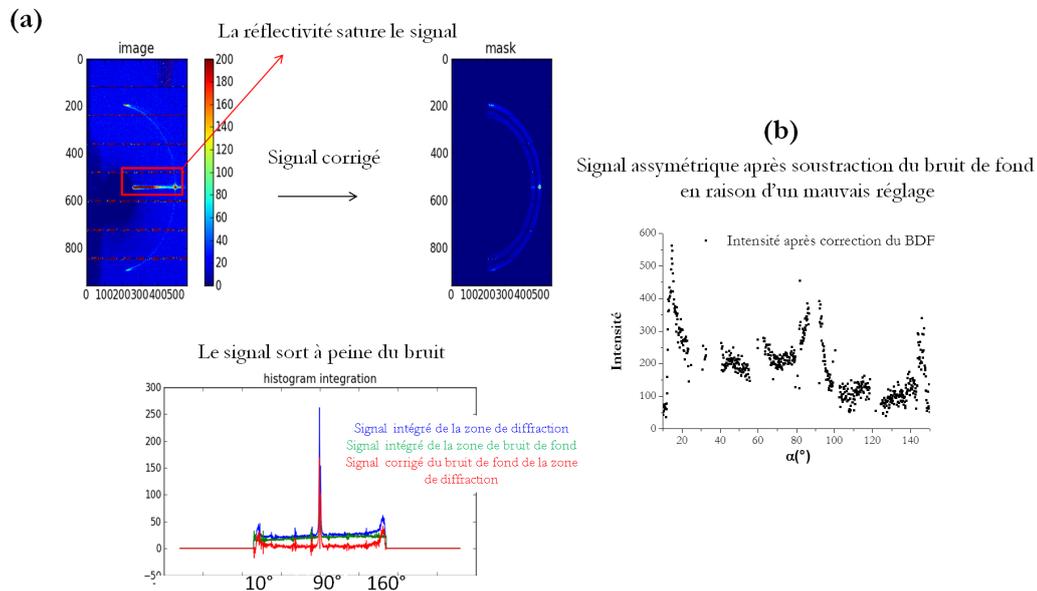


FIGURE 4.16 – Traitement du signal : a) Signal GISAXS trop faible, b) Cercle de diffraction toujours asymétrique après correction du bruit de fond.

deux minutes. Sa couleur bleu-gris, observée en microscopie optique, nous prédit une épaisseur d'environ 130nm .

En réflexion, on obtient un « cercle exploitable » entre $+20$ et $+160^{\circ}$ par symétrie, avec un trou au niveau du signal des couches planes (fig.4.17). En deçà de 70° , le signal est altéré par ce qui pourrait être l'exaltation de Vineyard. On observe une variation d'intensité qui va en croissant de 80 à 90° sur la courbe 4.17a. 90° correspond aux couches planes. Ainsi, nous avons une information des couches qui tournent entre 20 et 80° (ou 100 et 160°). On rappelle que l'intensité est proportionnelle au nombre de couches.

Nous avons représenté, figure 4.17b et c, les résultats en configuration de transmission ; Cette fois, 0° correspond aux couches orientées perpendiculairement au substrat. Figure 4.17b sont représentés les pics de diffraction obtenus pour chaque angle d'incidence. On observe un maximum d'intensité pour 0° . Les pics décroissent progressivement en intensité en s'éloignant de l'incidence normale. On constate, d'autre part, que la position du maximum varie en fonction des pics. La variation de l'abscisse en y représente le nombre de pixels : de la gauche vers la droite, on se rapproche du centre du détecteur. Cette variation est petite de 2 pixels seulement mais claire. Cela signifie donc que le vecteur de transfert q diminue de la gauche vers la droite. Comme \vec{q} est lié à l'épaisseur des couches (inversement proportionnel), on peut dire que les couches perpendiculaires sont comprimées par rapport aux couches à 30° . On voit que la compression diminue avec l'angle d'incidence qui augmente. À partir du moment où les couches tournent essentiellement, elles ne sont

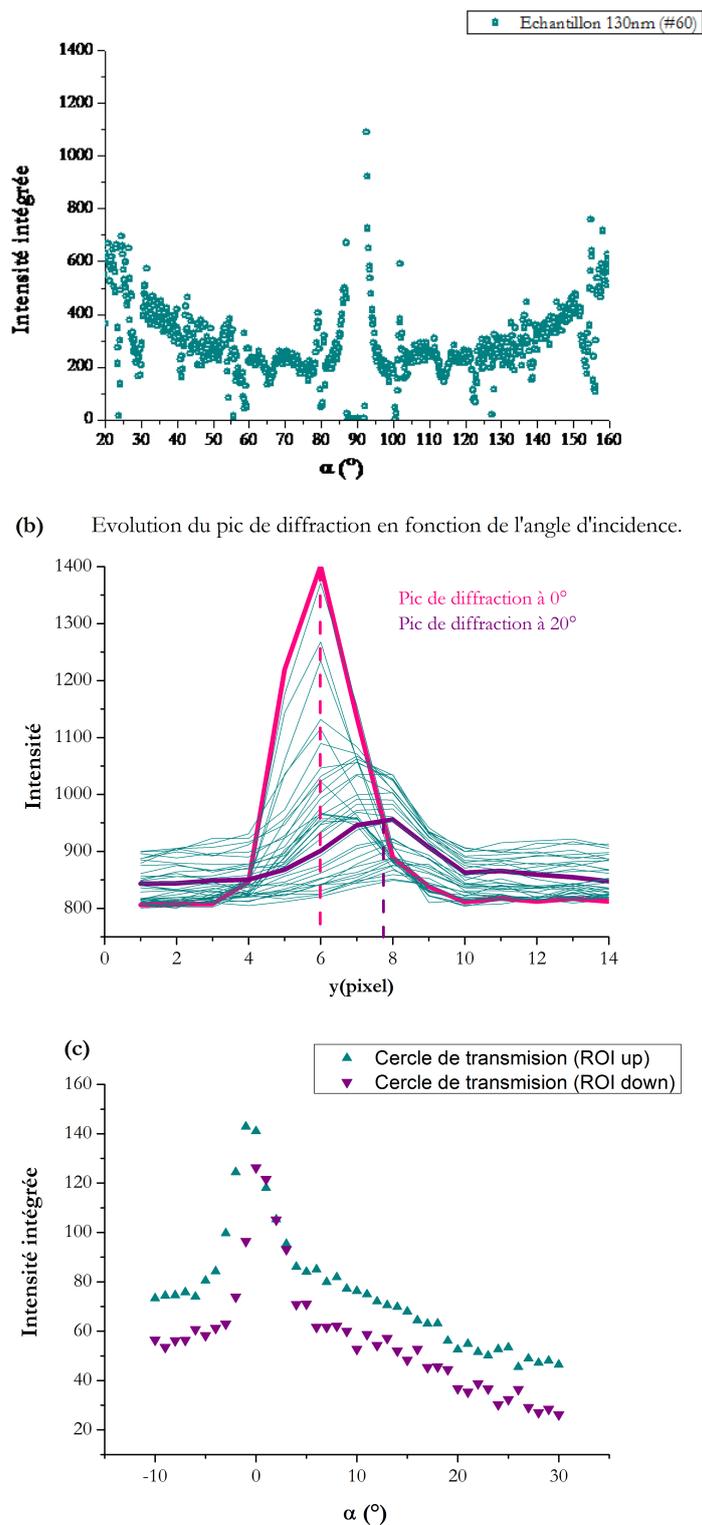


FIGURE 4.17 – Echantillon d'environ 130 nm d'épaisseur : a) Cercle de diffraction obtenue en réflexion après soustraction du bruit de fond ; b) Pic de diffraction entre -10° et 30° ; c) Cercle de transmission ROI » up« et » down »

plus comprimées. 2 pixels correspondent à une variation de la période smectique de 1%. L'observation d'une compression est en accord avec la présence de couches perpendiculaires entre couches qui tournent et substrat, une compression étant imposée par le substrat.

Après intégration des pics pour chacun des angles, on obtient la courbe 4.17c. On observe un pic symétrique autour des couches perpendiculaires prolongé par une intensité décroissant plus lentement au delà de 10° . On voit qu'il y a un léger décalage en intensité entre les ROI « up » et « down ». Les deux courbes sont néanmoins parfaitement parallèles, ce qui permettra de les associer aux courbes en réflexion. Le pic à 0° témoigne de l'existence des couches perpendiculaires.

Le cercle de diffraction en transmission s'étend jusqu'à 30° . Nous avons donc un zone de recouvrement entre données de « réflexion » et données de « transmission » de 20° qui nous permet de faire le raccord entre les deux courbes. On trouve une proportion de couches perpendiculaires en plus de 4,5%. Le résultat est présenté figure 4.18.

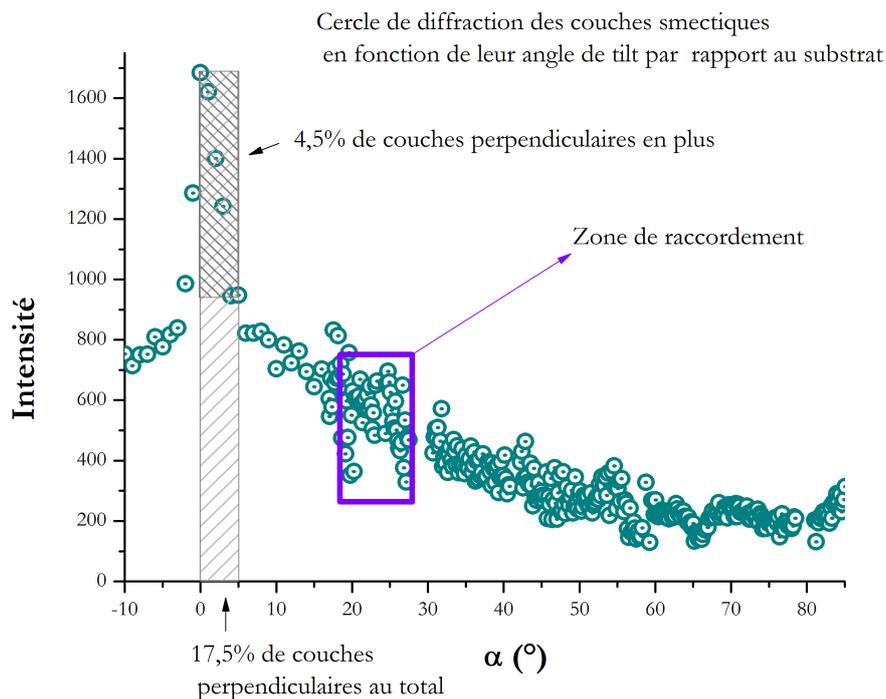


FIGURE 4.18 – Echantillon de 130 nm d'épaisseur : Cercle de diffraction entre -10° et 80° , où l'angle 0° représente les couches perpendiculaires puis qui tournent jusqu'à 80° . On a encadré en violet la zone de raccordement entre les cercles obtenus en transmission et en réflexion.

4.3.5 Interprétation des résultats

Le profil d'intensité est le même que celui observé sur MoS_2 (fig.4.19a et b), mais il est plus précis, puisque nous avons l'information sur les couches perpendiculaires. Comme l'intensité intégrée $I(\alpha)$ est proportionnelle au nombre de couches, cela signifie que le nombre de couches smectiques n'est pas uniforme dans toutes les directions. Ainsi les hémicylindres ne peuvent être parfaits puisqu'ils devraient sinon impliquer un nombre constant de couches indépendamment de l'orientation. Nous

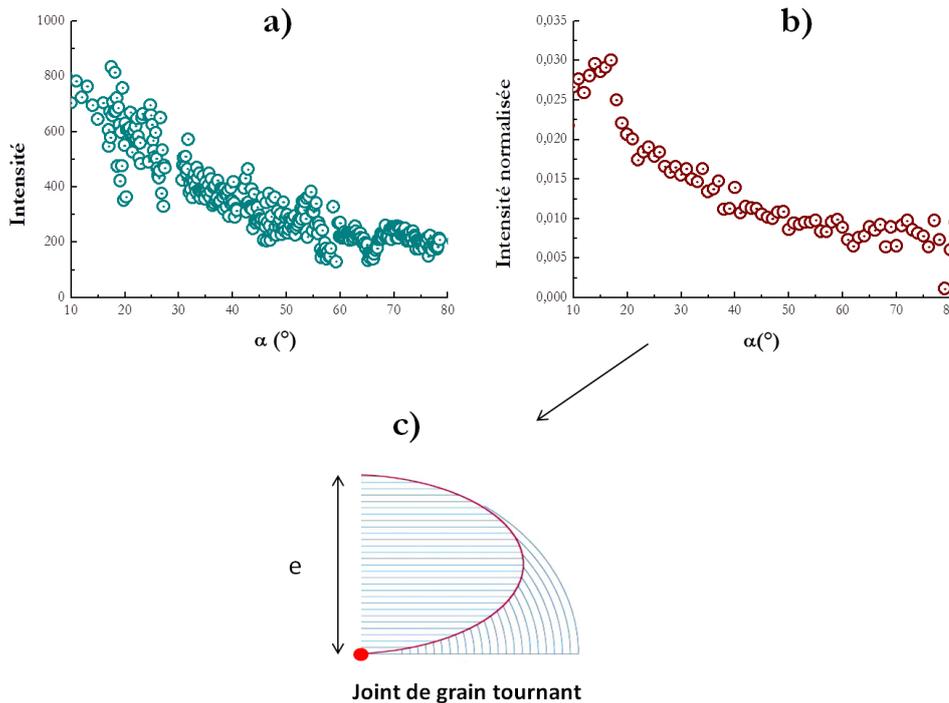


FIGURE 4.19 – Comparaison des profils d'intensité de diffraction des couches smectiques entre 10° et 80° obtenues a) sur PVA, b) sur MoS_2 . c) Modèle de joint de tournant établi sur MoS_2 pour expliquer la diminution du nombre de couches à grand α .

avons déjà vu que les hémicylindres doivent être aplatis, cela implique de séparer les centres de courbures des deux quarts de cylindre (4.20a et b). On note qu'au lieu de faire l'hypothèse d'un seul centre de courbure pour chaque quart de cylindre, on pourrait imaginer des surfaces créées par des centres de courbure différents en fonction des différentes orientations des couches. Nous choisissons, pour l'instant, l'hypothèse simple, pour laquelle les centres sont des lignes. La question se pose de l'endroit du film où les couches à grand α doivent être supprimées au profit de couches à petit α .

Sur MoS_2 , la même observation avait été faite de la diminution des couches

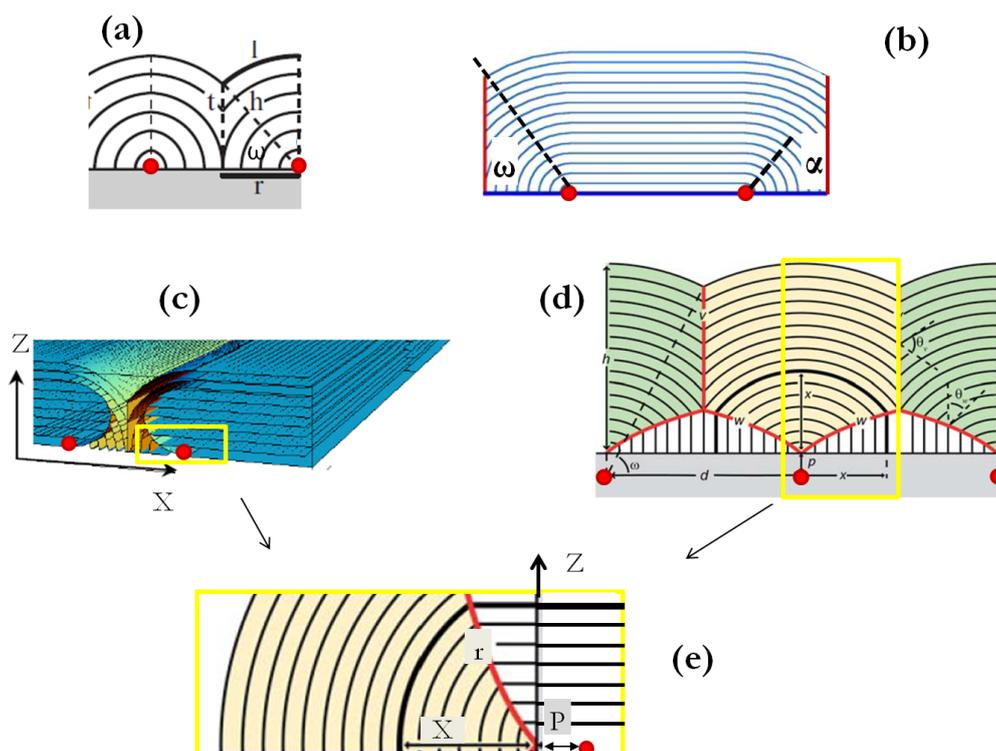


FIGURE 4.20 – Évolution possible de l'hémicylindre caractéristique de la forme des stries huileuses. Sur chaque schéma, le point rouge représente le centre de courbure. a) Modèle d'hémicylindre tronqué par un joint de grain [Zappone 2008]; b) Séparation des quarts de cylindre et donc des centres de courbure [Michel 2004]; c) Modèle du joint de grain tournant sur MoS_2 : le centre de courbure et le bas du joint de grain sont confondus [Michel 2006]; d) Modèle des stries huileuses sur Mica où le centre de courbure devient virtuel permettant d'éviter toutes les dislocations [Zappone 2011]; e) Hypothèse d'une structure sur PVA intermédiaire des structures établies sur mica et sur MoS_2 : le centre de courbure est décalé du bas du joint de grain. Le joint de grain raccorde les couches parallèles au substrat avec les couches qui tournent.

à grand α , par rapport aux petits angles. C'est pourquoi, comme nous en avons discuté au chapitre 1, il avait été introduit un joint de grain tournant (figure 4.19c), qui permettait d'éviter le fort coût en énergie des dislocations [Michel 2006]. Dans ce modèle, on enlève les couches à grand angle et on fait l'hypothèse que les couches qui tournent sont prolongées par des couches planes (fig.4.20c). L'intensité diffractée est proportionnelle au nombre de couches. On a donc $I(\alpha) = A(N - n(\alpha))$, avec N le nombre total de couches, à un α donné, et $n(\alpha)$, le nombre de couches supprimées par le joint de grain pour chaque orientation α . L'intensité s'écrit finalement en fonction de α et de ω , l'angle entre le substrat et le haut du mur de courbure (4.20a et b) comme :

$$I(\alpha) = \begin{cases} A \left(e \frac{\cos\omega}{\cos\alpha} - r(\alpha) \right) & \text{pour } \alpha < \omega \\ A (e - r(\alpha)) & \text{pour } \alpha \geq \omega \end{cases} \quad (4.12)$$

$r(\alpha)$ est la fonction qui représente la forme du joint de grain et sa localisation par rapport au centre de courbure. A partir de l'équation 4.12, on écrit la forme du joint de grain $r(\alpha)$:

$$r(\alpha) = \begin{cases} \frac{e\cos\omega}{\cos\alpha} - \frac{I(\alpha)}{A} & \text{pour } \alpha < \omega \\ e - \frac{I(\alpha)}{A} & \text{pour } \alpha \geq \omega \end{cases} \quad (4.13)$$

Nous voulons redéterminer $r(\alpha)$ dans le cas du PVA. Comme nous possédons le signal de diffraction des couches smectiques entre 0° et 80° , nous devrions être plus précis que dans le cas du MoS_2 ; en particulier aux petits angles où les données étaient manquantes. Ceci nous permettra de déterminer $r(\alpha)$ plus précisément. Dans l'équation 4.13, nous avons deux inconnues : ω et A . Pour déterminer le joint de grain tournant, nous devons donc procéder par étape.

On doit d'abord évaluer le paramètre d'amplitude constante A . Or nous avons deux inconnues dans l'équation 4.12 : ω et $r(\alpha)$. Il faut donc choisir une hypothèse initiale : on décide de partir de l'hypothèse établie sur MoS_2 , pour laquelle le bas du joint de grain tournant coïncide avec le centre de courbure des couches. On a alors $r(0^\circ) = 0$, d'où $I(0^\circ) = A(e\cos\omega)$ et donc :

$$A = \frac{I(0^\circ)}{e\cos\omega} \quad (4.14)$$

Pour $I(0^\circ)$, on ne considère pas le pic de couches perpendiculaires, on prend la valeur d'intensité dans le prolongement des couches qui tournent. L'épaisseur e considérée est a priori légèrement incertaine, puisqu'il existe une épaisseur de couches perpendiculaires ($\approx 5\%$ de l'épaisseur totale, d'après le calcul de l'aire intégrée (fig.4.18)), qui ne correspond pas aux couches qui tournent. On choisit $e = 120$ nm avec l'hypothèse qu'il existe une épaisseur ≈ 10 nm de couches perpendiculaires sous le joint de grain, c'est à dire $7,7\%$ de l'épaisseur totale.

Il reste maintenant à tester l'hypothèse sur plusieurs valeurs de ω . Sur la courbe 4.18, on observe qu'à grand angle, à partir de 60° , l'intensité reste constante. Cela signifie que la courbure devient constante et donc que nous nous situons dans le cas où $\alpha > \omega$ (fig.4.20b). Cela implique donc un angle $\omega < 60^\circ$. On choisit alors deux valeurs extrêmes pour tester l'hypothèse $r(0^\circ) = 0$, $\omega = 0^\circ$ et $\omega = 40^\circ$.

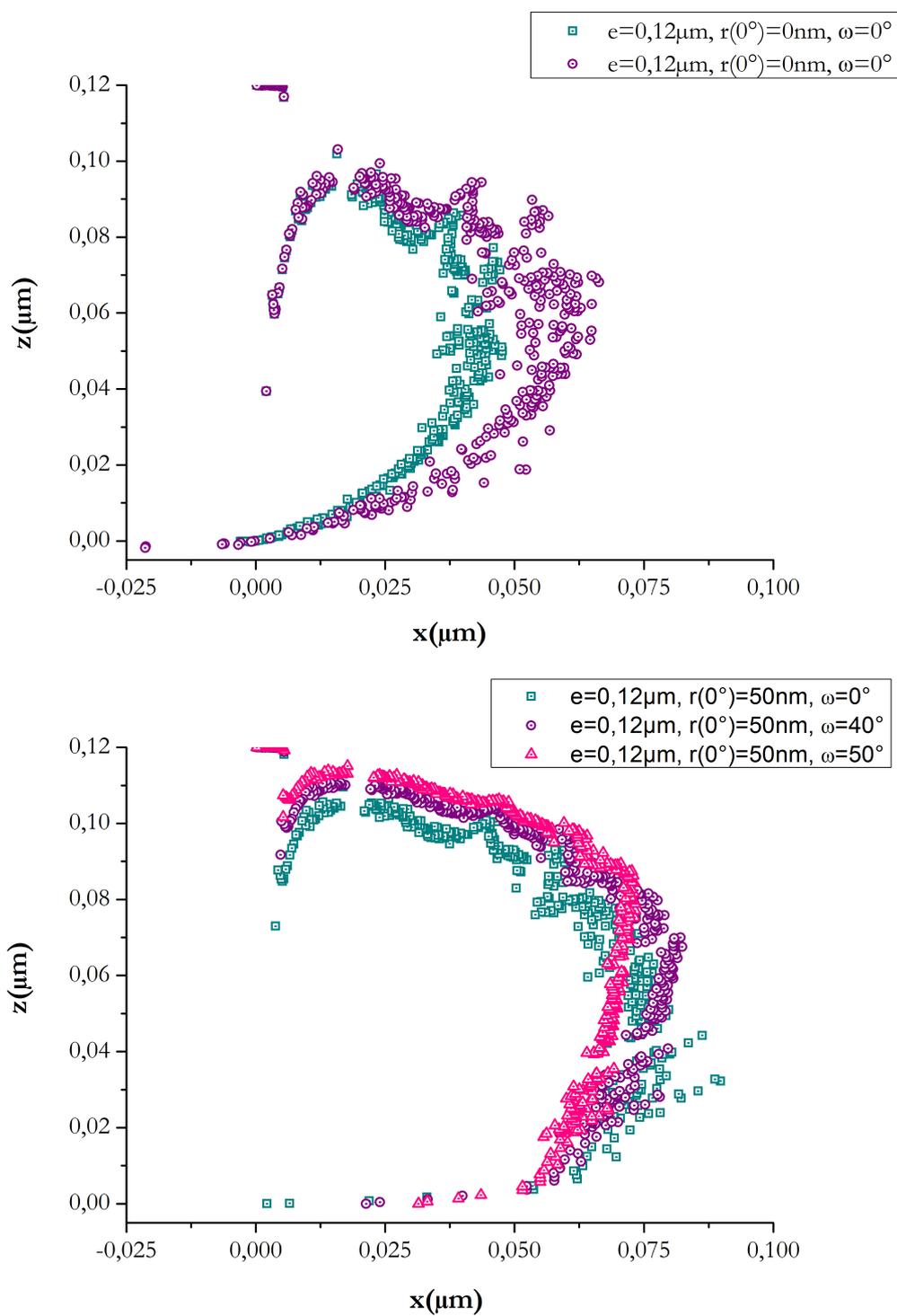


FIGURE 4.21 – Ajustement de la forme du joint de grain $r(\alpha)$ pour a) $r(0^\circ) = 0$ et $\omega = 0^\circ - 40^\circ$, b) $r(0^\circ) = 50 \text{ nm}$ et $\omega = 0^\circ - 40^\circ$.

Les résultats sont présentés fig.4.21. On a tracé $r(\alpha)$ en coordonnées polaires (x,z) , reproduisant ainsi la forme du joint de grain. On voit alors pour les deux angles que $r(0^\circ) < 0$; notre hypothèse de départ n'est donc pas la bonne. Nous montrons donc, d'ores et déjà, que l'hypothèse faite sur MoS_2 n'est pas la bonne et cela en raison du manque de données de diffraction à petits angles. Dans l'hypothèse d'un joint de grain tournant, le centre de courbure et le bas du joint de grain ne peuvent être confondus.

Après plusieurs tests essai/erreur, on trouve finalement comme valeur raisonnable $r(0^\circ) = 50$ nm. On voit en effet sur la fig.4.21b, que pour les différents ω testés ($0^\circ, 40^\circ, 50^\circ$), $r(0^\circ)$ reste cte à 50 nm. On se rend compte que le profil est à l'opposé des observations faites sur mica [Zappone 2008]. Sur mica, le joint de grain raccordait des couches perpendiculaires au substrat à des couches qui tournent (fig.4.20d), ici le joint de grain raccorde des couches parallèles aux substrats à des couches tournent. Pour le mica, le centre de courbure était expulsé dans le substrat (devenant virtuel), par rapport à la base du joint de grain pour permettre un raccord sans dislocation. Ici, c'est la même chose, sauf que le déplacement du centre de courbure est horizontal (fig.4.20c). Le raccord direct du joint de grain à 50 nm permet d'éviter la plus grande courbure, au niveau des couches proches du centre de courbure.

Il reste maintenant à déterminer la valeur de ω la plus probable. Pour trouver la configuration la plus favorable, on compare nos ajustements avec la formule du joint de grain qui permet d'éviter les dislocations. On fait l'hypothèse que le démarrage du joint de grain tournant est construit de manière à éviter la présence des dislocations ; Autrement dit, qu'il permet un raccord entre couches planes et couches qui tournent [Zappone 2011] : $x = \sqrt{(p^2 + 2pz)}$, p étant le décalage du joint de grain tournant par rapport au centre de courbure. Nous avons tracé le résultat de la comparaison figure 4.22. Les ajustements ne sont pas bons pour 0° et 50° . Le moins bon ajustement de $\omega = 0^\circ$ est en accord avec les expériences d'AFM qui suggèrent l'existence d'un mur de courbure entre hémicylindres voisins, donc d'une valeur $\omega \neq 0^\circ$. On voit que les ajustements marchent bien entre 20° et 40° , avec une zone de superposition un peu plus grande pour 20° ou 30° . Le modèle établi du joint de grain pour $\omega = 30^\circ$ est présenté figure 4.23. Il reste difficile de justifier un choix définitif. Nous pouvons procéder à des comparaisons pour essayer d'affiner ce choix, avec d'autres mesures, et en particulier avec de plus grandes épaisseurs.

4.3.6 Comparaison avec un film hybride nanoparticules d'or-8CB

Nous avons mené le même type d'expérience de diffraction sur des échantillons dopés avec des nanoparticules d'or du Lot 1 et du Lot 2. Les échantillons étudiés ont tous une couleur jaune-bleu et donc une épaisseur autour de 180 nm. Pour être sûr de voir l'impact des nanoparticules sur la structure des stries huileuses, nous avons choisi de fortement les concentrer en nanoparticules (0,65%). Nous présentons un résultat pour le cas du Lot 1.

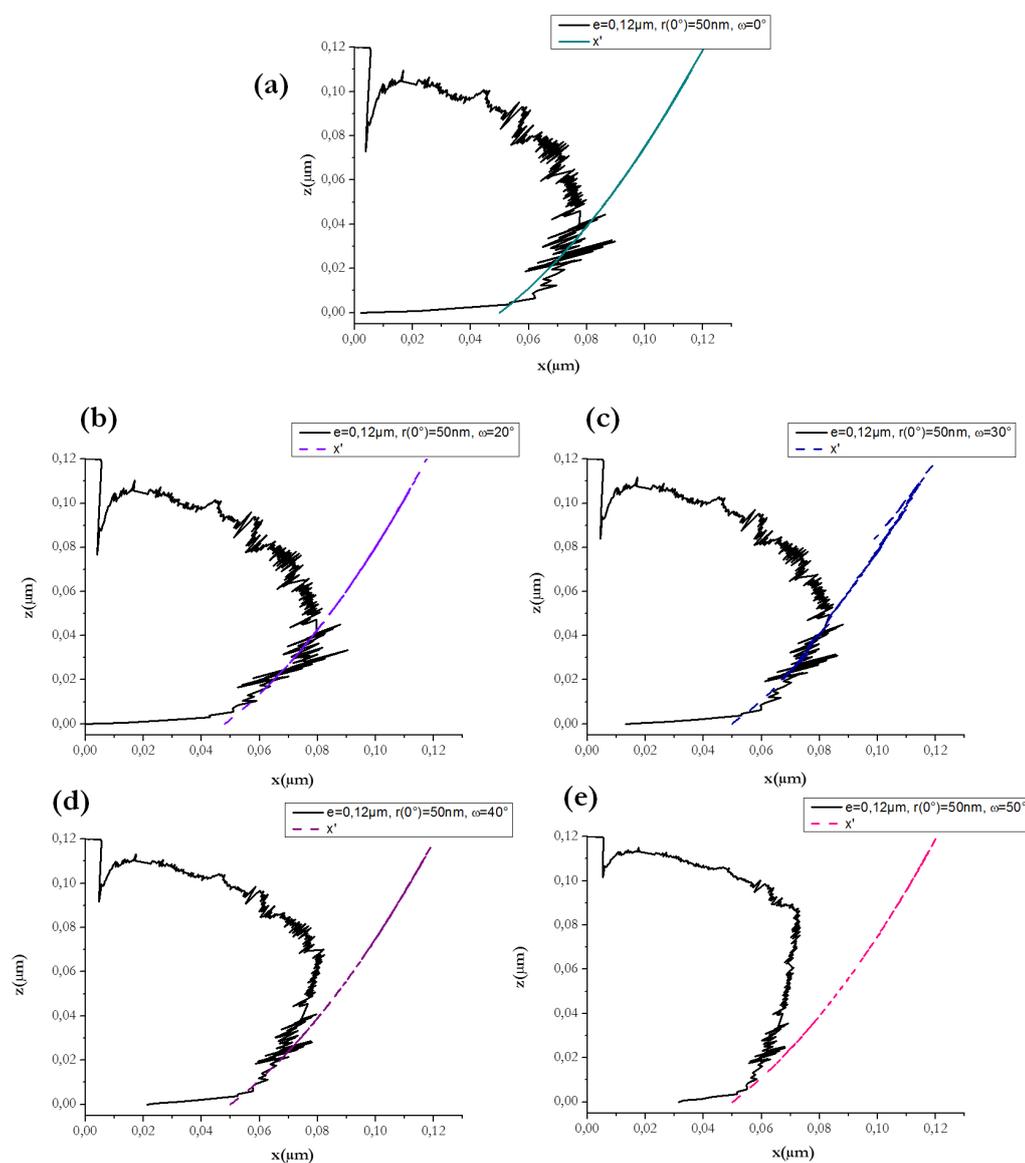


FIGURE 4.22 – Comparaison de la forme du joint de grain ajustée pour différents ω avec un joint de grain idéal qui évite toutes les dislocations.

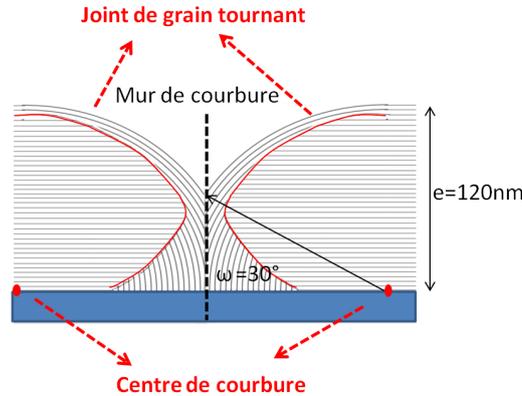


FIGURE 4.23 – Modèle du joint de grain tournant ajustée établi pour $\omega = 30^\circ$.

La procédure de traitement des données est similaire à celle utilisée pour l'échantillon de 8CB pur. Nous obtenons un cercle de diffraction en réflexion entre 10° et 170° (fig.4.24a). En transmission, les pics de diffraction révèlent de nouveau une compression des couches perpendiculaires, comme dans le cas du film de 8CB pur. Néanmoins, on observe figure 4.24b que le décalage ne s'étend que sur un pixel, il y a donc un léger relâchement par rapport au film de 8CB pur.

Nous avons tracé le cercle intégré en transmission figure 4.24c. L'intensité du pic est environ 7 fois supérieure à sa base, alors que le rapport n'était que de deux pour l'échantillon de 130 nm. La proportion de couche perpendiculaire a donc augmenté. Ces couches doivent être situées à la surface du substrat, donc sous le joint de grain et les couches qui tournent. On peut faire l'hypothèse que l'augmentation du pic de couches perpendiculaires est corrélée avec l'augmentation de l'épaisseur. Une hypothèse pour la variation de la contrainte des couches perpendiculaires, est que les couches se relâchent en s'éloignant du substrat, de telle sorte que la compression est en moyenne plus visible sur l'échantillon fin.

Grâce à la zone de raccordement entre les cercles de diffraction en transmission et en réflexion (fig.4.24a et c)), nous pouvons, par superposition, reconstruire le cercle de diffraction entre -10° et 80° (fig.4.25a). A partir de ce cercle reconstruit nous pouvons déterminer la proportion de couches perpendiculaires par rapport à la proportion de couches qui tournent. On trouve 14% de couches perpendiculaires. Cette proportion a triplé par rapport à l'échantillon de 130 nm. Cette proportion, pour une échantillon de 180 nm, pourrait correspondre à une épaisseur uniforme de 25 nm de couches perpendiculaires sur le substrat.

Nous proposons maintenant de superposer le cercle de l'échantillon de 8CB pur avec l'échantillon hybride (fig.4.25b) pour une comparaison directe. Pour ce faire, nous ajustons le niveau des courbes à grand angle (à 70° exactement) dans la partie plane. On voit que les deux courbes se superposent parfaitement de 85° jusqu'à environ 45° . La proportion de couches qui tournent reste donc invariante dans cette zone.

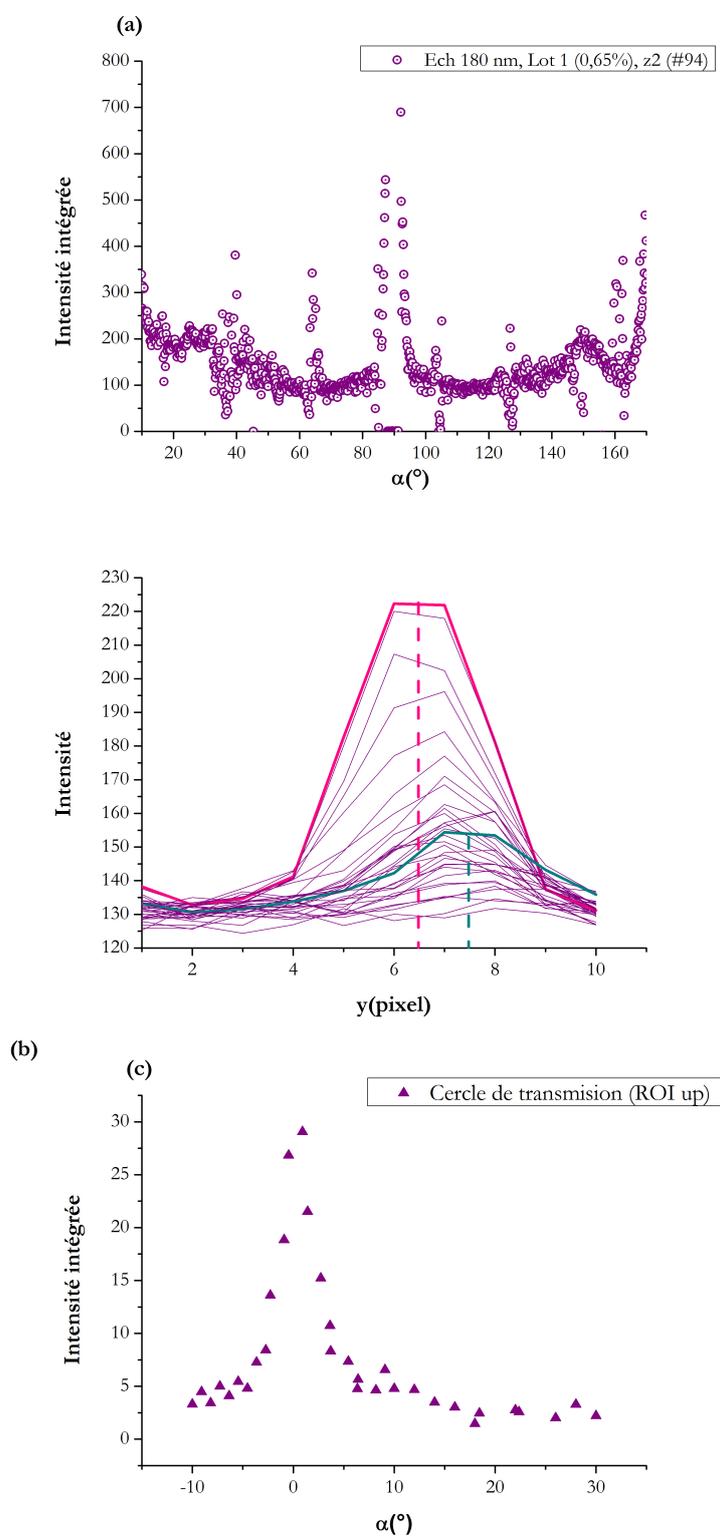


FIGURE 4.24 – Échantillon d'environ 180 nm d'épaisseur : a) Cercle de diffraction obtenu en réflexion après soustraction du bruit de fond ; b) Pic de diffraction entre -10° et 30° ; c) Cercle de diffraction en transmission après intégration des pics pour chaque angle α .

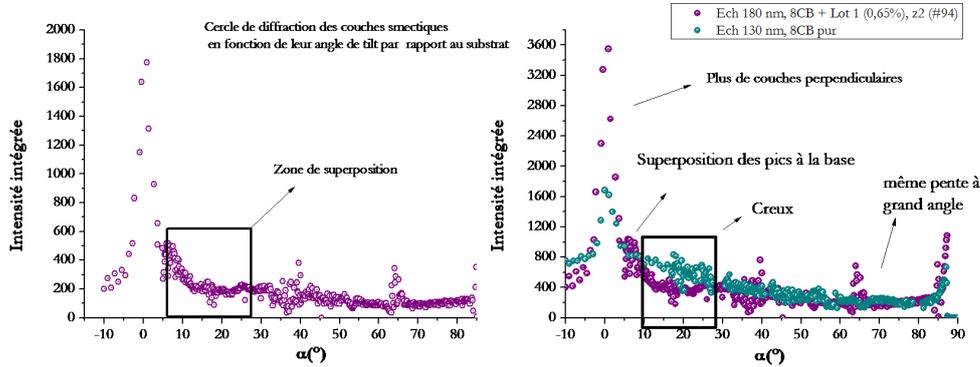


FIGURE 4.25 – a) Échantillon d'environ 180 nm d'épaisseur : Cercle de diffraction entre entre -10° et 80° , où l'angle 0° représente les couches perpendiculaires. On a encadré en violet la zone de raccordement entre les cercles obtenus en transmission et en réflexion. b) Superposition des cercles des échantillons de 130 nm et de 180 nm.

En revanche, on constate que l'évolution en α est plus plate pour l'échantillon hybride, par ailleurs plus épais. Ensuite, les deux pics perpendiculaires se superposent avec une intensité proportionnellement plus grande pour l'échantillon hybride.

Comme nous avons déterminé le modèle du joint de grain à partir de l'échantillon mince de 130 nm, on se demande si notre modèle peut reproduire l'évolution observée à plus grande épaisseur. Nous avons alors procédé à des simulations pour différentes épaisseurs e et différents ω à partir du joint de grain $r(\alpha)$ fixé pour l'échantillon de 130 nm. Nous avons comparé plusieurs situations avec un angle ω entre 20° et 40° , et deux épaisseurs différentes. Les résultats sont présentés fig.4.26.

Pour retrouver la pente observée à petit angle α , il est nécessaire de choisir $e \leq 140\text{nm}$. Par ailleurs, pour obtenir une courbe qui soit quasi-plate à partir de $\alpha = 50^\circ$, il faut $\omega \leq 40^\circ$. On se retrouve finalement avec deux possibilités, soit $e = 130\text{ nm}$, $\omega_0 = 30^\circ$, $\omega_1 = 40^\circ$ et $e = 140\text{ nm}$, $\omega_0 = 40^\circ$, $\omega_1 = 40^\circ$. Il n'est pas possible de choisir entre ces deux possibilités, car elles reproduisent bien le signal expérimental des couches qui tournent.

Ces résultats confirment tout d'abord, que le modèle avec le joint de grain défini sur la figure 4.22 est cohérent également pour les plus grandes épaisseurs. On aboutit un modèle présenté sur la figure 4.27a ajusté pour les deux épaisseurs 180 (fig. 4.27b) et 130nm figure 4.27c.

On retrouve la présence d'une sous-couche, en partie composée de couches parallèles et couches perpendiculaires, en accord avec la mise en évidence de couches perpendiculaires par RX, a priori en partie sous-estimée pour l'échantillon de 180 nm, étant donné la différence de surface mesurée entre mode « transmission » et mode « réflexion » (15% mesurée directement contre 32% dans la figure 4.27c). On

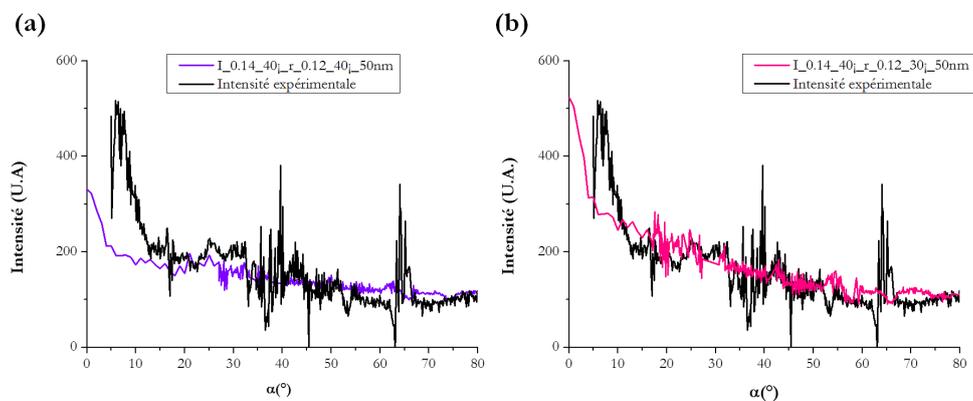


FIGURE 4.26 – Cercles de diffraction simulés pour $\omega = 40^\circ$, pour une épaisseur de 140 nm, à partir de la forme des joints de grain déterminés sur l'échantillon de 130 nm avec $r(0^\circ)=50$ nm) pour : a) $\omega = 40^\circ$ et b) $\omega = 30^\circ$.

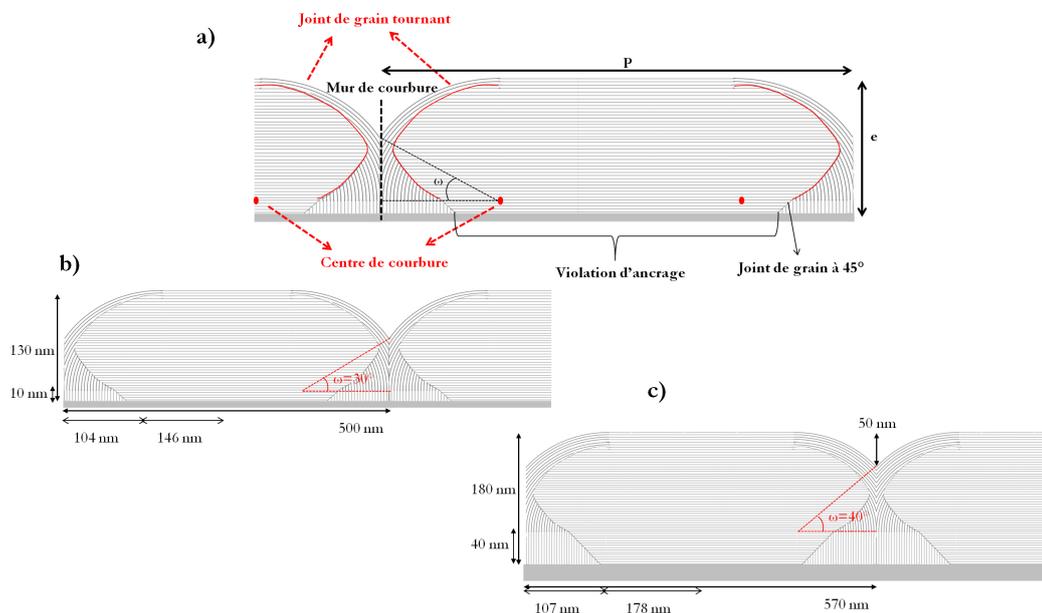


FIGURE 4.27 – a) Modèle de structure d'une strie huileuse adapté pour deux épaisseurs de film b) 130 nm ; c) 180 nm.

en déduit une profondeur entre deux cylindres de 50 nm, en accord avec les évolutions des profondeurs mesurées par AFM, qui peuvent augmenter de 10 à quelques dizaines de nanomètres suivant l'amplitude initiale de l'ensemble levier/pointe.

4.4 Conclusion

Deux résultats majeurs sont obtenus :

1. en présence de NPs, le fait que la structure des couches smectiques puisse être interprétée dans le cadre d'un modèle de smectiques purs, suggère que la modification moyenne des films smectiques par la présence de NPs (0,26% correspondant à 4/3 monocouche) est faible. Ceci est en accord, en particulier, avec une localisation des NPs dans les défauts topologiques, ce qui crée a priori, peu de distorsions nouvelles dans les cristaux liquides. Notons que le fait de s'appuyer sur une structure avec NPs pour valider le modèle des stries huileuses smectiques peut sembler problématique ; Néanmoins, d'une part, les résultats obtenus pour le film à 180 nm sont tout à fait cohérents avec ceux du film plus mince, de 130 nm, qui, lui, est pur. D'autre part, ils sont cohérents avec ceux obtenus pour un film de 230 nm, malheureusement imprésentables sans traitement supplémentaire, car déformés par un trop grand angle d'incidence. Ils sont cohérents avec des résultats préliminaires d'ellipsométrie, obtenus en collaboration avec Bruno Gallas de l'INSP, sur un film de 350 nm. Ils mettent en évidence la présence d'une sous-couche formée d'une association de couches perpendiculaires et couches parallèles d'environ 132nm (30% en épaisseur contre 22% pour l'échantillon de 180 nm (fig.4.27c) et moins de 10% pour celui de 130 nm (fig.4.27b)). Par ailleurs, ils mettent en évidence une grande proportion de couches planes, qu'on ne mesure pas directement en rayons X (46% de couches planes contre 75% sur l'échantillon de 180nm d'épaisseur et 87% sur l'échantillon de 130nm), mais qui montre une diminution de la proportion de couches planes quand l'épaisseur augmente, en accord avec la courbe obtenue par microscopie optique P(e) (figure 4.3) : les hémicylindres sont de moins en moins aplatis quand l'épaisseur augmente.
2. avec ces mesures sur PVA, deux nouveaux résultats apparaissent, par comparaison à ce qui était initialement proposé sur MoS_2 (figure 4.20) :

Joint de grain

On retrouve les tailles caractéristiques obtenues sur MoS_2 , de l'ordre de la centaine de nanomètres. En revanche, on met maintenant en évidence la structure au plus près du substrat, qui correspond au joint de grain sans dislocation, qui raccorde le même nombre de couches planes que celui de couches qui tournent jusqu'à une épaisseur de 45 nm (14 couches). Ensuite le joint de grain se referme. Dans sa deuxième moitié, il est finalement associé à 6 dislocations triples ou quadruples avec 5 couches qui tournent qui accommodent 18 couches planes au niveau du joint de grain.

Sous-couche

Nous mettons en évidence la présence d'une sous-couche au moins en partie composée de couches smectiques perpendiculaires. Ce que nos résultats suggèrent, en accord avec des résultats préliminaires d'ellipsométrie, c'est que l'épaisseur de cette sous-couche croît plus vite que l'épaisseur des couches qui tournent, en accord également avec le fait que l'AFM n'observe que de faibles variations dans les profondeurs des ondulations. C'est cette variation de la sous-couche qui entraîne la forme particulière de la courbe période/épaisseur des stries huileuses (fig. 4.3), avec la période qui varie d'une valeur 3,8 fois plus grande que l'épaisseur pour $e = 130$ nm à une valeur quasiment deux fois l'épaisseur (2,3) pour $e = 350$ nm. Cette sous-couche joue deux rôles à la fois :

- Pour une épaisseur donnée, elle permet de diminuer la profondeur des ondulations au niveau du plan de courbure. Le terme énergétique dominant est en effet la tension de surface à l'air qui a tendance à diminuer l'interface, et est responsable de la présence des zones plates, au détriment de l'ancrage sur le substrat ($\sigma = 3.10^{-2} Jm^{-2}$) [Lacaze 2005].



FIGURE 4.28 – Modèle de sous couche a) avec dislocation ; b) avec brisure d'ancrage

- Elle permet de couvrir en partie le substrat de couches perpendiculaires au niveau de la zone défavorable où les couches planes arrivent directement sur le substrat. On ne sait pas, a priori, si la couche est plutôt sous la forme présentée figure 4.28a ou b. La structure de la figure 4.28a nécessite un grand nombre de dislocations. Ce seront des dislocations multiples pour les films minces qui ont une petite épaisseur par rapport à la largeur de la zone défavorable (13 couches planes à accommoder à 73 couches perpendiculaires pour le film de 180nm, donc 13 dislocations d'ordre 6). Le calcul présenté au chapitre 3 montre qu'une portion de longueur 3nm pour une dislocation simple coûte $60kT = 2.410^{-19} J$ d'énergie de cœur à comparer à $1, 2.10^{-19} J$ pour une anisotropie typique de tension de surface sur $3 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$ (énergie d'ancrage considérée pour un ancrage fort à $10^{-3} Jm^{-2}$). Ceci montre que la formation de dislocations est particulièrement défavorable, et on s'attend à une structure du type de la figure 4.28b, avec soit aucune dislocation, soit peut-être une seule. Lorsque l'épaisseur et la période des stries augmentent, l'épaisseur de la sous-couche va croître rapidement pour permettre aux couches perpendiculaires d'occuper sur la zone centrale un espace proportionnellement de plus en plus grand par rapport aux couches planes (on passe sur la zone centrale de 5% de couches perpendiculaires pour l'échantillon d'épaisseur 130nm à 15% pour l'échantillon de 180nm d'épaisseur).

Ce raisonnement est confirmé par l'observation de l'évolution de la période P :

$$P = L + 2 * e_{sc} + 2R * \cos\omega \quad (4.15)$$

avec L la longueur où les couches planes sont directement absorbées sur le substrat, e_{sc} l'épaisseur de la sous-couche et R l'épaisseur de couches qui tournent. On obtient donc $P = L - 2R(1 - \cos\omega) + 2e$ et on sait que $P = 300 + 1,5e$, avec e l'épaisseur totale.

Si $L = 300$ nm à peu près constant, étant donné qu'on sait que $(1 - \cos\omega)$ augmente avec e du fait du coup élastique associé au plan de courbure [Zappone 2008], on en déduit que R doit augmenter plus doucement que suivant $\frac{e}{2}$ et donc e_{sc} augmente plus vite que $\frac{e}{2}$, en accord avec le besoin de recouvrir la zone centrale le plus possible de couches perpendiculaires, sans induire de dislocations (ou peu). La courbe $P(e)$ est donc en grande partie dirigée par l'évolution de cette sous-couche. On comprend donc, qu'elle va varier d'un substrat à l'autre, étant donné que, d'un substrat à l'autre, l'énergie d'ancrage (anisotropie de tension de surface sur le substrat) varie.

Pour une description complète, un calcul est prévu dans un futur proche, pour minimiser l'énergie totale, en incluant la tension de surface associée à la courbure, l'énergie de dislocations, du mur de courbure, l'énergie d'ancrage et la courbure élastique des couches, pour retrouver les courbes $P(e)$ et, en particulier, modéliser l'origine des différences observées d'un substrat à l'autre.

Contrôle et accordabilité des résonances de plasmon

Sommaire

5.1	Évolution de l'organisation des NPs	155
5.1.1	Influence de la concentration	156
5.1.2	Influence de la taille	161
5.2	Étude de l'environnement des nanoparticules par Diffusion Raman exaltée de surface	172
5.2.1	Diffusion Raman et diffusion Raman exaltée de surface	173
5.2.2	Diffusion Raman du 8CB pur	175
5.2.3	Diffusion Raman exaltée de surface des films hybrides : 8CB/Lot2177	
5.2.4	Comparaison des résultats	180
5.3	Résultats complémentaires	182
5.3.1	GISAXS des nanoparticules d'or	182
5.3.2	Structure du cristal liquide en présence de nanoparticules	186
5.3.3	Conclusion	189

Nous avons identifié au chapitre 3 une organisation linéaire des nanoparticules. En faisant varier la concentration, on peut choisir de privilégier les propriétés des nano-objets localisés dans les défauts, mais isolés les uns des autres, ou les propriétés collectives activables en jouant sur la polarisation de la lumière en raison de leur anisotropie. On se demande dans ce chapitre si la matrice de défauts est toujours capable de contraindre l'organisation des particules lorsqu'on continue d'augmenter la concentration, et comment l'organisation linéaire des nanoparticules et les propriétés optiques évoluent alors que les chaînes de particules sont « saturées ». On espère, par ailleurs, avancer dans la compréhension de la structure de la matrice en poursuivant cette étude.

5.1 Évolution de l'organisation des NPs

On commence par étudier l'influence de la concentration pour les particules du Lot 1. Il s'agira, dans un deuxième temps, de faire une comparaison avec les particules du Lot 2, que nous avons présentées comme plus polydisperses et de taille légèrement supérieure (4,2 nm au lieu de 3,8 nm) au chapitre 2.

5.1.1 Influence de la concentration

5.1.1.1 De la chaîne au « ruban »

On double la concentration en nanoparticules par rapport à l'expérience du chapitre précédent. La fraction volumique de nanoparticules dans le cristal liquide est maintenant de 0,26%. On s'attend à couvrir plus que la surface de l'échantillon en monocouche ($4/3$), mais c'est sans tenir compte de l'inhomogénéité induite par l'évaporation du solvant, en particulier avec le fait qu'en bord d'échantillon, la concentration est particulièrement élevée avec le phénomène « tâche de café ». On peut donc considérer la concentration comme inférieure à cette valeur absolue. Deux exemples extrêmes de mesures de micro-spectrophotométrie, sont présentés figures 5.1 a et b, toujours dans les polarisations parallèles et perpendiculaires aux stries huileuses.

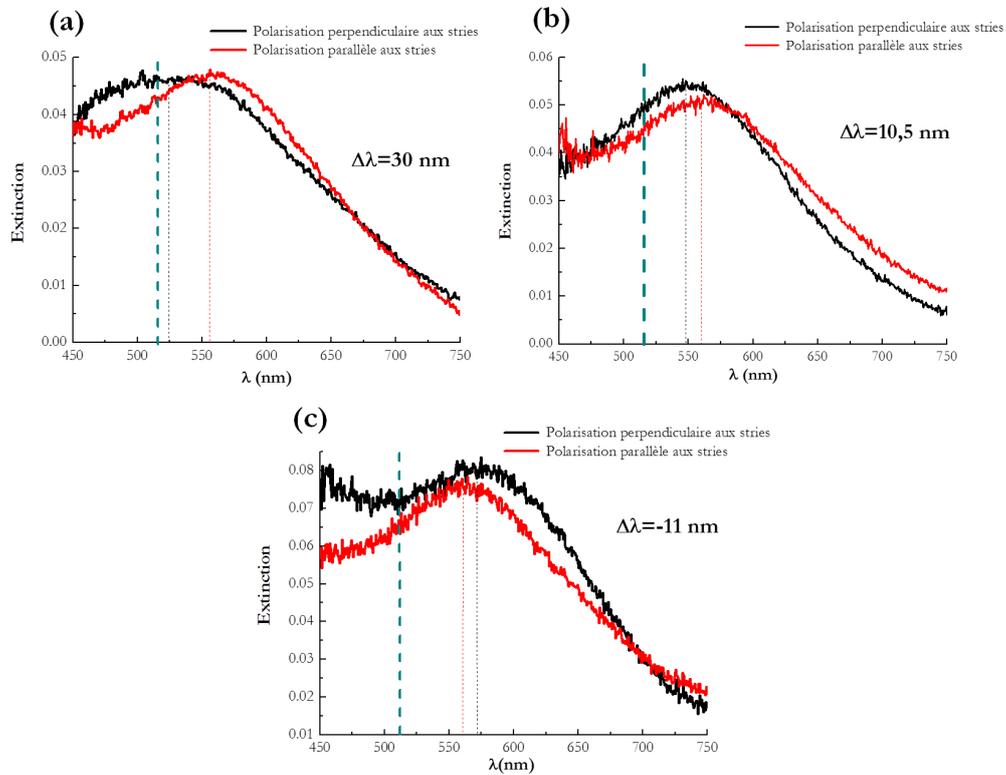


FIGURE 5.1 – Spectres d'extinction en polarisation perpendiculaire (en noir) et parallèle (en rouge) aux stries huileuses, la ligne pointillée épaisse marque la position de la résonance de plasmon des particules « isolées » en suspension dans le toluène. (a) et (b) représentent deux zones de densités différentes en NPs de l'échantillon dopé à 0,26%, (c) représente un exemple pour l'échantillon dopé à 0,65%.

Sur cet échantillon, quelque soit la zone, on observe un décalage vers les rouges,

pour les deux directions de polarisation. Perpendiculairement aux stries, un ajustement par une gaussienne donne un maximum à $\lambda = 525$ nm (a) et 547 nm (b), tandis que parallèlement on obtient $\lambda = 555$ nm(a) et 557,5 nm (b).¹ Le couplage dans les deux directions de polarisation implique le passage d'un réseau linéaire à un réseau bidimensionnel : il y a du couplage perpendiculairement aux chaînes.

Le couplage observé est anisotrope, la longueur d'onde de résonance plasmon restant différente pour les deux polarisations. $\Delta\lambda_{\parallel-\perp}$ varie selon les zones de l'échantillon ($\Delta\lambda_{\parallel-\perp} = 30$ nm (a) et 10,5 nm (b)), témoignant à nouveau de l'inhomogénéité en concentration. On associe l'augmentation du décalage de λ_{perp} à l'augmentation de la densité locale en particules. Contrairement au régime dit « chaîne », l'anisotropie diminue avec la densité qui augmente. On remarque la ressemblance des spectres de la figure 5.1 avec le spectre de la figure 3.5d, présentée au chapitre 3. Dans ce dernier cas, on se situait dans un régime d'organisation dominée par les chaînes avec un début de couplage perpendiculaire, dont la présence permettait d'expliquer en partie la largeur du spectre en polarisation perpendiculaire aux stries huileuses. Cette fois, les spectres de la figure 5.1a correspondent à un régime où l'organisation bidimensionnelle commence à dominer les chaînes de particules uniques. Dans les zones plus denses, la figure 5.1b montre que le décalage de la résonance augmente et que la largeur du spectre diminue. L'anisotropie toujours présente nous indique que le couplage reste, a priori, supérieur parallèlement aux stries.

Cette transformation d'un réseau 1D à un réseau 2D (au moins)² conforte l'hypothèse d'une première étape de piégeage dans un cœur de défaut de taille inférieure ou de l'ordre de grandeur du diamètre de la particule. Dans une seconde étape les particules sont piégées en dehors de ce cœur, ou dans d'autres cœurs de défauts. La question se pose du mécanisme de cette deuxième étape :

- une fois un site préférentiel comblé, d'autres servent-ils de piège ?
- est-ce que différents sites de piégeage sont suffisamment proches pour que les alignements en leur sein interagissent entre eux ?
- ou les nanoparticules viennent-elles simplement s'agréger autour du site préférentiel guidées par le gradient de distorsion du directeur ? On s'attend, dans ce cas, à une structure du type de celle schématisée sur la figure 5.2, hexagonale (ou hexagonale distordue, comme on le verra par la suite) avec une direction dense le long des stries.

On cherche à le comprendre en continuant d'augmenter la concentration en NPs. La fraction volumique est maintenant de 0,65%. Les spectres sont présentés fig.5.1c. On observe à nouveau un décalage vers les rouges dans les deux directions de polarisation. Perpendiculairement aux stries huileuses, la position du maximum de la résonance continue de se décaler, $\lambda_{max} = 571$ nm. Pour ce spectre, elle atteint même une valeur supérieure au cas dense de la monocouche de nanoparticules sur polymère frotté. Parallèlement, la position du maximum se décale peu, $\lambda_{max} = 562,5$ nm. Il semble que l'on atteigne le maximum du décalage possible dans cette polarisation.

1. Tous les résultats présentés par la suite sont obtenus par le même type d'ajustement.
2. Nous ne connaissons pas la LSPR dans la direction perpendiculaire au plan du substrat.



FIGURE 5.2 – Schéma d'un réseau hexagonal distordu = réseau rectangulaire centré. La direction parallèle aux stries est représentée dans le sens vertical.

On a atteint un troisième régime dit de « couplage d'anisotropie négative » comme $\Delta\lambda_{\parallel-\perp} < 0$.

En augmentant la concentration, on s'attendait à voir diminuer l'anisotropie jusqu'à ce que, pour une taille donnée, le « ruban dense » soit assimilé à une monocouche avec des résonances identiques dans les deux directions de polarisation. Or, ce n'est pas ce qui est observé.

5.1.1.2 Comparaison entre les différents régimes

On récapitule les caractéristiques des échantillons dans le tableau 5.1. Malgré la variabilité à l'échelle locale, les dopages différents pour les trois échantillons peuvent être associés à trois régimes moyens d'organisation : chaînes, couplage d'anisotropie positive et couplage d'anisotropie négative.

%volumique	$\langle \lambda_{\perp}^{LSPR} \rangle$ (nm)	$\langle \lambda_{\parallel}^{LSPR} \rangle$ (nm)	$\langle \Delta\lambda^{LSPR} \rangle$ (nm)
0,13%	$510,6 \pm 5$	$548,8 \pm 6,3$	$38,1 \pm 7,6$
0,26%	$543,8 \pm 9,5$	$556,9 \pm 9$	$16,9 \pm 6,7$
0,65%	$563,2 \pm 10$	$560,9 \pm 1,9$	$-6,7 \pm 3,8$
Monocouche	$566,9 \pm 2,2$	id.	

TABLE 5.1 – Propriétés moyennes de la LSPR des échantillons caractéristiques des trois régimes type chaînes, couplage d'anisotropie positive et couplage d'anisotropie négative. Les moyennes établies à partir de l'ensemble des spectres d'extinction obtenus pour chaque échantillon : la position du maximum de la résonance est déterminée en ajustant les spectres avec une gaussienne. L'anisotropie moyenne est calculée à partir des différences $\Delta\lambda_{\parallel-\perp}$, mesurées pour chaque zone différente de l'échantillon.

Le maximum de la LSPR se décale vers les grandes longueurs d'ondes quand la concentration augmente dans les deux directions de polarisation. Les variations de la LSPR sont beaucoup plus marquées perpendiculairement aux stries que parallèlement. Le fort amortissement de la résonance de plasmon rend presque impossible

la détection de la résonance de plasmon par micro-spectrophotométrie, pour des concentrations inférieures à 0,13%. Il est donc difficile d'observer le passage des particules isolées aux chaînes.

Parallèlement aux stries huileuses, on atteint une valeur seuil ($\lambda_{moy} \approx 561$ nm et $\lambda_{max} \approx 563$ nm) qui est dépassée dans la polarisation perpendiculaire ($\lambda_{moy} \approx 563$ nm et $\lambda_{max} \approx 571$ nm). Dans l'hypothèse où le ruban nucléé une fois le cœur du défaut rempli, et donc, une fois la chaîne saturée (« infinie ») le long des stries, l'anisotropie ne peut pas être imputée à des rubans plus larges que longs. Cela montre alors que les nanoparticules sont plus proches dans la direction perpendiculaire aux stries huileuses, que dans la direction parallèle.

Notons qu'il est possible, en particulier à forte concentration³, qu'une formation tridimensionnelle soit formée, alors qu'on n'analyse pas le couplage dans la direction perpendiculaire au substrat. Dans de récentes expériences de GISAXS, nous avons pu observer que l'organisation de ces NPs du Lot 1 peut être tridimensionnelle de façon variable suivant la zone, pour un échantillon de type couplage d'anisotropie négative, c'est-à-dire échantillon concentré. Nous ne pouvons pas affirmer que cela n'aura pas d'influence sur les résonances de plasmon mesurées dans le plan de l'échantillon, pour les échantillons les plus concentrés. Néanmoins, s'il y a une influence, elle doit être petite puisque nous avons vu que la concentration équivaut à une épaisseur de seulement 3 NPs.

On remarque que les valeurs de longueur d'onde de résonance deviennent proches des valeurs mesurées pour la monocouche de nanoparticules sur polymère frotté ($\lambda_{LSPR} \approx 567$ nm, chapitre 2). Néanmoins, quand la polarisation est parallèle aux stries, elles sont légèrement inférieures et, pour la polarisation perpendiculaire, supérieures dans le cas des valeurs extrêmes. Or on a vu (chapitre 2) que la monocouche peut être considérée comme un réseau infini dans les deux directions :

- si on fait l'hypothèse que, parallèlement aux stries, la taille de l'auto-assemblage peut être considérée comme quasi-infinie, ce résultat suggère que parallèlement aux stries, on s'attend à trouver une distance supérieure à la distance entre NPs dans la monocouche et perpendiculairement aux stries une distance inférieure, comme $\lambda_{\parallel} < \lambda_{mono} < \lambda_{\perp}$. Remarquons que, dans le cadre du modèle associé, rectangulaire centré et non pas hexagonal, d'arrangement des nanoparticules, la distance perpendiculairement aux stries huileuses fait référence à la distance « bord à bord » à environ 30° de la direction perpendiculaire aux stries.

Par ailleurs, à la concentration maximale correspondant à $\lambda_{\perp} = 571$ nm, il est possible qu'on ait un ruban plutôt qu'un réseau 2D infini, ce qui correspondrait à une distance entre particules d'autant plus petite perpendiculairement aux stries (on rappelle que le décalage de la résonance de plasmon dépend de la distance entre particules aussi bien que du nombre de particules couplées).

- une autre hypothèse est que, parallèlement aux stries, l'auto assemblage peut

3. Pour une fraction volumique de 0,65%, on pourrait couvrir l'équivalence de trois fois la surface de l'échantillon.

ne pas être considéré comme infini et que l'organisation est plus large perpendiculairement aux stries.

Avec Yves Borensztein, nous avons calculé la réponse optique pour un réseau de particules rectangulaire centré infini. On trouve, dans la direction parallèle aux stries, pour $\lambda = 563$ nm, $S = 0,76$ nm, et pour la distance bord à bord à $31,8^\circ$ de la direction perpendiculaire aux stries, pour $\lambda = 571$, $S = 0,53$ nm. On remarque que, parallèlement aux stries, la distance bord à bord entre NPs n'augmente que très légèrement de la chaîne ($S = 0,67$ nm) au réseau rectangulaire centré ($S = 0,76$ nm). Si le réseau n'est pas infini, cette variation devrait être encore plus petite.

Comment, alors, expliquer l'éventualité d'une diminution de la distance interparticulaire perpendiculairement à la direction des défauts? Nous pouvons affiner les interrogations posées à la fin de la section 5.1.1.1 en proposant plusieurs hypothèses en lien avec la structure mise en évidence au chapitre 4 :

1. il existe un site par strie huileuse qui piège préférentiellement les particules. Il doit créer des déformations à grande distance pour attirer majoritairement les particules. Les nanoparticules sont dirigées vers la zone la plus déformée du défaut. Comme les particules piégées forment d'abord une chaîne, cette zone doit correspondre à une dislocation. Au fur et à mesure que la concentration en NPs augmente, les rubans grandissent autour de la chaîne de nanoparticules logées au cœur du défaut qu'elles remplacent. Le fait de trouver une distance entre nanoparticules plus grande, parallèlement aux défauts, que perpendiculairement, suggère que la distance entre nanoparticules le long du défaut, lors de la croissance du ruban, est imposée par la chaîne initiatrice. Cette dislocation pourrait se trouver dans un mur de courbure [Williams 1975]. Le fait que la distance perpendiculairement soit inférieure, suggère une attraction imposée par la matrice cristal liquide, éventuellement liée au désordre induit par les NPs à l'extérieur de la dislocation, dont on veut minimiser le volume. Dans cette hypothèse, on comprend mal pourquoi, lorsque les rubans deviennent très larges, la distance entre NPs reste déterminée, parallèlement aux défauts, par la chaîne initiale.
2. il existe un ensemble de dislocations, proches les unes des autres, imposant la distance entre NPs perpendiculairement aux défauts. La distance entre particules, parallèlement aux dislocations, est alors la même au sein de toutes les dislocations. Cela suggère que les nanoparticules sont de taille égale ou supérieure au cœur des dislocations. On peut encore envisager deux hypothèses dans ces conditions :
 - les chaînes nucléent au sein des différentes dislocations qui constituent des pièges d'énergie équivalente. Il est donc possible, que, très rapidement on observe une interaction latérale entre chaînes parallèles, d'où la difficulté d'observer des chaînes de particules isolées.
 - il existe au sein de l'ensemble de dislocations, au moins, un site plus favorable : les particules commencent par être piégées au cœur de ce site, avant

de remplir les autres dislocations, selon le processus décrit juste avant. Ainsi, nous avons bien une chaîne initiale, puis, petit à petit, des interactions entre chaînes apparaissent avec l'augmentation de la concentration.

3. il peut également s'agir d'un mélange des deux premières hypothèses : plusieurs sites peuvent être des pièges pour les nanoparticules. Ainsi, on peut imaginer un premier piège par une dislocation située en bas du mur de courbure. Puis une fois ce défaut rempli, une deuxième zone de dislocations identiques devient zone de piégeage.

Nous avons montré au chapitre 4, qu'a priori, il peut exister trois zones de dislocation dans notre modèle :

- nous avons montré, que dans le joint de grain tournant des dislocations doivent exister en haut du joint de grain.
- le mur de courbure, entre les stries, pourrait être le siège d'une dislocation (ou plusieurs mais dans la direction verticale).
- dans la sous couche, le long du joint de grain qui raccorde les couches à 45° , on n'attend guère plus qu'une seule dislocation, au maximum.

Nous avons besoin de poursuivre cette étude avec d'autres particules, pour confirmer les premières observations, et améliorer notre compréhension de l'organisation des NPs.

5.1.2 Influence de la taille

Nous étudions maintenant comment varie l'auto-organisation au sein du cristal liquide, pour d'autres types de nanoparticules, plus grosses et plus polydispersées. Pour cela, on s'intéresse aux nanoparticules du Lot 2. Nous avons vu au chapitre 2, qu'elles s'organisent moins bien en monocouche que celles du Lot 1, en raison de leur polydispersité un peu plus grande. On procède à la fabrication du même type d'échantillon que ceux élaborés avec les particules du Lot 1, afin d'en mesurer l'extinction. On présente, figure 5.3, les résultats caractéristiques obtenus pour deux types de dopage à 0,26% et 0,52%.

5.1.2.1 Spectres d'extinction caractéristiques du Lot 2

Les spectres (a) et (b) sont obtenus sur deux zones différentes de l'échantillon dopé à 0,26%. Ils montrent, comme dans le cas de l'étude du Lot 1, que la densité locale peut varier. Ainsi, perpendiculairement aux stries, on passe d'un maximum de la LSPR à 514 nm (graphique (a)) à un maximum à 551 nm (graphique (b)). Parallèlement aux stries huileuses, la position du maximum passe de 546 nm (a) à 556 nm (b) et donc, l'anisotropie $\Delta\lambda_{\parallel-\perp}$ diminue entre les deux zones de 31 nm à 5 nm. On passe d'une organisation linéaire des nanoparticules à une organisation bidimensionnelle sur le même échantillon. Le régime de chaînes de nanoparticules est difficile à mesurer ; très rapidement, on passe à un mélange de chaînes isolées

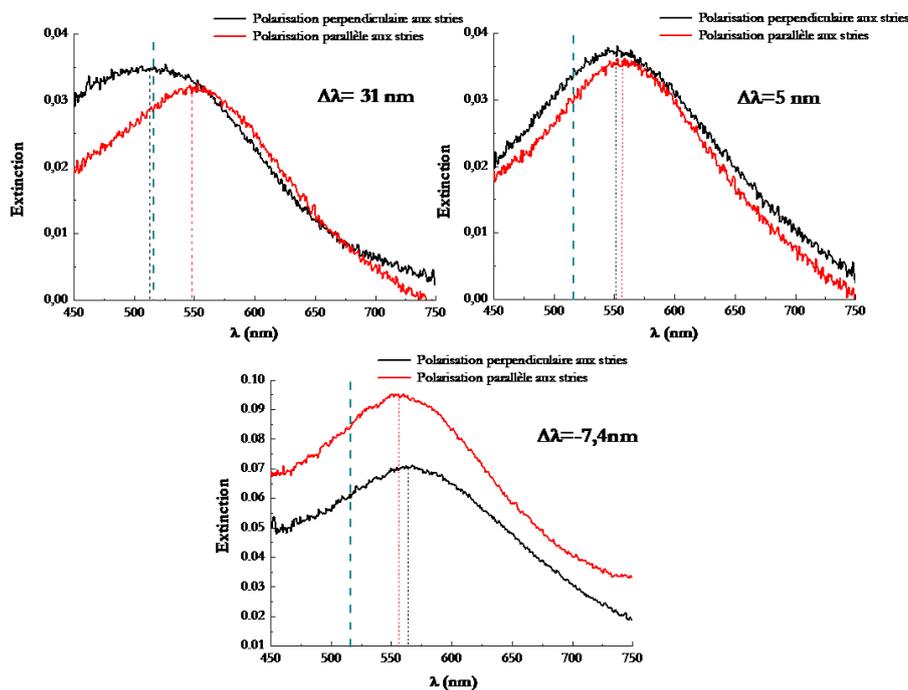


FIGURE 5.3 – Lot 2 : Spectres d’extinction en polarisation perpendiculaire (en noir) et parallèle (en rouge) aux stries huileuses et la ligne pointillée épaisse marque la position de la résonance de plasmon des particules « isolées » en suspension dans le toluène. (a) et (b) représentent deux zones de densités différentes en NPs de l’échantillon dopé à 0,26%, (c) est un exemple pour l’échantillon dopé à 0,52%.

	$\langle \lambda_{\perp}^{LSPR} \rangle$ (nm)	$\langle \lambda_{\parallel}^{LSPR} \rangle$ (nm)	$\langle \Delta \lambda^{LSPR} \rangle$ (nm)
0,26%	$538,7 \pm 14,6$	$552,1 \pm 4,1$	$13,4 \pm 14$
0,52% (1)	$564,5 \pm 12,6$	$552,8 \pm 3$	$-12,1 \pm 6,7$
0,52% (2)	$564,9 \pm 7$	$553 \pm 2,8$	-12 ± 7
Monocouche	$553,2 \pm 4,1$	id.	

TABLE 5.2 – Propriétés moyennes de la LSPR des échantillons hybrides 8CB/ NPs du Lot 2 pour un dopage de 0,26% et 0,52% caractéristiques des deux régimes type « anisotropie positive » et « anisotropie négative ».

et de couplage bidimensionnel, comme l'illustre la largeur du spectre d'extinction perpendiculairement aux stries huileuses (figure 5.3a).

De nouveau, l'anisotropie devient négative quand on augmente la concentration (fig.5.3 c). Parallèlement aux stries huileuses, la position du maximum ne se décale plus ($\lambda \approx 552$ nm), alors que perpendiculairement, elle atteint 560 nm.

Comme dans l'étude du Lot 1, les trois régimes, chaînes, couplage d'anisotropie positive et couplage d'anisotropie négative sont identifiés. Nous résumons les caractéristiques moyennes des échantillons pour les deux concentrations étudiées dans le tableau 5.2.

Au niveau des caractéristiques moyennes des échantillons, on retrouve les deux régimes : couplage d'anisotropie positive ($\Delta \lambda > 0$) et couplage d'anisotropie négative ($\Delta \lambda < 0$). Ce résultat est en accord avec les observations faites pour les particules du Lot 1 : régime de couplage anisotrope positif pour un dopage de 0,26% et de couplage anisotrope négatif pour une dopage de 0,65%. On remarque que parallèlement aux stries, la position moyenne ne varie pas (ou très peu) et atteint la valeur mesurée pour la monocouche sur polymère frotté. Perpendiculairement, cette valeur est largement dépassée. Les résultats ne sont donc pas en tout points identiques pour les deux lots. Parallèlement aux stries, on voit dans le tableau 5.2 que les valeurs moyennes et maximales de la résonance de plasmon sont semblables pour tous les échantillons : $\lambda_{moy} = 553$ nm, $\lambda_{max} = 556$ nm.

On a calculé avec Olivier Merchiers, dans la théorie de Mie généralisée, la distance entre NPs, pour une chaîne infinie correspondant à $\lambda_{moy} = 551$ nm. On trouve $S = 0,98$ nm (0,92 nm dans l'approximation dipolaire). On peut calculer dans l'approximation dipolaire l'influence de l'augmentation du couplage perpendiculaire : pour une distance fixée, (on a choisi une distance de 1 nm bord à bord), on compare : une chaîne infinie ($\lambda = 544$ nm), un réseau hexagonal infini ($\lambda = 556$ nm), un réseau rectangulaire centré infini ($\lambda = 564$ nm) (parallèlement aux stries, on considère une distance entre particules de 5,2 nm et perpendiculairement une distance entre chaînes de 4 nm). On trouve un décalage vers le rouge toujours plus grand. Le fait qu'on n'observe pas ce phénomène expérimentalement peut s'expliquer de deux façons :

- soit la distance bord à bord entre NPs, le long des stries, augmente à partir

de 0,9 nm dans le processus de couplage bidimensionnel.

- soit on n’observe pas vraiment le cas des chaînes individuelles. Autrement dit, quand on mesure un signal plasmon, on a déjà un couplage perpendiculaire, même à petite concentration. Cela suppose alors qu’on est dans une configuration « rubans fins », où la distance perpendiculaire entre NPs est suffisamment petite pour influencer sur la réponse plasmon parallèlement aux stries. De cette manière, quand la concentration augmente ensuite, parallèlement aux stries, la longueur d’onde ne varie plus.

On peut remarquer ici qu’une évolution vers les rouges a bien lieu dans le cas du Lot 1. Cependant, cette évolution n’apparaît pas suffisante pour garder une distance constante, étant donné que la distance bord à bord varie un peu de 0,67 nm à 0,76 nm dans l’hypothèse de réseaux infinis.

5.1.2.2 Comparaison entre les deux Lots

Pour mieux comprendre les différences et les interpréter, nous avons tracé figure 5.4, les largeurs à mi-hauteur (FWMH) en énergie des spectres d’extinction en fonction de l’énergie du maximum de la LSPR. Les résultats reportés sont issus des ajustements par des gaussiennes des spectres d’extinction expérimentaux pour chacun des lots, à chacune des concentrations étudiées, dans les deux directions de polarisation parallèlement et perpendiculairement aux stries huileuses.

On peut faire ressortir de ces graphiques des caractéristiques intéressantes : on profite de l’inhomogénéité locale sur un échantillon donné, pour faire observer l’effet continu de la variation de la concentration locale en nanoparticules, avec des groupes de données qui correspondent aux trois types de concentration moyenne déposée sur les substrats.

	Polarisation perpendiculaire $\Delta\lambda_{\perp-isolée}^{max}$ (eV)	Polarisation parallèle $\Delta\lambda_{\parallel-isolée}^{max}$ (eV)
Lot 1	2,17 – 2,42 = –0,25	2,22 – 2,42 = –0,22
Lot 2	2,15 – 2,4 = –0,25	2,175 – 2,4 = –0,175
Variations extrêmes de la largeur à mi-hauteur		
	FWMH perpendiculaire (eV)	FWMH parallèle (eV)
Lot 1	1,25 – 0,65 = 0,6	0,85 – 0,45 = 0,4
Lot 2	1 – 0,45 = 0,55	0,75 – 0,5 = 0,25

TABLE 5.3 – Comparaison des énergies de résonance pour les deux lots de nanoparticules dans les polarisations perpendiculaire et parallèle aux stries huileuses.

En prenant comme référence l’énergie de la particule isolée dans le toluène, on se rend compte, que, pour le plus grand décalage de la résonance mesuré perpendiculairement aux stries, on a une même variation en énergie pour les deux lots, ce qui n’est pas vrai parallèlement. Du point de vue des variations des largeurs à mi-hauteur, on observe qu’elles varient de manière plus importante perpendiculai-

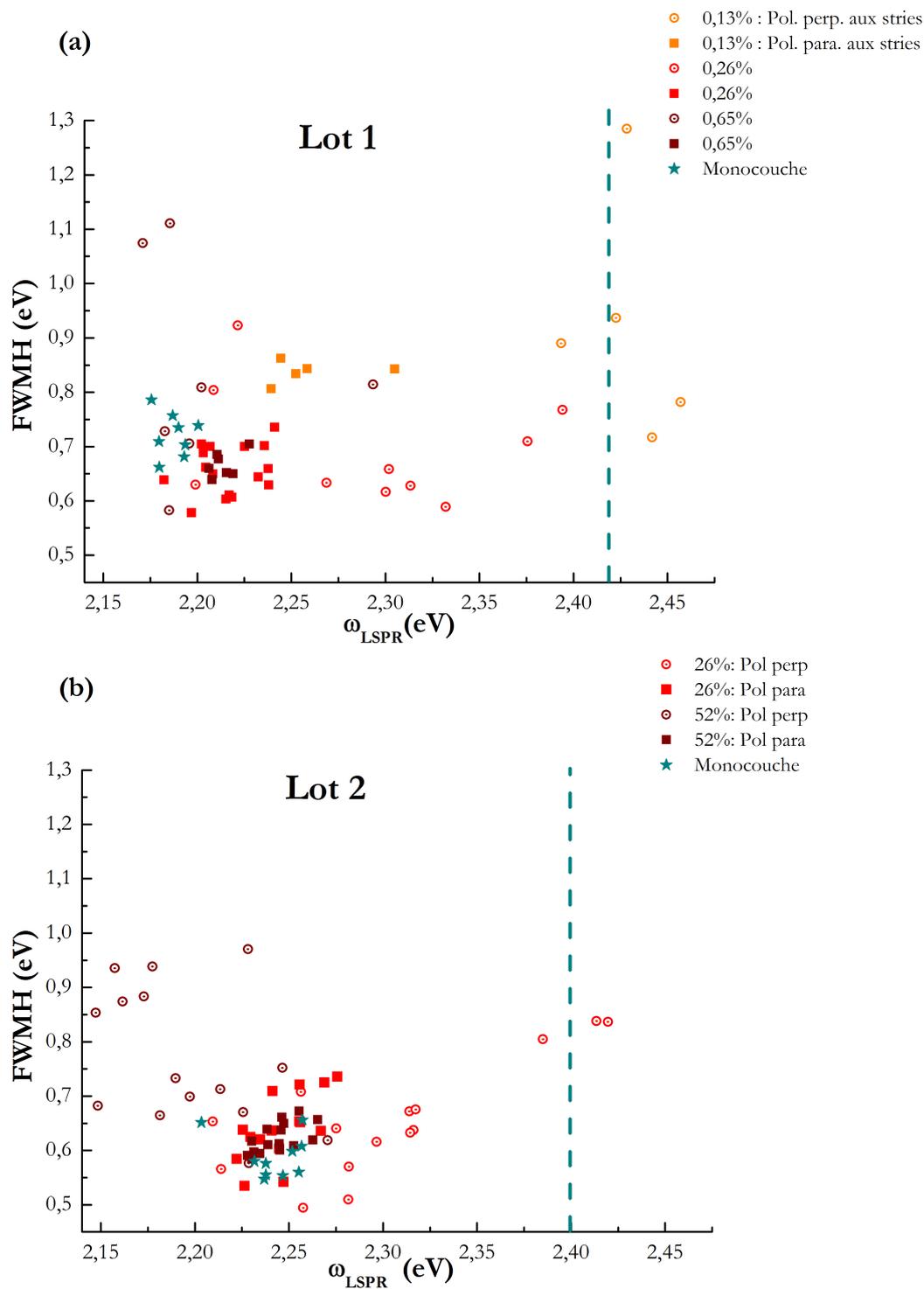


FIGURE 5.4 – Évolution de la LSPR en fonction de la concentration en NPs pour les polarisations parallèle et perpendiculaire aux stries. a) pour le Lot 1, b) pour le Lot 2.

rement aux stries que parallèlement : cela est dû à une saturation plus rapide du couplage parallèlement aux stries. Même à grande concentration, il y a encore une variation dans les auto-organisations sur une zone donnée (fig.5.4), indiquant une homogénéité imparfaite. Voyons plus en détails ce que nous apprend la figure 5.4.

Pour le Lot 2, il apparaît clairement fig.5.4b que le maximum de la LSPR parallèlement aux stries varie peu, tandis que les variations sont importantes perpendiculairement aux stries. À grande concentration perpendiculairement aux stries, la distance bord à bord entre NPs serait plus petite que parallèlement dans l'hypothèse du réseau bidimensionnel infini. Nous avons déjà observé ce phénomène dans le cas du Lot 1, mais l'effet est plus marqué dans le cas du Lot 2, comme on le visualise sur la figure fig.5.4.

5.1.2.3 Parallèlement aux stries huileuses

Si l'on compare les deux lots, on observe que $\lambda_{\parallel}^{Lot2} < \lambda_{\parallel}^{Lot1}$. Or les particules du Lot 2 sont en moyenne de diamètre supérieur. Si on ignore tout phénomène de désordre, on attend donc un couplage électromagnétique entre les NPs plus important, associé à un décalage vers les rouges (énergies plus basses) plus marqué comme on le voit sur la fig. 5.5. Nous y avons tracé l'évolution de la LSPR en fonction de la distance bord à bord entre particules pour chacun des deux lots (comme précédemment il s'agit d'un calcul dipolaire en utilisant la fonction diélectrique déterminée pour chacun des lots).

On voit bien qu'à distance équivalente la courbe du Lot 2 est décalée vers les grandes longueurs d'onde, à l'inverse de ce que nous observons parallèlement aux stries. On peut considérer, tout d'abord, que ce résultat peut être lié à un effet de désordre en raison de la polydispersité en taille du Lot 2 (18% contre 13% pour le Lot 1). En collaboration avec Yves Borensztein, on a calculé dans un modèle dipolaire, la réponse optique d'une chaîne infinie associée à une alternance de nanoparticules de diamètre $R_1 = 2,1$ nm et $R_2 = 1,7$ nm ($R_1 - 18\%$) séparées par une distance de 0,7 nm. Et également une alternance de nanoparticules de diamètre 2,1 nm et 2,5 nm (+18%) séparées par une distance de 0,7 nm. On trouve une différence avec une chaîne composée de nanoparticules identiques de diamètre 2,1 nm séparées par une distance 0,7 nm ($\Delta\lambda \approx \pm 3$ nm dans les deux cas). Comme il s'agirait, en réalité, d'un mélange de ces deux effets extrêmes, on pourra considérer que la différence réelle $\Delta\lambda$ sera négligeable. On peut donc en conclure que la différence entre $\lambda_{\parallel}^{Lot1}$ et $\lambda_{\parallel}^{Lot2}$ n'est pas liée à la polydispersité en taille du Lot 2. Elle vient donc bien d'une distance bord à bord entre nanoparticules du Lot 2 en moyenne supérieure à celle du Lot 1.

Pour comprendre ce résultat, on s'interroge sur les interactions entre NPs. Les variations du potentiel d'interactions attractives de Van der Waals entre NPs de 3,8 nm ou de 4,2 nm sont faibles mais néanmoins pas négligeables.

Nous présentons fig.5.6 à titre d'illustration, le calcul de ces interactions pour les deux types de particules, en utilisant la constante de Hamaker des particules

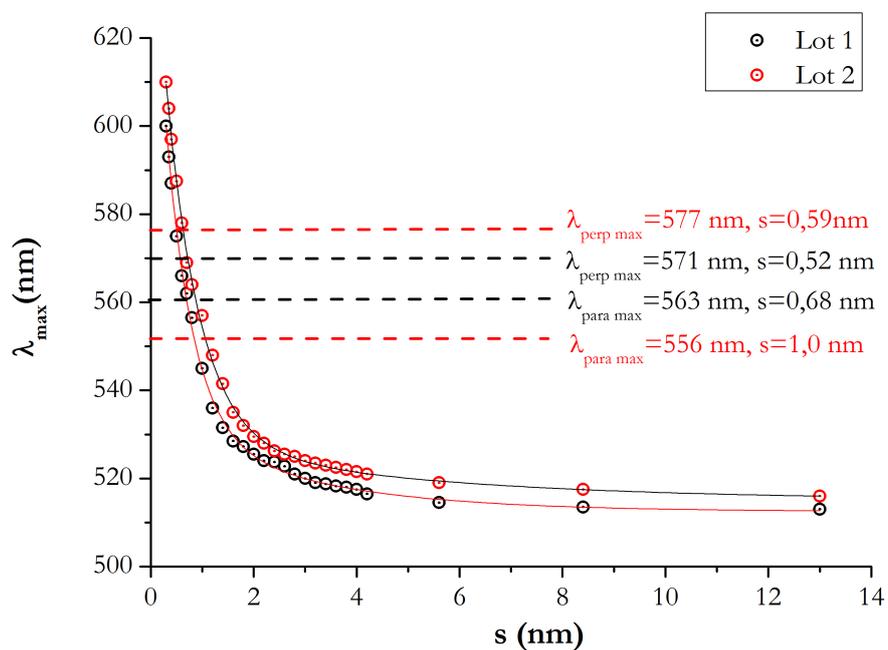


FIGURE 5.5 – Comparaison de l'évolution du maximum de la LSPR en fonction de la distance entre particules dans le cas d'un réseau hexagonal, en noir pour les particules du Lot 1, en rouge pour les particules du Lot 2. Nous avons placé les résonances de plasmons expérimentales maximales pour chacun des deux lots, et dans les deux directions de polarisation, respectivement parallèlement et perpendiculairement aux stries.

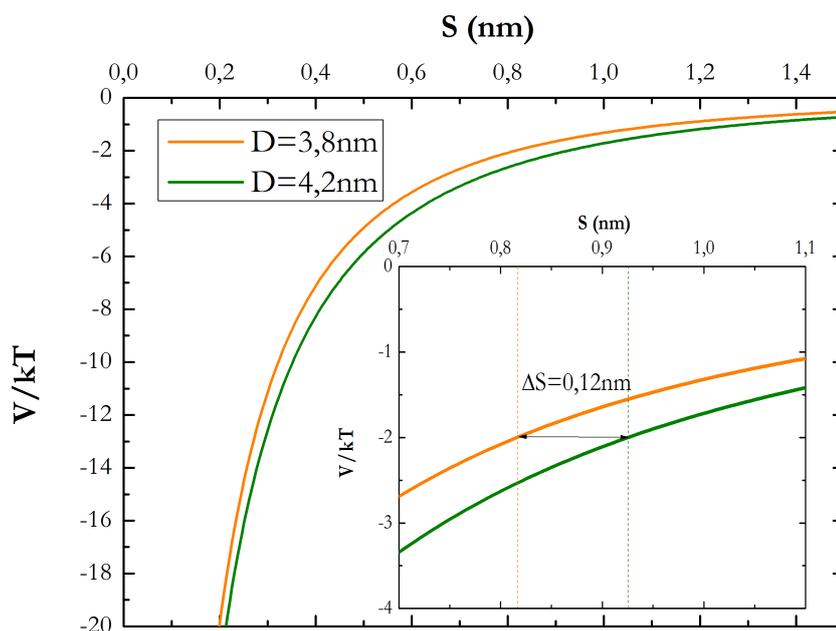


FIGURE 5.6 – Potentiel des interactions attractives de Van der Waals, en fonction de la distance entre particules. La courbe verte correspond au cas des particules du Lot1 ($D = 3,8$ nm), la courbe orange au lot 2 ($D = 4,2$ nm).

dans le toluène. Le calcul de la variation de l'énergie de Van der Waals entre deux nanoparticules pour la même distance bord à bord de 0,5 nm donne 17% (fig.5.6a) de variation, quand le diamètre varie de 3,8 à 4,2 nm. On attend donc une attraction de Van der Waals supérieure pour le Lot 2, alors que nous observons, que ce sont les nanoparticules du Lot 1 qui sont, a priori, plus proches. Il est possible par ailleurs qu'une interaction spécifique ait lieu en environnement cristal liquide. Néanmoins, on attend, à petite distance entre nanoparticules, que l'interaction soit supérieure pour les grosses nanoparticules, de manière à minimiser le volume de déformation induite dans le cristal liquide. Or on observe l'effet inverse : une plus grande distance bord à bord pour les plus grandes particules. Cela suggère que le coeur de dislocation n'est pas significativement plus petit que 4,2 nm, en accord avec un coeur dont la taille est de l'ordre de grandeur de la période smectique.

L'équilibre stable entre deux sphères « molles », dépend également d'un terme attractif d'interdigitation (fig.5.7) contrebalancé par un terme élastique répulsif (section 2.3.3.1, [Khan 2009]). Ces termes ne représentent rien d'autre que l'encombrement stérique autour du coeur de la particule. Cet encombrement stérique dépend de la densité de ligands par unité de surface. Cette densité est liée à la taille, ou plutôt au rayon de courbure de la particule [Greget 2011]. Plus la taille des nanoparticules est petite, plus le rayon de courbure est important, plus les molécules gagnent en flexibilité. Donc, la répulsion élastique doit augmenter avec la taille des nanoparticules. Dans un environnement identique, les grandes particules auront plus de mal à s'interdigiter, sous l'influence du terme répulsif, et seront donc potentiellement plus éloignées (fig.5.7).

La différence entre les décalages de la LSPR du Lot1 et du Lot2, parallèlement aux stries huileuses est $\approx +0,03$ eV (+14 nm). Un calcul dans l'approximation dipolaire avec un réseau hexagonal infini (fig 5.5) donne une différence de distance bord à bord entre nanoparticules, parallèlement aux stries, pour les deux lots de $\Delta S = 0,32$ nm (fig.5.6). Dans la théorie de Mie généralisée, deux chaînes infinies donnent également une différence de distance bord à bord de $\Delta S = 0,32$ nm. 0,32 nm correspond à 47% de la valeur absolue obtenue pour le Lot 1. On mesure donc une très grande variation de distance bord à bord entre les deux lots, alors que 0,2 nm, pour donner un ordre de grandeur, correspond simplement à la distance entre deux atomes de carbone non consécutifs de la chaîne alkyle des dodecanethiols qui enrobent les particules. Pour des distances de 1 nm ou de 0,7 nm bord à bord, on se situe en effet dans une situation de compression des ligands. Cela suggère probablement, qu'on est en situation de forte compression des chaînes de ligands dans nos auto-organisations de NPs dans le cristal liquide, de la même manière que pour les monocouches sur PVA sans cristal liquide, par opposition au cas du solvant [Khan 2009].

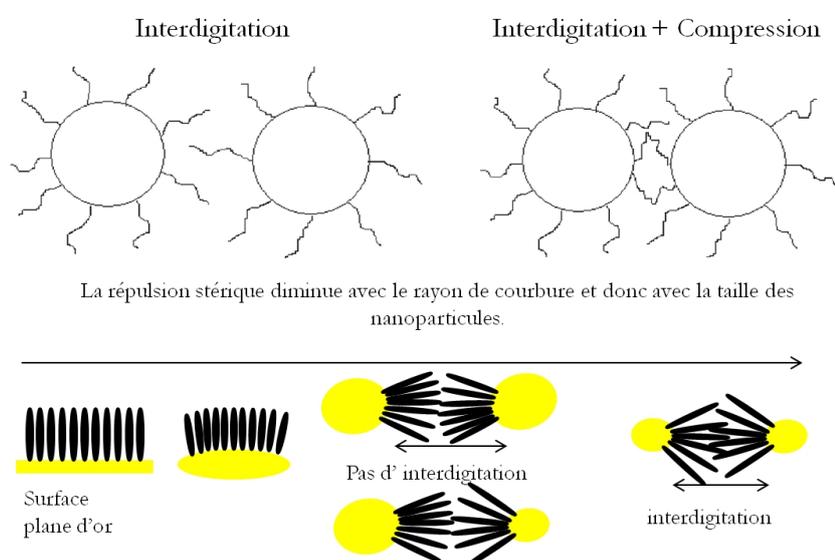


FIGURE 5.7 – Schéma de l’agencement de molécules greffées sur des particules sphériques : lorsque les particules deviennent suffisamment proches pour que leurs coquilles organiques s’interpénètrent (en haut)(d’après [Khan 2009]) ; Évolution de l’encombrement stérique avec la courbure de la particule et influence sur l’interdigitation entre particules.

5.1.2.4 Perpendiculairement aux stries huileuses

Parallèlement aux stries, la distance entre NPs reste large pour le Lot 2, comme on vient de montrer, liée aux répulsions stériques entre ligands de NPs voisines ; perpendiculairement aux stries, cette répulsion stérique ne suffit pas et la distance bord à bord diminue considérablement. L'autre résultat remarquable est qu'on trouve la même variation $\Delta\omega = 0,25$ eV ($\Delta\lambda \approx 60$ nm) (à concentration maximale et polarisation perpendiculaire aux stries) pour les deux lots, de façon très différente de ce qui se passe parallèlement aux stries ou une distance entre NPs différente pour les deux lots a été mise en évidence (environ 5,2 nm pour le Lot 2 contre 4,5 nm pour le Lot 1).

Pour le Lot 2, dans l'hypothèse d'un réseau infini, on serait a priori dans un rectangulaire centré plus anisotrope que pour le Lot 1. Nous avons commencé par calculer la distance « bord à bord » qui donne une résonance à $\lambda = 577$ nm pour le Lot 2 dans un modèle hexagonal. On trouve une distance $S = 0,59$ nm, à comparer aux 0,52 nm bord à bord qu'on trouve pour le Lot 1 dans un réseau rectangulaire centré. Ces deux valeurs sont très proches, en accord avec le fait que les deux lots résonnent à des valeurs très proches perpendiculairement aux stries. Pour le Lot 2 nous avons calculé la réponse dans l'approximation dipolaire pour un réseau rectangulaire centré avec une distance bord à bord de 1 nm parallèlement aux stries et de 0,59 nm à environ 30° de la direction perpendiculaire aux stries. On retrouve alors une résonance à 577 nm perpendiculairement aux stries, mais pour une résonance à 568 nm parallèlement aux stries. Il est en fait impossible de retrouver le décalage observé de -24 nm (pour le Lot 2 dans la concentration maximale) dans un réseau rectangulaire centré infini. Cela suggère donc qu'on ne forme pas en fait de réseau infini. Cette observation est liée à une saturation beaucoup plus lente à deux dimensions qu'à une dimension, en ce qui concerne le couplage. C'est ce qui a été démontré par Olivier Merchiers par la théorie de Mie généralisée en travaillant avec des rubans de plus en plus larges dans un réseau hexagonal. On s'attend pour le Lot 2 à un réseau plus large perpendiculairement aux stries pour expliquer une valeur de $\Delta\lambda = -24$ nm. Nous avons alors simulé dans la théorie de Mie généralisée, la réponse optique d'un ruban de NPs d'organisation rectangulaire centré plus large que long représenté figure 5.8.

Nous avons repris les distances entre NPs déterminées par le calcul dipolaire du réseau hexagonal infini. Lorsque le champ électrique est polarisé le long de la direction dense, qui correspond à la direction parallèle aux stries (parallèlement à Y sur la figure 5.8), on trouve $\lambda_{\parallel} = 560$ nm. Perpendiculairement à cette direction, on trouve $\lambda_{\perp} = 579$ nm. Nous sommes donc très proches des valeurs expérimentales $\lambda_{\parallel} = 556$ nm et $\lambda_{\perp} = 577$ nm. Ce résultat conforte donc l'hypothèse d'un ruban plus large que long. Comme on trouve à peu près la même valeur perpendiculairement aux stries que dans le cas du réseau infini, perpendiculairement aux stries, on doit être dans une situation où les chaînes de nanoparticules sont au maximum distantes de 4 nm. En effet, si le ruban est en réalité nettement moins large que celui de

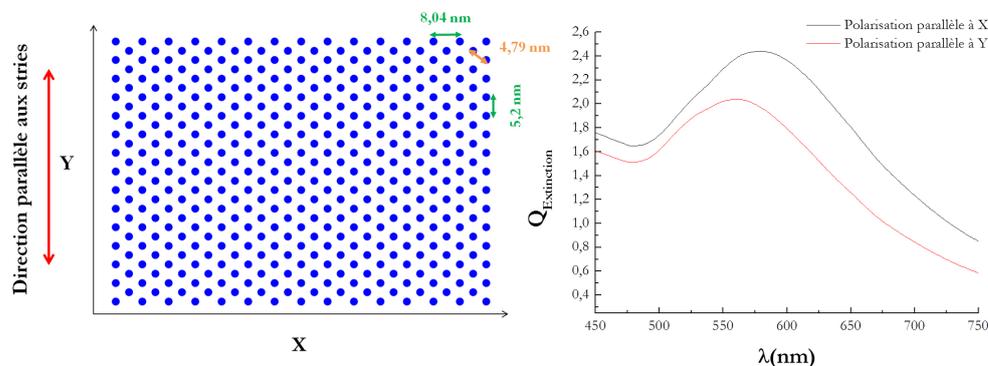


FIGURE 5.8 – a) Ruban de nanoparticules présentant une configuration rectangulaire centrée, avec une distance entre particules de 5,2 nm parallèlement à Y (direction des stries), et une distance entre chaînes de 4 nm perpendiculairement ; b) Spectres d’extinction calculés dans la théorie de Mie généralisée correspondant à cet arrangement rectangulaire centré dans les direction X et Y.

la figure 5.8, la distance entre chaînes doit être plus petite que 4nm pour donner une extinction à 577 nm perpendiculairement aux stries. Il sera important dans le futur proche de modifier les dimensions du ruban de la figure 5.8 pour sonder comment les distances entre NPs doivent être modifiées pour garder les extinctions observées expérimentalement quand les dimensions du ruban diminuent. Par ailleurs, on retrouve le fait que la saturation est plus lente à deux dimensions. Parallèlement aux stries l’extinction n’est pas encore saturée pour 14 NPs en couplage et une distance de 5,2 nm entre NPs. La chaîne infinie correspondante en revanche peut être considérée comme infinie, en accord avec les hypothèses faites précédemment.

Si on revient au Lot 1, il faudra rapidement effectuer le même calcul, avec un ruban et le suivi de son évolution en taille. Par comparaison avec le Lot 2, on attend que la dimension perpendiculairement au stries soit assez proche du résultat obtenu en réseau infini rectangulaire centré. En revanche dans la direction parallèle aux stries, la distance devrait être plus petite que 0,76 nm obtenu avec le réseau infini. Finalement, la distance parallèlement aux stries varierait moins que l’analyse du réseau infini le suggère quand la concentration augmente, de la même façon que pour le Lot 2.

5.2 Étude de l’environnement des nanoparticules par Diffusion Raman exaltée de surface

Nous avons mené avec Jean-François Blach de l’UCCS Artois des expériences de diffusion Raman exaltée de surface. Nous voulons, en utilisant cette technique, sonder l’environnement local des nanoparticules pour comprendre leur localisation

dans la matrice cristal liquide.

5.2.1 Diffusion Raman et diffusion Raman exaltée de surface

La spectroscopie Raman est une technique qui permet l'observation des modes vibrationnels des molécules. L'effet Raman est un effet de diffusion non linéaire. L'interaction entre le champ électromagnétique incident et une molécule dépend de la capacité de la molécule à être polarisée. Cette aptitude est caractérisée par le tenseur de polarisabilité moléculaire d'ordre 2. Le moment dipolaire induit par le champ sur la molécule s'écrit :

$$\vec{P} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \vec{E} \quad (5.1)$$

Le champ diffusé par la molécule est proportionnel à $\vec{\alpha}$. On peut développer ce tenseur en un premier terme qui concerne la diffusion élastique, à la même fréquence que le champ excitateur, il s'agira de la diffusion Rayleigh, d'ordre 0, et de deux composantes de diffusion d'ordre 1 à une fréquence différente $\nu_n = \nu_0 \pm \Delta\nu$; ce sont les diffusions dites « Stokes » et « anti-Stokes » symétriques par rapport à la raie Rayleigh.

Dans le cadre de la spectroscopie Raman, nous ne nous intéressons qu'à la partie du tenseur de polarisabilité $\vec{\alpha}_R$ qui varie à la fréquence Raman Stokes.

Le champ diffusé à la fréquence Raman est proportionnel au développement au premier ordre du tenseur, qui correspond au deuxième terme de l'équation suivante :

$$\vec{E}_{dif} = (\alpha_{ij})_0 E_0 \cos(2\pi\nu t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\delta\alpha_{ij}}{\delta Q} \right) Q_0 E_0 [\cos 2\pi(\nu + \nu_n)t + \cos 2\pi(\nu - \nu_n)t] \quad (5.2)$$

où Q est la coordonnée normale de la vibration. Expérimentalement, il est d'usage de travailler avec la raie Stokes plus intense.

Les spectres Raman ont été réalisés en utilisant un spectromètre DILOR XY-800, équipé d'une caméra CCD comme détecteur. Le laser excitateur est un laser Argon-Krypton (Spectra-Physics) émettant dans le visible. Pour nos expériences, nous avons utilisé la longueur d'onde $\lambda = 514,5$ nm. Nous travaillons en configuration micro-Raman et en rétrodiffusion. Nous utilisons un microscope Olympus sous un objectif x100 (fig.5.9). L'échantillon est posé sur une platine de rotation, qui nous permet d'orienter les stries parallèlement et perpendiculairement à la polarisation incidente. On évite ainsi les problèmes de correction du signal dus à l'orientation fixe du réseau (qui disperse le signal sur la caméra CCD).

La profondeur sondée étant de l'ordre du micron, tout comme la résolution latérale, un volume de $1 \mu\text{m}^3$ est soumis au rayonnement du laser. Cela signifie, pour nos échantillons qui restent inférieurs à 400 nm d'épaisseur, que toute l'épaisseur du film est excitée par la radiation incidente. Ainsi l'effet Raman seul ne nous ne permet pas d'accéder à une information localisée de l'organisation moléculaire.

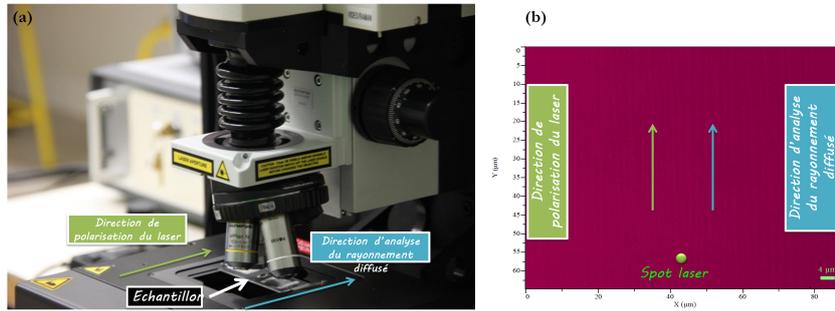


FIGURE 5.9 – a) Configuration expérimentale. b) Image de l'échantillon à la caméra et pour une orientation des stries parallèles à la polarisation.

Nous voulons utiliser les propriétés d'exaltation du signal Raman lorsqu'une molécule se situe à proximité d'une particule d'or. Comme l'exaltation du signal Raman (en anglais, Surface Enhanced Raman Spectroscopy, SERS) est le résultat d'un couplage en champ proche des champs rayonnés par la particule d'or et la molécule, nous espérons obtenir une information très locale de l'environnement des particules. Nous avons vu, au chapitre 2, que la particule d'or soumise à un champ électrique se comporte comme un dipôle. Le champ rayonné polarise alors la molécule. Le moment dipolaire induit au niveau de la molécule, peut, en retour, polariser la particule à la fréquence Raman. Finalement le dipôle induit par le champ rayonné par la particule d'or s'écrit⁴ :

$$\vec{p}(\omega(R)) = \varepsilon_0 f(\omega(R)) f(\omega(0)) \alpha_R \vec{E}_0(\omega_0) \quad (5.3)$$

Les termes en $f(\omega)$ constituent les facteurs d'exaltation au signal Raman, par comparaison avec la molécule isolée [Grand 2004].

Ce couplage, de type champ proche, ne peut avoir lieu qu'à très courte distance entre la molécule et la particule (de l'ordre de la dizaine de nanomètres).

Notre expérience est atypique pour le SERS : un milieu dense en molécules avec une faible fraction volumique de particules (0,26% ou 0,52%). La complexité de nos échantillons, l'évolution du directeur dans le plan perpendiculaire aux stries, et surtout l'inhomogénéité de la densité locale en nanoparticules, rendent cette expérience délicate. Nous proposons donc une comparaison qualitative des spectres Raman des échantillons de 8CB pur et hybride. Pour comparer au mieux ces spectres, nous devons travailler à épaisseur constante : c'est d'autant plus vrai que nous avons proposé au chapitre 4 que le nombre de couches perpendiculaires augmente avec l'épaisseur.

4. dans un modèle d'exaltation électromagnétique

5.2.2 Diffusion Raman du 8CB pur

Les molécules de 8CB, et les cyanobiphényles en général, présentent des modes de vibrations très orientés le long de l'axe de la molécule : il s'agit des modes d'élongation de la triple liaison du groupement cyano (-CN) et des liaisons C-C au sein des deux cycles aromatiques du groupement biphenyl. Ces modes ont un signal Raman intense du fait de leurs électrons π fortement polarisables. La spectroscopie Raman est donc une technique adaptée pour sonder leur orientation [Blach 2006]. En travaillant en Raman polarisé, comme il est d'usage dans les cristaux liquides, on peut ainsi sonder l'orientation des molécules.

5.2.2.1 8CB en phase isotrope

Nous présentons un spectre de référence permettant d'identifier des bandes Raman caractéristiques du 8CB en phase isotrope, pour laquelle les molécules n'ont aucune orientation préférentielle [Guéguan 2008].

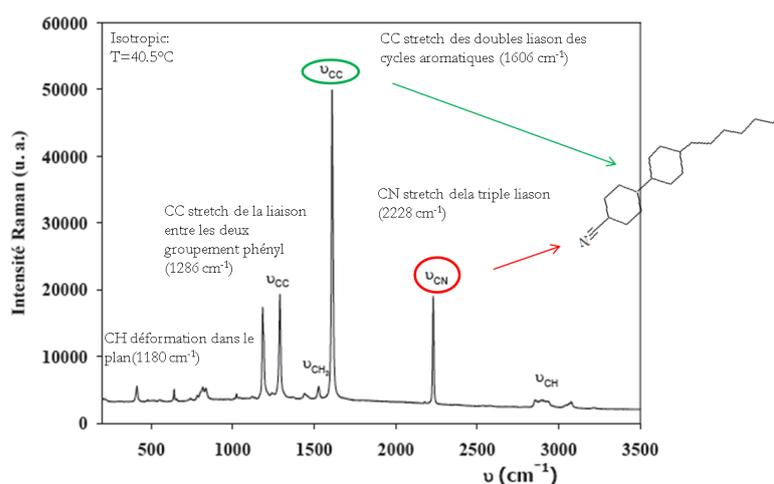


FIGURE 5.10 – Spectre Raman du 8CB en phase isotrope : deux bandes sont particulièrement intenses correspondant au mode d'élongation de la triple liaison -CN et des liaisons CC au sein du groupement biphenyl riche en électrons π polarisables [Guéguan 2008].

Nous avons ainsi identifié les modes de vibration caractéristiques de la molécule. Sur la figure 5.10, on voit que les modes -CC (en vert) et -CN (en rouge) sont particulièrement intenses.

5.2.2.2 Micro-spectroscopie Raman sur les stries huileuses

On procède maintenant à des mesures de micro Raman sur un film mince de 8CB pur sur PVA frotté. Le signal Raman polarisé est mesuré dans les directions

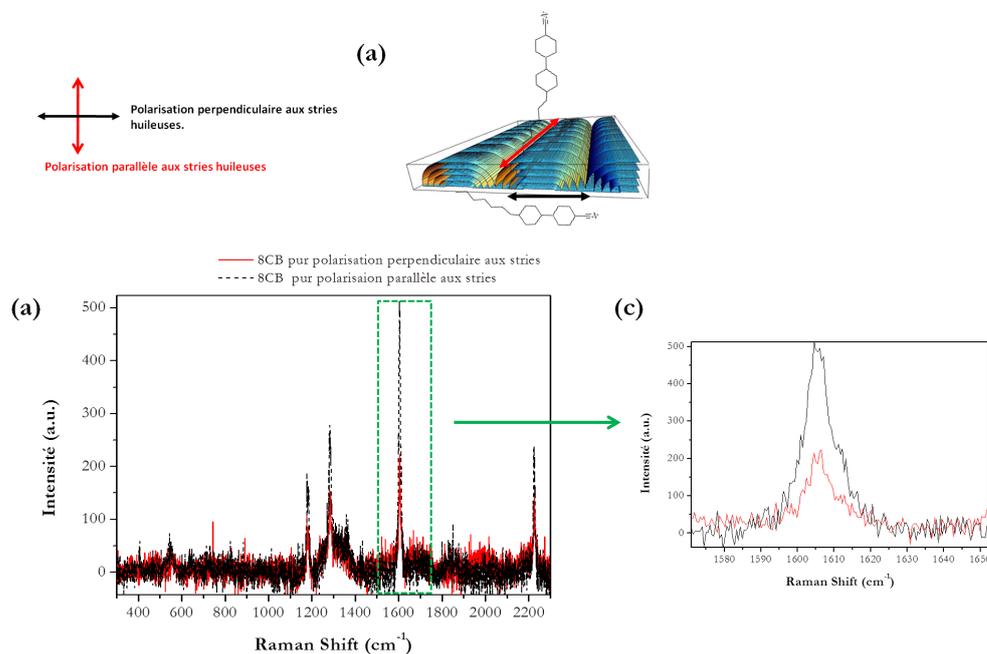


FIGURE 5.11 – a) Schéma des stries huileuses indiquant les directions de polarisation. Perpendiculairement aux stries, la polarisation est parallèle au plan contenant le directeur. Parallèlement aux stries, la polarisation est perpendiculaire au directeur. b) Superposition des spectres Raman en polarisation parallèle aux stries (spectre rouge) et perpendiculaire aux stries (spectre noir en pointillé). c) Agrandissement des spectres Raman au niveau de la bande CC (1606 cm^{-1}) la plus intense.

parallèle et perpendiculaire aux stries huileuses. La puissance du laser est fixée à 20 mW et le temps d'acquisition des spectres est de 180 s. Les directions de polarisation et d'analyse sont parallèles et sont maintenues constantes tout au long de l'expérience.⁵ Ainsi, dans cette configuration, nous ne sondons que le signal des molécules orientées avec l'axe de polarisation. Le résultat est présenté figure 5.11 .

On retrouve parallèlement et perpendiculairement aux stries, les modes identifiés dans la phase isotrope. Néanmoins le signal est plus intense perpendiculairement aux stries que parallèlement. Le signal est donc anisotrope. Perpendiculairement, aux stries, en raison de l'alignement de la polarisation parallèlement au plan du directeur, il est normal d'observer un signal intense : les molécules appartenant aux couches perpendiculaires, parallèles au substrat, contribuent particulièrement au signal. Si on caricature l'organisation des molécules, quand la polarisation est perpendiculaire aux stries, on obtient une contribution unique de la composante α_{xx}^R du tenseur Raman. En réalité, il faudrait tenir compte de l'évolution du directeur dans le plan perpendiculaire aux stries.

5. C'est l'échantillon que l'on fait tourner.

Dans la même idée, pour la polarisation à 90° , on s'attend à sonder la composante α_{yy}^R du tenseur. Comme nous l'avons dit les modes de vibration des liaisons -CC et -CN sont très directionnels; ainsi on s'attend à une composante nulle ou très faible associée à cette direction. Le fait que le signal Raman ne soit pas nul parallèlement aux stries, peut s'expliquer par deux raisons :

- l'orientation des molécules fluctuent au sein des couches.
- le signal provient du cœur des défauts qui sont alignés le long des stries où les molécules sont désorientées.

On peut caractériser les différences de diffusion entre les deux polarisations par un paramètre d'anisotropie π définit comme :

$$\pi = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}} = 0,43 \quad (5.4)$$

5.2.3 Diffusion Raman exaltée de surface des films hybrides : 8CB/Lot2

On s'intéresse maintenant aux films hybrides 8CB/ NPs du Lot2. Nous avons étudié deux types d'échantillons :

- dopés à 0,13% pour obtenir des échantillons types « chaîne »
- dopés à 26% pour obtenir des échantillons du type « couplage anisotrope positif »

Nous espérons alors, voir si l'environnement des particules est modifié quand la concentration évolue. On procède, de la même manière que pour le film de 8CB pur, à des mesures dans les deux directions de polarisation parallèlement et perpendiculairement aux stries.

5.2.3.1 Échantillon type « chaîne »

Les résultats sont présentés fig.5.12. Pour une comparaison simple, nous avons reproduit pour chaque polarisation le spectre correspondant du 8CB pur.

Dans la polarisation parallèle aux stries, on observe que le spectre du film hybride (en rouge) se superpose au spectre du film de 8CB pur (en vert) (fig.5.12a). Certaines bandes diminuent en intensité. Il n'y a pas d'exaltation du signal dans cette polarisation. Perpendiculairement aux stries, en revanche, on constate que le signal Raman est bien plus intense que dans le cas du 8CB pur (fig.5.12b). Si on s'intéresse à la bande CC des biphényles, on trouve un gain ($\frac{I_{\perp}}{I_0}$) d'intensité 4,75 fois supérieur; Dans cette direction de polarisation, il y a exaltation du signal Raman. Ce terme de « gain » ne correspond pas au vrai gain SERS; Car nous comparons un spectre qui présente l'effet d'une exaltation très locale de l'ordre de la dizaine de nanomètres autour des particules à un spectre Raman qui correspond au signal de l'échantillon entier. Comme le pourcentage volumique est de 0,13%, on peut affirmer qu'un petit nombre de molécules intervient en comparaison au volume total. Comme l'exaltation ne se produit que perpendiculairement aux stries l'anisotropie

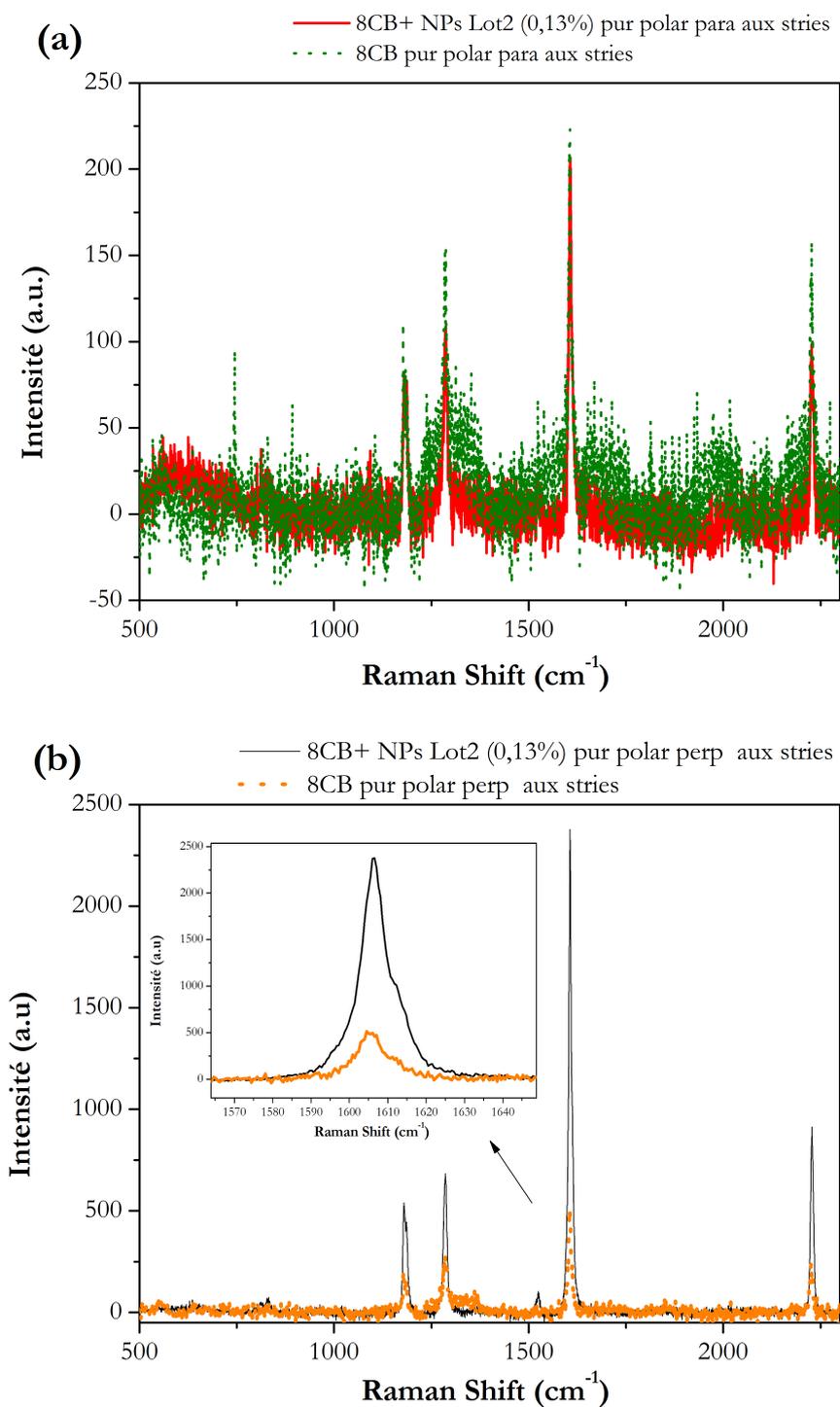


FIGURE 5.12 – Échantillon dopé à 0,13% : a) Spectre Raman dans la polarisation parallèle aux stries : en vert, spectre de référence du 8CB ; en rouge, spectre de l'échantillon dopé aux stries b) Spectre Raman dans la polarisation perpendiculaire aux stries : en orange, spectre de référence du 8CB ; en noir, spectre de l'échantillon dopé aux stries. c) Agrandissement des spectres Raman au niveau de la bande CC (1606 cm^{-1}) la plus intense.

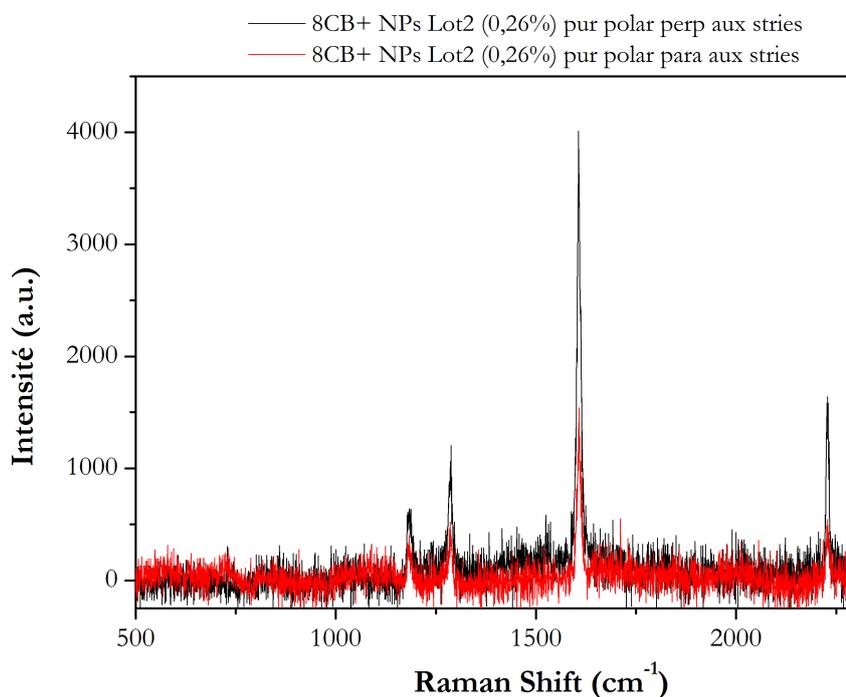


FIGURE 5.13 – Spectres Raman de l'échantillon dopé à 0,26% : dans la polarisation parallèle aux stries : en rouge ; dans la polarisation perpendiculaire aux stries en noir.

augmente. On trouve, pour la bande -CC, une anisotropie $\pi = 0,84$. Cette valeur d'anisotropie est obtenue en comparant brutalement les intensités dans les deux polarisations. En réalité comme le gain est nul perpendiculairement aux stries l'anisotropie SERS est égale à 1.

5.2.3.2 Échantillon type « couplage anisotrope positif »

On étudie maintenant un échantillon dopé à 0,26%. Pour cette étude, nous avons dû abaisser la puissance du laser. Pour cette concentration, l'échantillon n'est pas stable sous cette puissance. Les particules d'or dégagent une chaleur suffisante pour causer une transition de phase, induisant la disparition des stries de manière irréversible. On travaille alors à une puissance de 1 mW. Pour faire la comparaison avec les spectres de 8CB pur, on multiplie par un facteur 20 le signal des spectres de l'échantillon hybride. Parallèlement aux stries (fig.5.13), on observe cette fois que le signal est plus intense que la référence sans particule (fig.5.11b et c). On mesure un rapport d'intensité de 6 (pour la bande CC). Il y a donc de l'exaltation parallèlement aux stries. Perpendiculairement aux stries, l'intensité est augmentée dans des proportions identiques. On mesure un gain de 7. Comme le gain est identique

dans les deux polarisations, on retrouve une valeur d'anisotropie presque identique au 8CB pur. Cependant cette anisotropie concerne le signal SERS cette fois, et non plus le signal Raman du volume de 8CB : ce dernier est masqué par le signal SERS. On trouve $\pi = 0,44$. Donc l'exaltation est anisotrope, ce qui implique que le nombre de molécules impliquées dans le phénomène d'exaltation est moins important dans la direction parallèle aux stries que dans la direction perpendiculaire aux stries. D'autre part, on remarque que le gain perpendiculaire a augmenté par rapport à l'échantillon « chaîne ». Ce phénomène paraît normal, si on considère que la présence d'un plus grand nombre de particules implique un plus grand volume de molécules sensibles à l'effet SERS.

5.2.4 Comparaison des résultats

Nous étudions deux régimes de concentration différente, dont nous avons vu dans la première partie du chapitre, en étudiant l'évolution de la résonance de plasmon, qu'ils impliquent le passage d'un réseau de chaînes à un réseau bidimensionnel. Deux réponses optiques différentes sont également obtenues du point de vue du SERS. Il est connu que l'efficacité SERS peut être liée à la fréquence de résonance de plasmon [Grand 2004]. Nous avons même vu au chapitre 2 figure 2.7 que le champ local peut coïncider avec le champ lointain pour de petites particules. À faible concentration, dans un régime de chaîne, on attend perpendiculairement aux stries, une résonance de plasmon proche de celle de la particule isolée soit, autour de $516nm$. Or la longueur d'onde d'excitation laser est à $514,5nm$. Comme on observe une exaltation uniquement dans cette direction de polarisation, et pas parallèlement, où la résonance de plasmon doit être décalée vers les rouges, on peut justement penser que l'exaltation est due à la coïncidence de la longueur d'onde laser avec la résonance de plasmon. Cette hypothèse est rapidement détruite, puisqu'on observe de l'exaltation dans le régime à plus forte concentration, alors que la résonance de plasmon doit être décalée vers les rouges dans les deux directions de polarisation. Nous avons vu que les spectres d'extinction (fig.5.3) sont très larges, même pour les cas de couplages entre particules, l'excitation plasmon doit être possible. Il faut donc trouver une autre explication aux variations de l'exaltation du signal Raman :

- Perpendiculairement aux stries, le signal Raman est exalté dans les deux régimes, le gain étant supérieur à plus forte concentration en particules. On aurait pu attendre que le gain SERS double dans le régime forte concentration, comme la concentration en particule double, mais ce n'est pas le cas. Cela pourrait être dû à l'inhomogénéité en particules ou alors à l'environnement des nanoparticules qui change lorsque la concentration augmente. Moins de molécules entourent les particules qui deviennent plus proches et peut-être moins de molécules ont la bonne direction, c'est-à-dire une orientation parallèle au substrat. Les couches de molécules dans l'environnement des NPs pourraient ne plus être strictement perpendiculaires.
- Parallèlement aux stries, on observe pas d'exaltation à faible concentration,

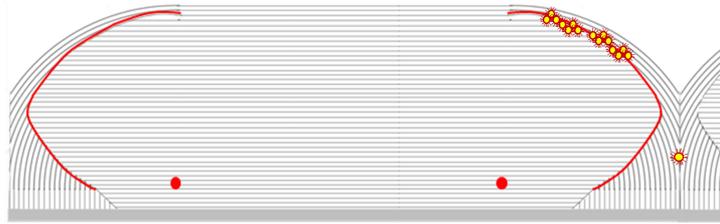


FIGURE 5.14 – Possibilité des zones de piège des nanoparticules d’après le modèle des stries huileuses établi par RX au chapitre 4. les points rouges sont les pièges dans une hypothèse à faible concentration ; en orange quand la concentration augmente.

puis, quand la concentration augmente, une exaltation qui reste néanmoins moins forte que perpendiculairement. Encore une fois, cela signifie-t-il que l’environnement moléculaire change autour des particules ?

5.2.4.1 Interprétation des résultats

A faible concentration, l’exaltation du signal a lieu uniquement parallèlement au plan qui contient le directeur. Le fait qu’il n’y ait pas d’exaltation mesurée parallèlement aux stries signifie que l’environnement de la nanoparticule n’est pas désordonné, et donc que la particule est localisée dans un endroit où elle ne crée pas de désordre. Ce résultat est donc compatible avec la localisation des NPs dans le cœur des dislocations.

Nous avons vu qu’il peut exister plusieurs sites de dislocation. Et donc potentiellement plusieurs zones stables de piège des nanoparticules (fig.5.14) : si nous sommes dans un régime de chaîne infinie, nous savons d’après les distances bord à bord entre NPs évaluées dans la première partie du chapitre ($\approx 1nm$), qu’il est peu probable que des molécules de 8CB de taille supérieure à $2nm$ se trouvent encore entre les nanoparticules. Donc l’environnement des NPs est ordonné : les molécules de cristal liquide sont toutes orientées dans le plan perpendiculaire aux stries. Le cœur de dislocation désordonné a été remplacé par les nanoparticules, mais à l’extérieur des dislocations (ce qui expliquerait la légère diminution d’intensité du signal Raman parallèlement aux stries (fig.5.12a)). On peut en déduire, également, que le site de dislocation qui piège les nanoparticules ne doit pas être trop grand car, sinon, il resterait du désordre autour de la particule. Il ne doit pas non plus être trop petit, pour ne pas que la particule ou plutôt les ligands qui l’entourent ne créent du désordre en dehors de la dislocation.

Par ailleurs, un environnement moléculaire majoritairement perpendiculaire aux stries signifie que les particules ne doivent pas être dans un environnement où les couches ont tourné à trop grand angle, car, dans ce cas, l’environnement vu par les particules serait plutôt homéotrope que planaire. Le signal Raman serait donc

faible (comme dans la polarisation parallèle aux stries). Le site de piégeage initial dans le régime chaîne doit donc être dans un environnement de couches smectiques au moins proches d'être perpendiculaires au substrat. Le site le plus probable est une dislocation à la base du mur de courbure (fig.5.14).

À plus grande concentration, l'exaltation a lieu dans les deux directions mais est moins intense parallèlement aux stries. Cela signifie que l'environnement des molécules n'est plus aussi ordonné. En plus, des zones de piégeage initialement occupées, sans désordre (a priori responsables de l'encore plus grande exaltation perpendiculairement aux stries), du désordre s'est rajouté dans l'environnement des nanoparticules. Il y a alors deux hypothèses :

- ou les particules créent elles-même du désordre : cette hypothèse est en faveur de zones de dislocations de petites tailles pour lesquelles la nanoparticule s'étend au delà du cœur fondu. Elle est également cohérente avec l'hypothèse d'un cœur de dislocation autour duquel des rubans nucléent. Le désordre, alors, est directement imposé au cristal liquide dans lequel les rubans sont créés.
- ou elles sont situées dans des zones de dislocations plus grandes, pour lequel le volume désordonné associé est plus grand que la taille de la nanoparticule. On pense alors aux dislocations situées en haut du joint de grain tournant. Dans ce cas, les NPs induisent du désordre par la présence du thiol au niveau de la zone nématique à l'intérieur de la dislocation. Le fait qu'on ait deux types de dislocations, un où les NPs n'induisent pas de désordre, un où elles en induisent, serait en accord avec le premier site au niveau du plan de courbure et le deuxième site en haut des joints de grain.

5.3 Résultats complémentaires

Pour avoir la vision la plus complète possible de nos échantillons, nous les avons également caractérisés par GISAXS et AFM.

5.3.1 GISAXS des nanoparticules d'or

Comme nous l'avons présenté dans le cas des nanoparticules du Lot 1 au chapitre 4, nous avons effectué des expériences de diffraction des rayons X sur les échantillons hybrides nanoparticules/8CB. La configuration « mode réflexion » (fig.4.11b) développé sur SIXS, nous a permis d'obtenir simultanément le signal de diffraction des couches smectiques, et le signal de diffraction des nanoparticules. Nous ne considérerons ici que les premiers résultats obtenus, dans le cas des particules du Lot 2.

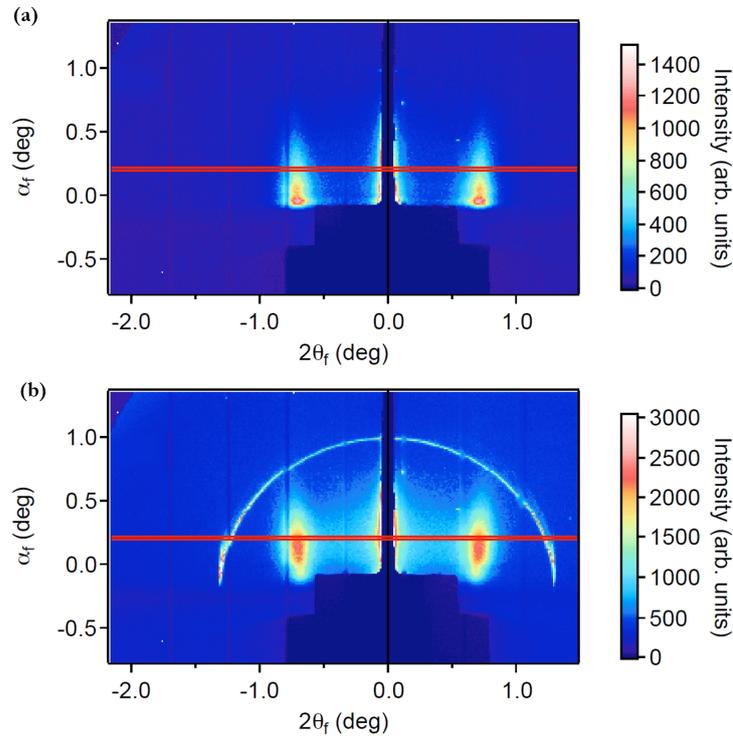


FIGURE 5.15 – Image du détecteur bidimensionnel : Signal GISAXS des nanoparticules a) le faisceau est perpendiculaire aux stries huileuses ; b) le faisceau est parallèle aux stries huileuses (on visualise simultanément le cercle de diffraction des couches smectiques).

5.3.1.1 Résultats

Pour pouvoir confronter les résultats de GISAXS à ceux obtenus en optique, nous présentons les résultats pour deux orientations de l'échantillon :

- dans la première, l'échantillon est orienté comme dans la configuration 4.11b : avec les stries huileuses parallèles au faisceau. Nous pouvons alors observer l'organisation des particules perpendiculairement aux stries. Dans cette configuration, on observe également le signal des hémicylindres smectiques (fig.5.15b).
- dans la seconde, l'échantillon est tourné de 90° , nous permettant de sonder l'organisation des nanoparticules le long des stries huileuses (fig.5.15a).

Dans ces deux configurations, nous ne pouvons évidemment pas observer les mêmes zones : nous obtenons donc des propriétés moyennes de l'échantillon. L'analyse des résultats en cours est menée en collaboration avec David Babonneau de l'Institut P'. Nous utilisons pour le traitement des données le logiciel « FitGISAXS » [Babonneau 2010].

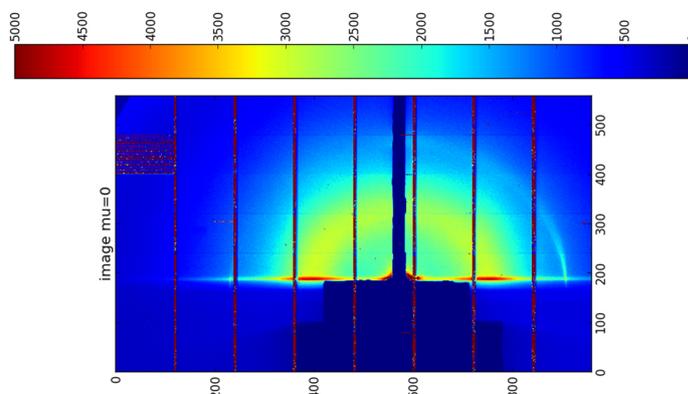


FIGURE 5.16 – Image du détecteur bidimensionnel : signal GISAXS de nanoparticules d’or de 3 nm enrobées par des ligands mésogènes, dispersées au sein de la matrice de stries huileuses. Expérience menée en collaboration avec Bruno Zappone et Roberto Caputo du LICRYL.

On observe figure 5.15, deux bandes de diffraction pour chaque configuration, qui témoignent d’une organisation bidimensionnelle (parallèlement au substrat) des nanoparticules au sein de la matrice cristal-liquide. Pour comparaison, lorsque les nanoparticules sont réparties de manière homogène au sein du cristal liquide, on obtient, non plus des pics de diffraction mais un cercle (fig.5.16). Par ailleurs, s’il y avait formation de cristaux à 3D, on observerait des pics de diffraction le long de ces bandes (suivant la direction z du détecteur 2D). Avec un maximum différent $q_y \neq 0$, on peut déterminer les distances moyennes entre NPs dans un modèle de paracrystal 2D, en considérant un ordre local entre nano-objets.

Le logiciel permet de traiter différents arrangements de forme et d’organisation des nano-objets (facteur de forme de type sphère, sphéroïde, ellipsoïde... facteurs de structure de type réseau linéaire, hexagonal, rectangulaire...). Nous aboutissons à deux possibilités pour ajuster les données : un réseau rectangulaire centré ou un réseau rectangulaire, le réseau hexagonal étant incompatible avec les données. Un exemple d’ajustement des données est présenté figure 5.18.

On trouve des paramètres très proches pour les deux types de réseau. Pour le rectangulaire centré (fig.5.17), sur les deux zones étudiées, on passe d’une structure :

- parallèlement aux stries : $5,25nm$ entre les NPs ($1,05nm$ bord à bord) et $5,37nm$ entre les NPs ($1,17nm$ bord à bord).
- perpendiculairement : $5,19nm$ entre chaînes et $4,91nm$.

Parallèlement aux stries, on retrouve le même type de valeurs autour de $1nm$ bord à bord (issu des plasmons pour les chaînes,) avec une légère augmentation de la distance quand le réseau devient plus serré. Pour le réseau rectangulaire, la longueur d’onde d’extinction (plasmon) déterminée dans l’approximation dipolaire pour des

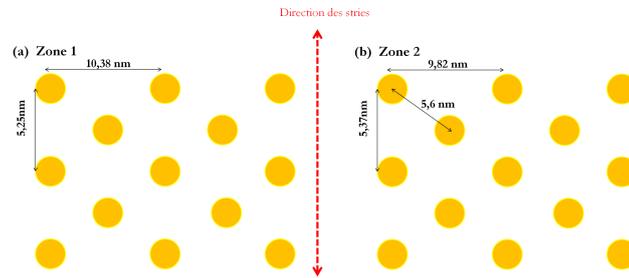


FIGURE 5.17 – Schéma d'un réseau rectangulaire centré avec les paramètres obtenus par l'ajustement des spectres GISAXS dans le cas du Lot 2, a) pour la zone 1, b) pour la zone 2.

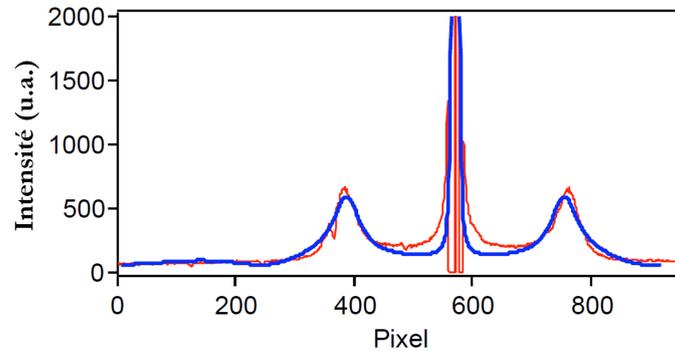


FIGURE 5.18 – Exemple d'ajustement des pics de diffraction à 1D (coupe de l'image 2D) dans le cas du modèle rectangulaire centré.

distances bord à bord identiques au modèle rectangulaire centré est de 544nm parallèlement aux stries, à la place de 556nm . Il faudrait diminuer la distance entre particules pour retrouver les longueurs d'ondes expérimentales, en désaccord avec le modèle GISAXS. Nous avons donc privilégié un modèle hexagonal centré.

5.3.1.2 Comparaison avec les résultats plasmons

- Si on compare les distances de séparation déterminées par l'approche optique :
- on voit que les périodes moyennes sont identiques parallèlement aux stries à partir de l'analyse des résultats de spectrophotométrie ou de GISAXS. On trouve $5,2\text{ nm}$ pour la chaîne (calcul dans la théorie de Mie généralisée) contre $5,25\text{ nm}$ pour le réseau bidimensionnel par GISAXS parallèlement aux stries. Cela confirme que la distance entre particules est précisément définie dans cette direction pour le Lot 2, avec une légère augmentation quand la concentration augmente. $5,2\text{ nm}$, ayant été déterminée pour une chaîne infinie, ce

résultat confirme que l'hypothèse d'une chaîne infinie doit être correcte à une dimension.

- on voit que les valeurs sont différentes perpendiculairement aux stries dans les deux zones. On évalue une distance entre chaînes de 4,91 nm (configuration perpendiculaire aux stries, perpendiculaire à la direction dense du réseau, qui, elle, est parallèle aux stries) dans la zone 1 (1,4 nm bord à bord à $28,7^\circ$), fig.5.17) et 5,19 nm dans la zone 2 (1,6 nm, bord à bord à $26,5^\circ$). Le GISAXS suggère, qu'au moins une partie de l'évolution en concentration de la figure 5.4b, correspond à une distance bord à bord, qui évolue continûment. Ceci nous montre de nouveau que la concentration locale évolue d'une zone à l'autre sur un échantillon donné. Ce qu'il est intéressant de noter, c'est que la distance obtenue perpendiculairement aux stries évolue de façon continue. Cette observation invalide une hypothèse qui pouvait être faite suite à nos résultats de spectrophotométrie UV-Vis et Raman : il était en effet possible que des rubans de NPs, denses mais fins, soient créés, a priori par nucléation autour de dislocations donnant initialement des chaînes. Ils auraient en effet donné lieu à une réponse plasmon qui aurait évolué en longueur d'onde, à mesure que la largeur des rubans aurait augmenté tout en gardant une distance entre NPs perpendiculairement aux chaînes fixe. Ce qu'on observe plutôt est probablement un mélange des deux phénomènes, évolution en largeur et une évolution continue de la distance entre chaînes perpendiculairement aux chaînes, la distance caractéristique entre NPs dans une chaîne étant, quant à elle, très bien définie.

L'hypothèse d'une nucléation de rubans autour d'une chaîne piégée dans une dislocation, peut donc être écartée. En effet, si il y avait compression par la matrice cristal liquide en dehors du cœur de dislocation, elle mènerait à une distance constante entre NPs perpendiculairement aux chaînes (pour minimiser le volume désordonné), dès les premiers stades de la nucléation. On peut cependant observer que sur les deux zones mesurées par GISAXS, la distance bord à bord perpendiculairement est supérieure à celle parallèlement aux stries. Ceci correspond à deux zones moins concentrées que la concentration maximale obtenue pour le Lot 2 qui correspond à $\lambda_{\perp} = 577$ nm, toujours en accord avec une inhomogénéité des échantillons en concentration. On sait en effet que $\lambda_{\perp} = 577$ nm doit correspondre à une distance entre chaînes de 4 nm dans un réseau rectangulaire centré.

5.3.2 Structure du cristal liquide en présence de nanoparticules

Au chapitre 4, l'étude par diffraction des rayons X des films hybrides ne nous a pas révélé de changements profonds de la structure des stries huileuses. Nous finissons notre analyse par une étude par AFM et par microscopie optique.

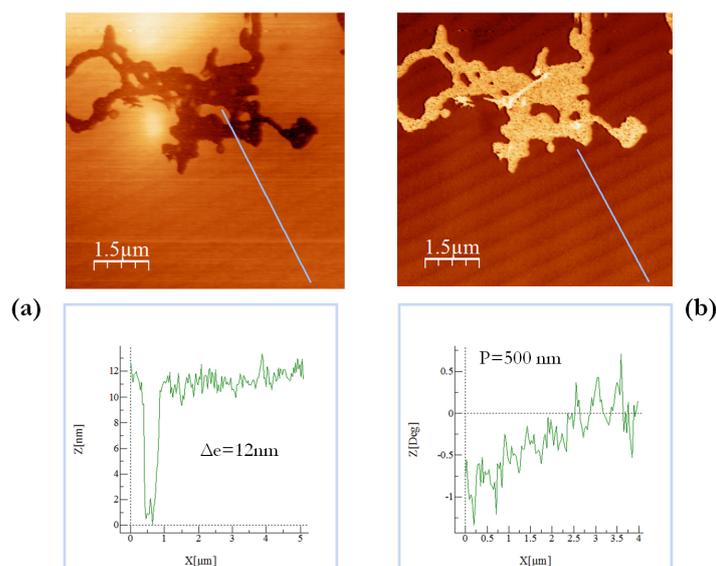


FIGURE 5.19 – a) Image de topographie d'un trou au milieu d'une zone de stries fines ; b) Image de Phase.

5.3.2.1 Topographie des films hybrides par AFM

Nous présentons ici quelques exemples d'images de topographies obtenues pour des échantillons de type « couplage d'anisotropie négative ». Sur la figure 5.19, on observe sur l'image en topographie (a) un trou au milieu d'une zone de stries fines. Les stries continuent de part et d'autre de ce trou dont la forme n'est pas sans rappeler les figures de zones à forte concentration en nanoparticules (chapitre 2, fig.2.14). Sur les coupes, on observe que la profondeur des trous n'excède pas 10 nm. Nous avons pu observer des zones de trous plus profonds, comme on le voit sur la figure 5.20 où la hauteur varie de 25 nm. Sur cette même image, on remarque que ces trous sont orientés le long des stries. Cela suggère une localisation des particules de part et d'autre des parties aplaties des hémicylindres, bien que nous ne puissions les visualiser. En phase sur la figure 5.19, il y a un très fort contraste au niveau des trous :

- ce contraste peut être dû à la présence des nanoparticules, invisible à cette échelle. Néanmoins, l'homogénéité de la topographie au fond suggère qu'on ne sonde pas directement la présence des nanoparticules.
- et/ou au changement de l'organisation du cristal liquide dans ces zones de trou.

Notons tout de même une faible profondeur des trous, qui suggère que les nanoparticules sont localisées haut dans le film avec une faible modification de la structure des stries, en accord avec les observations de diffraction des rayons X, mais également en accord avec le fait qu'on observe toujours des alignements de

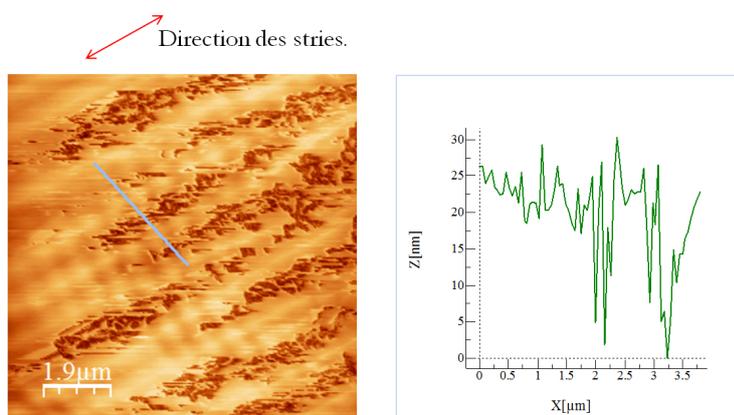


FIGURE 5.20 – Image de topographie d’une zone de trous orientés parallèlement aux stries.

stries huileuses par microscopie optique, mais également avec le fait qu’on observe toujours des alignements de stries huileuses par microscopie optique (fig.5.21).

5.3.2.2 Texture des films hybrides par microscopie optique

Pour obtenir d’autres informations sur la modification des stries huileuses observées par AFM, nous nous sommes penchés sur la microscopie optique pour comprendre l’impact de ces trous sur la biréfringence. Sur la figure 5.22a, on observe entre polariseur et analyseur parallèles, en réflexion, des zones très réfléchissantes (zones blanches) orientées dans la direction des stries. Dans cette zone dense, déjà très mince ($e = 110$ nm), ces « objets blancs » rendent encore plus difficile la visualisation des stries pourtant bien présentes, nous l’avons systématiquement observé, ce qui démontre que les stries huileuses ne sont pas détruites par les auto-organisations de NPs. Les structures blanches rappellent, à une échelle macroscopique, les trous alignés le long des stries observés par AFM. Il s’agit des zones où doivent être concentrées les particules. On présente fig.5.22b, une région moins dense en nanoparticules (zone blanche plus petite). On retrouve les structures blanches réfléchissantes en moindre proportion. En plaçant l’échantillon à 45° , entre polariseur et analyseur croisés, on se rend compte que les zones initialement très blanches, deviennent noires. Cela signifie que ces zones sont moins biréfringentes. Comme elles sont un des lieux de localisation des nanoparticules, cela pourrait indiquer que les particules modifient l’orientation des couches smectiques. Au lieu d’être en rotation en haut des quarts de cylindres, les couches ne tourneraient plus. La modification par les nanoparticules entraîne que les couches en surface de cette zone sont relâchées de la contrainte d’ancrage avec le substrat. En lien avec le désordre mis en évidence par SERS, les couches en contact avec les NPs deviendraient homéotropes, donc la biréfringence serait diminuée. Cette interprétation est par ailleurs en accord avec les

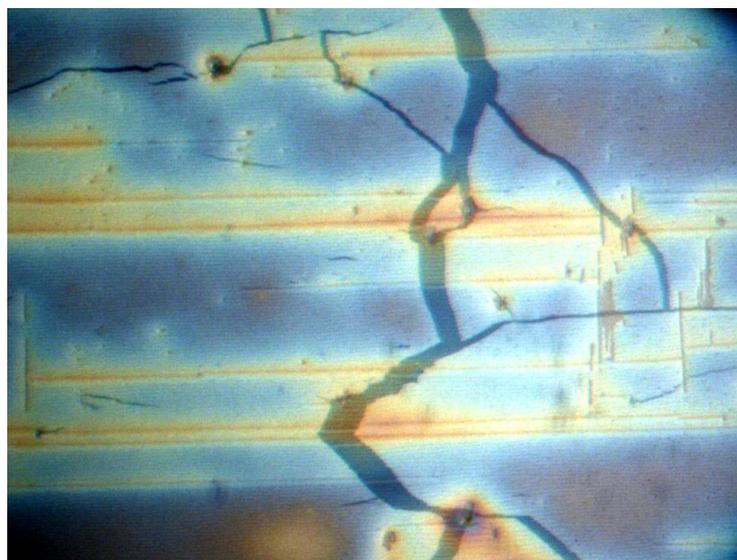


FIGURE 5.21 – Image de microscopie optique en réflexion entre polariseur et analyseur parallèles d’une zone très dense en particules où les stries sont ininterrompues : les petites zones plus sombres correspondent à des zones moins denses en particules et donc moins réfléchissantes. On a exalté le contraste de l’image pour mieux distinguer les stries.

trous observés en AFM : les zones transformées, qui deviennent homéotropes, sont planes. Cependant il n’est pas certain que ce soit la seule origine de l’observation de baisse de biréfringence, car comme les zones denses en nanoparticules sont très réfléchissantes, la lumière transmise dans le film jusqu’à l’interface avec le substrat peut être fortement diminuée. Le contraste dû à la biréfringence peut donc être fortement diminué.

5.3.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons observé le passage d’une organisation linéaire des nanoparticules isolées, à une organisation bidimensionnelle. L’organisation le long des stries semble définie et homogène, avec une distance entre nanoparticules fixe et indépendante de la concentration, comme le suggère la faible évolution de la résonance de plasmon à grande concentration (c’est-à-dire une fois que les chaînes sont saturées) et les premiers résultats GISAXS.

Ces résultats confirment la localisation initiale des nanoparticules dans un cœur de défauts, une dislocation.

Perpendiculairement aux stries, l’évolution continue de la résonance de plasmon, avec la concentration et les variations de distances observées en GISAXS, sont plus ambiguës et rendent l’interprétation plus délicate, car une évolution des longueurs

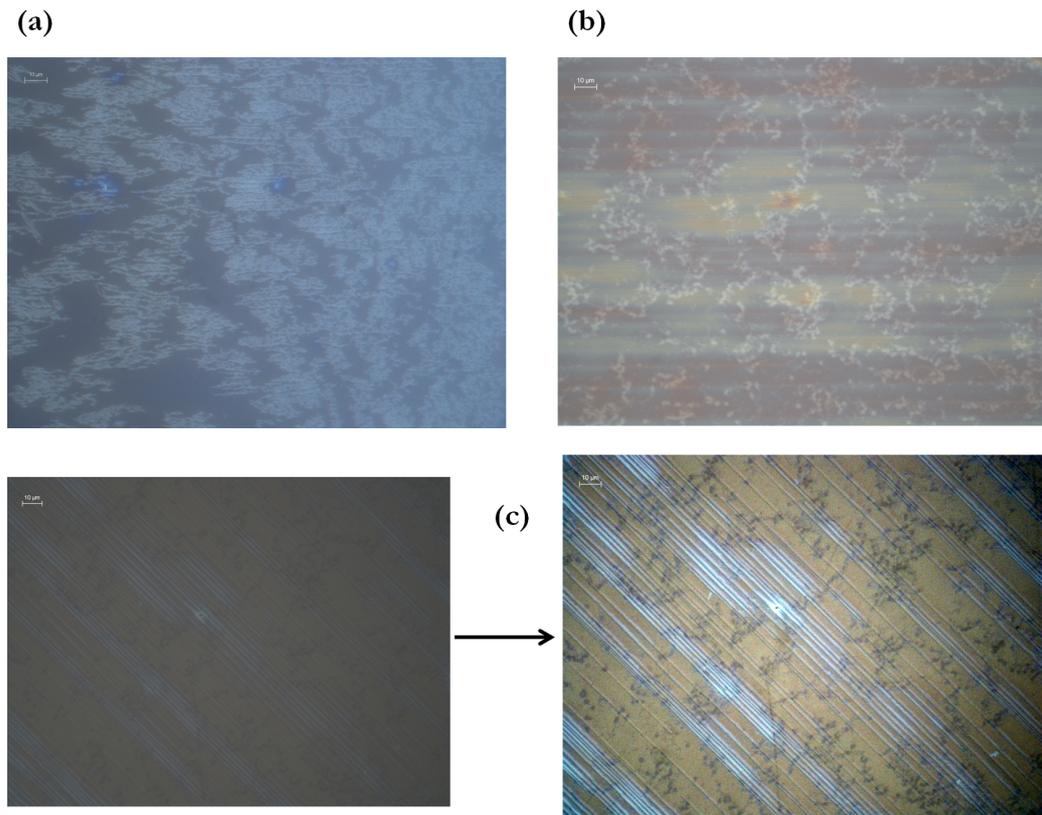


FIGURE 5.22 – Image POM d'un film hybride Nanoparticules/8CB : entre analyseur et polariseur parallèles a) zone dense en nanoparticules où on observe des structures blanches orientées dans la direction des stries huileuses, dans une région mince en cristal liquide ; b) zone 2 moins dense en particules ; c) Image de la zone 2 entre polariseur et analyseur croisés, avec un contraste exalté pour une meilleure visibilité

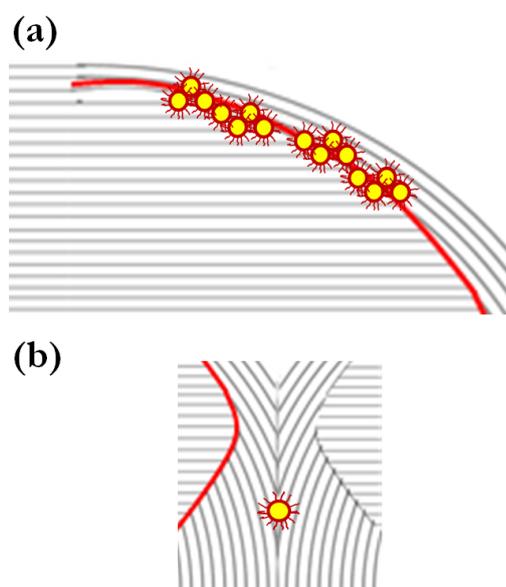


FIGURE 5.23 – a) Modèle de nanoparticules piégées en haut du joint de grain tournant ; b) Modèle de nanoparticule piégée au niveau du site préférentiel, une dislocation en bas du mur de courbure.

d'onde vers le rouge peut s'interpréter, soit par une diminution des distances entre particules, soit par un accroissement des largeurs des organisations bidimensionnelles ou par les deux.

Les résultats du SERS nous montrent qu'à grande concentration, les NPs sont en partie entourées de désordre moléculaire, tandis qu'à petite concentration, elles sont localisées dans un environnement de molécules orientées (couches perpendiculaires) non perturbées par la présence des NPs. L'environnement planaire (couches perpendiculaires) à petite concentration, évoque la localisation des nanoparticules plus proches du substrat que de l'interface avec l'air. Bien que l'existence de dislocations au niveau de la sous couche ne soit pas exclue, nous avons vu au chapitre 4 qu'elle n'est pas favorable. Le site offrant un environnement de couches perpendiculaires aux NPs, serait alors une dislocation située en bas du mur de courbure, dont on sait qu'elle doit exister [Williams 1975], étant donné qu'on a directement mis en évidence la présence du mur de courbure au chapitre 4. À cet emplacement, comme les molécules d'alcanethiol sont connues pour imposer un ancrage homéotrope [Qi 2009], les particules perturbent peu le cristal liquide (fig.5.23b), si ce n'est peut-être perpendiculairement aux stries, dans la direction verticale, mais c'est parallèlement au mur de courbure, justement dans la zone originellement déjà déformée.

À partir de cette proposition, deux hypothèses apparaissent quand la concentration augmente :

- les NPs nucléent autour de la dislocation centrale dans le mur de courbure :

elles créent du désordre à l'extérieur du défaut, et sont alors compressées par le cristal liquide : nous avons exclu cette hypothèse en raison des résultats GISAXS qui suggèrent que la distance entre particules diminue continûment lorsque la concentration augmente.

- les NPs sont localisées dans un second site (fig.5.23a), où leur environnement est plus désordonné. Il s'agit de la zone de dislocation en haut du joint de grain. Cette hypothèse est renforcée par les résultats d'AFM et POM, qui suggèrent des zones modifiées près de la surface : les NPs déstabilisent le cristal liquide qui devient homéotrope sur une zone restreinte, car les stries huileuses sont toujours visibles au microscope optique. Ces résultats suggèrent une localisation dans la zone plate du joint de grain également, parce qu'on attend que cette déstabilisation, comme nous sommes proches de l'interface avec l'air, soit rendue d'autant plus facile que les couches y sont moins courbées.

Grossièrement, on compte deux dislocations, qui peuvent être quadruples en haut du joint de grain, séparées par 20nm, d'après la forme du joint de grain obtenue par l'analyse des résultats de diffraction des rayons X (fig.4.22c ou d). Si on compte 4 NPs par dislocation, séparées par 4nm, on aboutit à 8nm qui séparent les chaînes extrêmes des deux dislocations. Autrement dit, on attend deux rubans séparés de 8nm. Or, le calcul de la réponse plasmonique d'un ruban composé de 4 NPs en largeur, en réseau hexagonal, avec un diamètre égal à 4,2 nm, dans un environnement de thiol, et une distance bord à bord de 0,5 nm, a été calculé par notre collègue Olivier Merchiers du CRPP à Bordeaux, dans le cadre de la théorie de Mie généralisée. On trouve pour un ruban long de 45 NPs, une longueur d'onde de 574 nm parallèlement au ruban (en accord avec ce qu'on trouve expérimentalement perpendiculairement aux stries), mais seulement 522 nm perpendiculairement au ruban. Cela fait penser qu'il n'y a pas 4 NPs localisées dans une dislocation et 4 autres dans une autre dislocation. Cela ne serait d'ailleurs pas très en accord avec la déstabilisation observée au-dessus du joint de grain, qui ne devrait pas avoir lieu pour des NPs « enfermées » dans une « grande » dislocation. Ce résultat suggère plutôt une localisation des NPs dans une assemblée de petites dislocations dispersées au sommet du joint de grain.

Au fur et à mesure que la concentration augmente, les dislocations se remplissent avec la distance entre NPs, le long des dislocations, imposées par attraction de Van der Waals et répulsion stérique, comme dans la monocouche. Puis, le nombre de dislocations « remplies » augmentant, les chaînes se mettent à interagir de plus en plus, pour mener à un réseau bidimensionnel dont la distance entre chaîne est imposée par la densité en dislocation, essentiellement la même pour les deux lots. Notons par ailleurs que ce mécanisme propose une distance entre chaînes qui diminue plutôt continûment quand la concentration augmente en accord avec les résultats de GISAXS. Pour le Lot 2, on met en évidence qu'à forte concentration la distance entre chaînes doit être au maximum de 4 nm. Le passage du réseau linéaire à l'organisation bidimensionnelle

fait apparaître le caractère fini de l'organisation en particulier parallèlement aux chaînes, car on attend une structure en ruban plus large perpendiculairement aux stries. On attend que la largeur du ruban soit imposée par la taille latérale du haut du joint de grain, aux alentours de 70nm (figure 4.22). Il sera donc important de sonder comment la réponse optique du ruban varie quand sa largeur diminue, le modèle utilisé sur la figure 5.8 faisant 118 nm de large. Enfin, en comparant les deux lots à forte concentration, on trouve un décalage de la résonance de plasmon perpendiculairement aux stries quasi-identique, par rapport aux particules isolées. Étant donné la taille proche des deux particules, cela suggère qu'en même temps la distance entre chaînes et la taille des rubans est sinon identique du moins proche. Il nous faudrait calculer la réponse optique d'un ruban d'organisation de type rectangulaire centré dans le cas du Lot 1 pour strictement confirmer cette hypothèse. Comme nous avons vu qu'en revanche, la distance entre particules n'est pas la même parallèlement aux stries pour les deux lots, on en déduit que la distance, perpendiculairement aux stries, est imposée par les dislocations qui induisent une compression des particules plus forte que la répulsion stérique. Cependant, si la distance entre chaînes varie continûment quand la concentration augmente, une hypothèse est alors qu'il y a réorganisation de la zone haute du joint de grain en présence de NPs. Il pourrait s'agir en particulier d'une recombinaison de cette zone, en présence de nanoparticules, en dislocations denses et plus petites. Cette recombinaison serait alors dépendante de la concentration.

Dans ce chapitre, on confirme finalement les deux hypothèses que nous avons envisagées au chapitre 3 : le mur de courbure comme les dislocations du joint de grain piègent les nanoparticules. Nous démontrons en plus, que le site préférentiel est situé au niveau du mur courbure. Néanmoins, comme d'après [Oswald 2005b] l'extension spatiale ξ , de la déformation dans un smectique est de courte portée, on n'attend pas une propagation de la déformation à longue portée : la raison du piégeage par ce site préférentiel, plutôt que par les dislocations en haut du joint grain, n'est donc pas claire. Cela peut être dû à la cinétique de formation du film en présence du solvant.

Conclusions générales et perspectives

Nous montrons qu'en maîtrisant l'orientation des défauts topologiques d'un cristal liquide, on peut contrôler l'organisation de nanoparticules le long des défauts et créer des propriétés optiques anisotropes.

Nous sommes capables de créer des défauts linéaires tous orientés le long d'une direction unique, par frustration d'un film mince (< 500 nm) de cristal liquide smectique (le 8CB) entre deux ancrages antagonistes ; c'est à dire que les molécules, et donc les couches de molécules dans le cas d'un smectique, sont désorientées de 90° , depuis l'interface avec le substrat jusqu'à l'interface à l'air. Les couches déformées se réorganisent en réseau de défauts localisés. L'utilisation d'un substrat de polymère frotté permet de définir une direction unique de l'ancrage des molécules à l'interface avec le substrat, et donc d'orienter ces défauts smectiques, qui sont des murs de courbures et des joints de grain tournants uniformément sur tout le substrat.

Ces défauts, qui sont constitués de dislocations, sont des pièges stables pour les nanoparticules, en particulier des nanoparticules d'or et des quantum-dots dont la taille est de l'ordre de grandeur d'une couche moléculaire, ou du cœur des petites dislocations. Ce résultat est en accord avec les observations faites sur des phases cristal liquide moins ordonnées, les phases bleues cholestériques stabilisées par des réseaux de disinclinaisons. En revanche, en contrôlant l'orientation des défauts et la concentration en nanoparticules, nous montrons que nous pouvons aller plus loin qu'une simple accumulation des nanoparticules dans des cœurs de défaut, et nous étudions comment l'organisation se met en place.

Des études séparées des nanoparticules d'or isolées et du cristal liquide pur, permettent d'interpréter les caractérisations faites sur les films hybrides : en combinant les techniques optiques de spectrophotométrie visibles (UV-Vis, Raman), aux techniques de diffraction des rayons X (en particulier le GISAXS), on remonte à la structure des films hybrides. Des calculs dans l'approximation dipolaire permettent de démêler les observations de couplage électromagnétique anisotrope des nanoparticules d'or organisées au sein du cristal liquide.

Un résultat majeur est la réussite à former des chaînes individuelles de nanoparticules, toutes orientées suivant une direction unique sur un même échantillon : au sein de ces chaînes, les particules peuvent être isolées les unes des autres, ou couplées électromagnétiquement lorsqu'on joue sur la concentration. Par conséquent, nous créons un système avec une réponse optique anisotrope activable par la polarisation de la lumière.

A partir de ces observations, nous identifions les phénomènes physiques responsables de l'organisation des particules et de leur réponse optique collective.

En particulier, nous montrons que le site de piégeage préférentiel des nanoparti-

cules, parmi les différents sites identifiés au sein de la matrice, est une dislocation, située en bas des murs de courbure.

En variant la concentration, le réseau linéaire de nanoparticules initialement isolées les unes des autres se densifie : les cœurs de dislocation sont progressivement remplis, et des chaînes nucléent, leur taille étant liée à la densité locale de nanoparticules. Les alignements sont larges d'un diamètre d'une nanoparticule. Ceci montre que le cœur des dislocations smectiques est du même ordre de grandeur ou plus petit que le diamètre des nanoparticules. La distance entre nanoparticules, le long des chaînes, est fixée par les interactions entre nanoparticules, attraction de Van der Waals et répulsion stérique sans pression supplémentaire due au cristal liquide.

Lorsque la concentration augmente encore, nous montrons que le réseau linéaire se transforme en un réseau bidimensionnel dont une direction dense doit être parallèle aux stries. Ainsi, à forte concentration nous mettons en évidence que la zone de piège doit être un réseau de dislocations a priori de petits vecteurs de Burgers. Parallèlement aux chaînes, la distance entre particules dépend de la taille des nanoparticules, comme le révèle notre comparaison de particules d'or de tailles légèrement différentes en lien avec l'augmentation de la répulsion stérique avec la taille, due à la présence du greffage des molécules de dodecanethiol. En revanche, perpendiculairement, cette distance est imposée par la distance entre dislocations, et donc quasi identiques pour les deux types de nanoparticules. L'hypothèse d'un phénomène d'accumulation autour d'une chaîne initiale, est éliminée par l'observation (en GISAXS) d'une évolution continue de la distance entre nanoparticules.

L'étude par diffraction des rayons X, complétée par la microscopie optique et l'AFM sur le système smectique pur, nous permet de retrouver le modèle du joint de grain tournant établi précédemment sur un autre substrat le MoS₂ et de l'affiner : nous montrons que des dislocations sont présentes en haut du joint et non en bas. Nous mettons en évidence l'existence d'une sous-couche, a priori dépourvue de dislocations du fait du fort coût énergétique d'une dislocation en comparaison avec une zone d'ancrage brisé, où les couches planes arrivent au contact du substrat. L'évolution de cette sous couche est cependant plus rapide que celle des couches qui tournent : les couches perpendiculaires en augmentant plus rapidement permettent d'éviter une trop grande surface où l'ancrage est brisé.

Cette étude nous permet de localiser le réseau de dislocations contenant les nanoparticules en haut du joint de grain : ce résultat est en accord avec les résultats d'AFM d'une part, qui révèlent des trous d'une dizaine de nanomètres en surface, du fait d'une déstabilisation dans cette région par les nanoparticules, ainsi qu'avec les résultats de SERS d'autre part, qui montrent que l'environnement proche des particules est désordonné à forte concentration.

Enfin, dans le modèle structural proposé pour les stries huileuses, nous calculons la présence de dislocations de vecteurs de Burgers de valeur 3 ou 4 au sommet du joint de grain tournant. Ceci est en désaccord avec une organisation des nanoparticules dans des dislocations uniques et serrées. Ceci peut suggérer que :

- le système est dynamique et les dislocations se reconstruisent en fonction de

la concentration en nanoparticules.

- ces dislocations sont à l’origine sans nanoparticules, reconstruites en une assemblée de petites dislocations.

La mise en évidence de deux types de piégeage, avec un site préférentiel dans la dislocation du mur de courbure s’interprète par un des deux types de dislocations plus stable que l’autre pour le piégeage. Nous montrons grâce au SERS, qu’au niveau du site de piégeage à faible concentration, il n’y a pas de désordre supplémentaire induit par la présence des nanoparticules. Du fait de l’orientation homéotrope des ligands autour de la nanoparticule, le désordre éventuellement créé l’est uniquement dans la direction du mur. Ce n’est pas le cas des dislocations en haut du joint de grain tournant, où une déformation élastique supplémentaire est induite dans le cristal liquide. Ainsi, la diminution du gain d’énergie de cœur de dislocation, est moins grande en bas du mur de courbure, qu’en haut du joint de grain.

Cependant, comme d’après [Oswald 2005b] l’extension spatiale ξ , de la déformation dans un smectique est de courte portée, on n’attend pas une propagation de la déformation à longue portée. L’origine de l’attraction des nanoparticules par ce site préférentiel n’est donc toujours pas claire. Notons néanmoins que l’attraction a lieu lors de la formation du film en présence du solvant.

Travaux en cours et Perspectives

Des études par ellipsométrie en collaboration avec Bruno Gallas, sont en cours pour confirmer par un modèle optique, la structure établie par rayons X. Dans un deuxième temps, la question du signal ellipsométrique sur système hybride sera abordé. Des analyses GISAXS d’échantillons faiblement concentrés (régime de « chaînes ») sont également prévues pour observer le rapprochement des bandes GISAXS ou leur disparition perpendiculairement aux stries.

Du point de vue des nano-objets, il serait intéressant, en conservant leur caractère sphérique, d’étudier de plus grosses nanoparticules, afin d’accentuer le caractère anisotrope des propriétés optiques, mais également pour analyser s’il existe ou non, un phénomène de recombinaison des dislocations en haut du joint de grain en présence de grosses nanoparticules.

Comme nous avons vu qu’il est possible de créer des alignements de particules isotropes, la question se pose également de la capacité des défauts à orienter des nanoparticules de forme allongée.

Nous avons commencé à répondre à cette question en remplaçant les nanoparticules par des nanobâtonnets fluorescents. Nous avons mélangé des « Dot-in-rods » (fig5.24c), constitués d’un cœur sphérique de CdSe excentré entouré d’une coquille anisotrope de CdS. Ils ont la particularité de se comporter comme des dipôles quasi-1D [Pisanello 2010]. Cette étude a été développée dans le cadre du stage de Master 2 de Laurent Pelliser, maintenant en thèse pour la poursuite de ces travaux. Elle est menée en étroite collaboration avec l’équipe d’Alberto Bramati du LKB.

Les premiers résultats montrent que les nanobâtonnets sont majoritairement

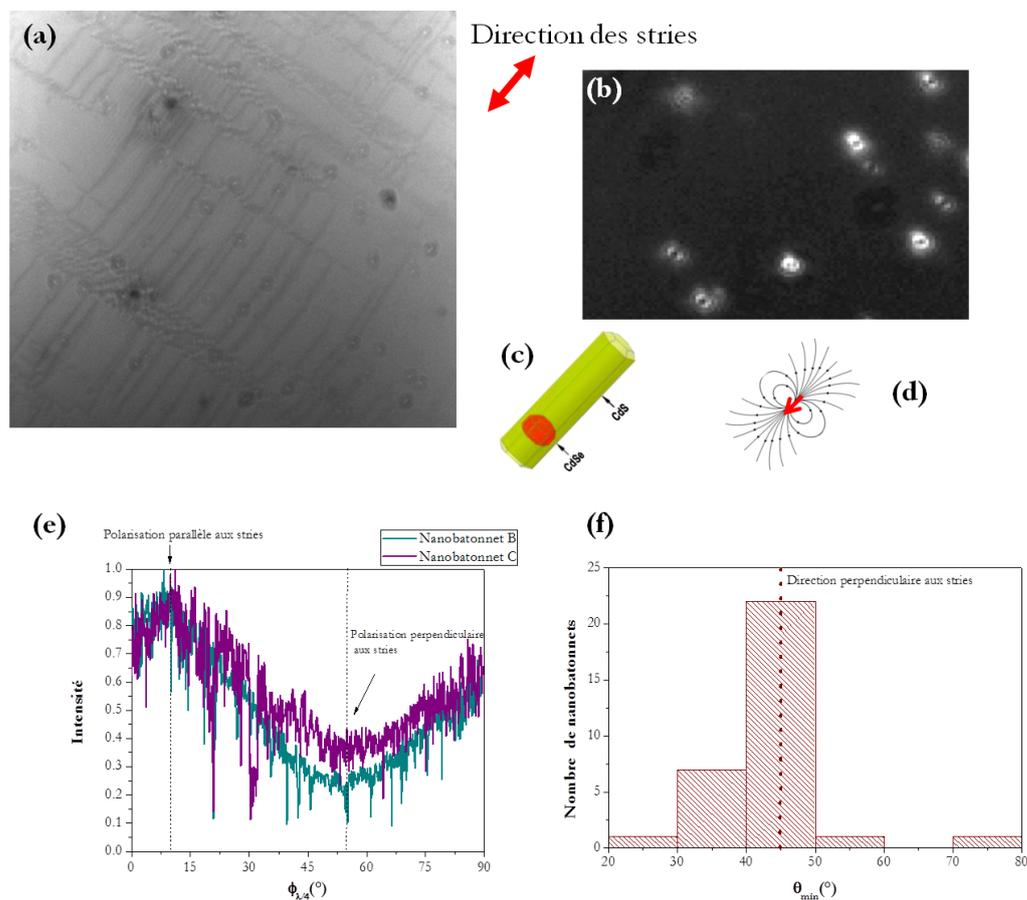


FIGURE 5.24 – a) Image de microscopie à fluorescence des stries huileuses en présence de nanobâtonnets de CdSe-CdS. b) Image de microscopie à fluorescence mettant en évidence l'orientation des dipôles d'émission de fluorescence des nanobâtonnets au sein des stries huileuses. c) Schéma d'un nanobâtonnet de CdSe-CdS [Krahne 2011] d) Schéma du diagramme de rayonnement d'un dipôle 1D e) Diagramme de polarisation de l'émission de la fluorescence des nanobâtonnets dans le cristal liquide. e) Distribution du minimum d'intensité en fonction de l'angle de la lame quart d'onde.

orientés le long des stries (fig5.24). Le rayonnement dipolaire observé en image de défocalisation [Pisanello 2010] montre un axe sombre parallèlement aux stries. Les diagrammes de rayonnement obtenus sur des nanobâtonnets isolés (émetteur de photons uniques), montrent que l'émission des nanobâtonnets (fig5.24d) est orientée majoritairement selon une même direction, alors que ces objets sont isolés les uns des autres (fig5.24e). Nous réussissons donc, non seulement à localiser des nano-objets suivant des lignes, mais également à orienter des nanobâtonnets. Cela laisse présager la possibilité de créer des lignes de bâtonnets aux propriétés de couplage électromagnétiques originales. La suite de ce travail sera d'augmenter la concentration en particules pour tenter de former des chaînes de nanobâtonnets et étudier le phénomène de couplage entre les particules.

Finalement, comme nous voyons que l'orientation des défauts permet une organisation fine des nanoparticules, une autre perspective est d'utiliser des substrats structurés imposant des orientations définies aux molécules en surface pour créer des réseaux maîtrisés et originaux (en collaboration avec Charles Rosenblatt, de Case Western Reserve University (USA), qui pourraient permettre des auto-organisations de nanoparticules aux motifs uniques.

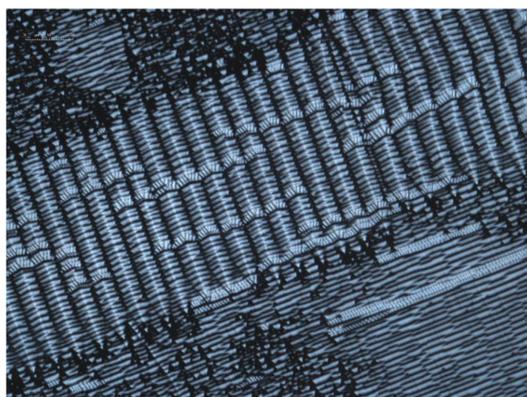


FIGURE 5.25 – Image de microscopie optique polarisée en transmission entre polariseur et analyseur croisés d'un film mince de 8CB, sur un substrat de polyimide lithographié par AFM.

Abaque des teintes de Newton

Différence de marche δ (nm)	P/A croisés	P/A parallèles	Epaisseur e (nm)
Premier ordre			
0	noir	blanc	0
40	gris de fer	blanc	12,53525541
97	gris lavande	blanc jaunâtre	30,39799436
158	bleu gris	blanc brunâtre	49,51425885
218	gris plus clair	brun jaune	68,31714196
234	blanc verdâtre	brun	73,33124412
259	blanc	rouge clair	81,16577875
267	blanc jaunâtre	rouge carmin	83,67282983
275	jaune paille pâle	brun rouge sombre teinte	86,17988092
281	jaune paille	violet sombre sensible	88,06016923
306	jaune clair	indigo	95,89470385
332	jaune vif	bleu	104,0426199
430	jaune brun	bleu gris	134,7539956
505	orangé rougeâtre	vert bleuâtre	158,2575995
536	rouge chaud	vert pâle	167,9724224
551	rouge plus foncé	vert jaunâtre	172,6731432
Deuxième ordre			
	Teinte sensible		
565	pourpre	vert plus clair	177,0604826
575	violet	jaune verdâtre	180,1942965
589	indigo	jaune d'or	184,5816359
664	bleu de ciel	orangé	208,0852397
728	bleu verdâtre	orangé brunâtre	228,1416484
747	vert	rouge carmin clair	234,0958947
826	vert plus clair	pourpre teinte	258,8530241
843	vert jaunâtre	pourpre violacé sensible	264,1805077
866	jaune verdâtre	violet	271,3882795
910	jaune pur	indigo	285,1770605
948	orangé	bleu sombre	297,0855531
998	orangé rougeâtre vif	bleu verdâtre	312,7546224
1101	rouge violacé foncé	vert	345,032905
Troisième ordre			
	Teinte sensible		
1128	violet bleuâtre clair	vert jaunâtre	353,4942024
1151	indigo	jaune sale	360,7019743
1258	bleu (teinte verdâtre)	couleur chair	394,2337825
1334	vert de mer	Rouge brun	418,0507678
1376	vert brillant	Violet teinte	431,212786
1426	jaune verdâtre	bleu violacé grisâtre sensible	446,8818552

FIGURE 5.26 – Abaque des teintes de Newton : épaisseur des films déterminée entre polariseur et analyseur parallèles à l'ancrage.

Bibliographie

- [Amendola 2009] V. Amendola et M. Meneghetti. *Size Evaluation of Gold Nanoparticles by UV-vis Spectroscopy*. Journal of physical chemistry C, vol. 113, pages 4277–4285, 2009. (Cité en page 45.)
- [Andres 1996] R.P. Andres, J.D. Bielefeld, J.I. Henderson, D.B. Janes, V.R. Kolagunta, C.P. Kubiak, W.J. Mahoney et R.G. Osifchin. *Self-assembly of a two-dimensional superlattice of molecularly linked metal clusters*. Science, vol. 273, pages 1690–1693, 1996. (Cité en page 70.)
- [Ayeb 2012] H. Ayeb, J. Grand, H. Sellame, S. Truong, J. Aubard, N. Felidj, A. Mlayah et E. Lacaze. *Gold nanoparticles in a cholesteric liquid crystal matrix : self-organization and localized surface plasmon properties*. Journal of Materials Chemistry, vol. 22, pages 7856–7862, 2012. (Cité en pages 30, 34, 86 et 107.)
- [Ayuela 2012] A. Ayuela, P. Crespo, M. A. Garcia, A. Hernando et P. M. Echenique. *sp magnetism in clusters of gold thiolates*. New journal of physics, vol. 14, page 013064, 2012. (Cité en page 68.)
- [Babonneau 2010] D. Babonneau. *FitGISAXS : software package for modelling and analysis of GISAXS data using IGOR Pro*. Journal of Applied Crystallography, vol. 43, pages 929–936, 2010. (Cité en page 183.)
- [Bai 2011] Y. Bai et N. L. Abbott. *Recent Advances in Colloidal and Interfacial Phenomena Involving Liquid Crystals*. Langmuir, vol. 27, pages 5719–5738, 2011. (Cité en page 23.)
- [Bain 1989] C.D. Bain, J. Evall et G.M. Whitesides. *Formation of monolayer by the coadsorption of thiols on gold- variation in the head group, tail group, and solvent*. Journal of the american chemical society, vol. 111, pages 7155–7164, 1989. (Cité en page 67.)
- [Bassani 1989] G.F. Bassani et G.P. Parravicini. *Electronic states and optical transitions in solids*. International series of monographs in the science of the solid state. Pergamon Press, 1989. (Cité en page 42.)
- [Berthelot 2009] J. Berthelot, A. Bouhelier, C. Huang, J. Margueritat, G. Colas-des Francs, E. Finot, J-C. Weeber, A. Dereux, S. Kostcheev, H. I. E. Ahrach, A-L. Baudrion, J. Plain, R. Bachelot, P. Royer et G. P. Wiederrecht. *Tuning of an Optical Dimer Nanoantenna by Electrically Controlling Its Load Impedance*. Nano Letters, vol. 9, pages 3914–3921, 2009. (Cité en pages 58, 59 et 60.)
- [Bigioni 2006] T.P. Bigioni, X.M. Lin, T.T. Nguyen, E. Corwin, T.A. Witten et H.M. Jaeger. *Kinetically driven self assembly of highly ordered nanoparticle monolayers*. Nature materials, vol. 5, pages 265–270, 2006. (Cité en page 71.)

- [Bisoyi 2011] H. K. Bisoyi et S. Kumar. *Liquid-crystal nanoscience : an emerging avenue of soft self-assembly*. Chemical Society Reviews, vol. 40, pages 306–319, 2011. (Cité en pages 1 et 23.)
- [Bitar 2011] R. Bitar, G. Agez et M. Mitov. *Cholesteric liquid crystal self-organization of gold nanoparticles*. Soft Matter, vol. 7, pages 8198–8206, 2011. (Cité en page 30.)
- [Blach 2006] J.-F. Blach, M. Warenghem et D. Bormann. *Probing thick uniaxial birefringent medium in confined geometry : A polarised confocal micro-Raman approach*. Vibrational Spectroscopy, vol. 41, pages 48 – 58, 2006. (Cité en page 175.)
- [Blanc 2001] C. Blanc et M. Kleman. *The confinement of smectics with a strong anchoring*. European Physical Journal E, vol. 4, pages 241–251, 2001. (Cité en page 21.)
- [Bobbert 1987] P. A. Bobbert et J. Vlieger. *The Polarizability of A Spheroidal Particle On A Substrate*. Physica A, vol. 147, pages 115–141, 1987. (Cité en page 62.)
- [Bohley 2008] C. Bohley et R. Stannarius. *Inclusions in free standing smectic liquid crystal films*. Soft Matter, vol. 4, pages 683–702, 2008. (Cité en page 27.)
- [Bohren 1983] C.F. Bohren et D.R. Huffman. Absorption and scattering of light by small particles. Wiley science paperback series. Wiley, 1983. (Cité en pages 39, 41, 46, 49, 51 et 56.)
- [Borensztein 1984] Y. Borensztein, F. Ab les et T. Lopez-Rios. *Frequency Shifts of an Ensemble of Electric Dipole Resonances Near a Conducting Surface*. Phys. Rev. Lett., vol. 53, pages 854–854, 1984. (Cité en page 60.)
- [Borensztein 1986] Y. Borensztein, P. Deandres, R. Monreal, T. Lopez-Rios et F. Flores. *Blue Shift of the Dipolar Plasma Resonance In Small Silver Particles On An Alumina Surface*. Physical Review B, vol. 33, pages 2828–2830, 1986. (Cité en pages 45 et 51.)
- [Born 1999] M. Born, E. Wolf, A.B. Bhatia, P.C. Clemmow, D. Gabor, A.R. Stokes, A.M. Taylor, P.A. Wayman et W.L. Wilcock. Principles of optics : Electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light. Cambridge University Press, 1999. (Cité en pages 46, 57, 58 et 66.)
- [Bradshaw 1985] M. J. Bradshaw, E. P. Raynes, J. D. Bunning et T. E. Faber. *The Frank Constants of Some Nematic Liquid-crystals*. Journal De Physique, vol. 46, pages 1513–1520, 1985. (Cité en page 9.)
- [Brust 1994] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin et R. Whyman. *Synthesis of thiol-derivated gold nanoparticles in a 2 phase liquid-liquid system*. Journal of the chemical society-chemical communications, pages 801–802, 1994. (Cité en page 67.)

- [Brust 1995] M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D.J. Schiffrin et C. Kiely. *Synthesis and reactions of functionalized gold nanoparticles*. Journal of the chemical society-chemical communications, pages 1655–1656, 1995. (Cité en page 67.)
- [Cassius 1685] A. Cassius. *Andree cassii d. hamburgensis de extremo illo et perfectissimo naturae opificio ac principe terraenorum sidere auro : De admiranda ejus natura, generatione, affectionibus, effectis, atque ad operationes artis habitudine : Cogitata nobilioribus experimentis illustrata ...* Wolffus, 1685. (Cité en page 38.)
- [Castellano 1983] J.A. Castellano. *Surface anchoring of liquid crystal molecules on various substrates*. Molecular Crystals and Liquid Crystals, vol. 94, pages 33–41, 1983. (Cité en page 15.)
- [Chen 2010] H-S. Chen, C-W. Chen, C-H. Wang, F.-C. Chu, C.-Y. Chao, C.-C. Kang, P.-T. Chou et Y.-F. Chen. *Color-Tunable Light-Emitting Device Based on the Mixture of CdSe Nanorods and Dots Embedded in Liquid-Crystal Cells*. Journal of Physical Chemistry C, vol. 114, pages 7995–7998, 2010. (Cité en page 34.)
- [Coronado 2003] E. A. Coronado et G. C. Schatz. *Surface plasmon broadening for arbitrary shape nanoparticles : A geometrical probability approach*. Journal of Chemical Physics, vol. 119, pages 3926–3934, 2003. (Cité en pages 44 et 45.)
- [de Gennes 1995] P.G. de Gennes et J. Prost. *The physics of liquid crystals*. International Series of Monographs on Physics. Clarendon Press, 1995. (Cité en pages 3, 8, 9, 10 et 94.)
- [De Sio 2011] L. De Sio, R. Caputo, U. Cataldi et C. Umeton. *Broad band tuning of the plasmonic resonance of gold nanoparticles hosted in self-organized soft materials*. Journal of Materials Chemistry, vol. 21, pages 18967–18970, 2011. (Cité en page 34.)
- [Deegan 1997] R.D. Deegan, O. Bakajin, T.F. Dupont, G. Huber, S.R. Nagel et T.A. Witten. *Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops*. Nature, vol. 389, pages 827–829, 1997. (Cité en pages 71 et 100.)
- [Denkov 1993] N.D. Denkov, O.D. Velev, P.A. Kralchevsky, I.B. Ivanov, H. Yoshimura et K. Nagayama. *2-Dimensional crystallization*. Nature, vol. 361, page 26, 1993. (Cité en pages 70 et 100.)
- [Dierking 2006] I. Dierking. *Textures of liquid crystals*. John Wiley & Sons, 2006. (Cité en pages 8 et 9.)
- [Dif 2008] A. Dif, E. Henry, F. Artzner, M. Baudy-Flo'ch, M. Schmutz, M. Dahan et V. Marchi-Artzner. *Interaction between Water-Soluble Peptidic CdSe/ZnS Nanocrystals and Membranes : Formation of Hybrid Vesicles and Condensed Lamellar Phases*. Journal of the American Chemical Society, vol. 130, pages 8289–8296, 2008. (Cité en page 23.)
- [Doremus 1964] R. H. Doremus. *Plasma Resonances In Small Metallic Particles*. Journal of Applied Physics, vol. 35, page 3456, 1964. (Cité en page 50.)

- [Draine 1994] B. T. Draine et P. J. Flatau. *Discrete-dipole Approximation For Scattering Calculations*. Journal of the Optical Society of America A-optics Image Science and Vision, vol. 11, pages 1491–1499, 1994. (Cité en pages 55 et 66.)
- [Dridi 2009] M. Dridi et A. Vial. *Modeling of metallic nanostructures embedded in liquid crystals : application to the tuning of their plasmon resonance*. Optics Letters, vol. 34, pages 2652–2654, 2009. (Cité en page 58.)
- [Dridi 2010] M. Dridi et A. Vial. *FDTD Modeling of Gold Nanoparticles in a Nematic Liquid Crystal : Quantitative and Qualitative Analysis of the Spectral Tunability*. The Journal of Physical Chemistry C, vol. 114, pages 9541–9545, 2010. (Cité en page 58.)
- [Enustun 1963] B.V. Enustun et J. Turkevich. *Coagulation of colloidal gold*. Journal of the american chemical society, vol. 85, page 3317, 1963. (Cité en pages 67 et 88.)
- [Etchegoin 2006] P. G. Etchegoin, E. C. Le Ru et M. Meyer. *An analytic model for the optical properties of gold*. Journal of Chemical Physics, vol. 125, page 164705, 2006. (Cité en page 44.)
- [Etchegoin 2007] P. G. Etchegoin, E. C. Le Ru et M. Meyer. *An analytic model for the optical properties of gold (vol 125, pg 164705, 2006)*. Journal of Chemical Physics, vol. 127, page 189901, 2007. (Cité en page 44.)
- [Faraday 1857] M. Faraday. *The Bakerian Lecture : Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, vol. 147, pages 145–181, 1857. (Cité en pages 38 et 67.)
- [Fleury 2009] J. B. Fleury, D. Pires et Y. Galerne. *Self-Connected 3D Architecture of Microwires*. Physical Review Letters, vol. 103, page 267801, 2009. (Cité en page 26.)
- [Fréedericksz 1927] V. Fréedericksz et A. Repiewa. *Theoretisches und Experimentelles zur Frage nach der Natur der anisotropen Fl ussigkeiten*. Zeitschrift fur Physik, vol. 42, pages 532–546, 1927. (Cité en page 58.)
- [Fréedericksz 1933] V. Fréedericksz et V. Zolina. *Forces causing the orientation of an anisotropic liquid*. Transactions of the Faraday Society, vol. 29, pages 0919–0930, 1933. (Cité en page 58.)
- [Freestone 2007] I. Freestone, N. Meeks, M. Sax et C. Higgitt. *The Lycurgus Cup : A Roman nanotechnology*. Gold Bulletin, vol. 40, pages 270–277, 2007. (Cité en page 38.)
- [Friedel 1922] G. Friedel. *Les  tats mésomorphes de la matière*. Annales de Physique, vol. 18, page 273–474, 1922. (Cité en page 4.)
- [Gans 1912] R. Gans. *The shape of ultra microscopic gold particles*. Annalen Der Physik, vol. 37, pages 881–900, 1912. (Cité en page 54.)
- [Garcia 2005] M.A. Garcia, J. de la Venta, P. Crespo, J. LLopis, S. Penades, A. Fernandez et A. Hernando. *Surface plasmon resonance of capped Au nanopar-*

- tics*. Physical review B, vol. 72, page 241403, 2005. (Cité en pages 45, 57, 67, 68, 82 et 84.)
- [Genzel 1975] L. Genzel, T. P. Martin et U. Kreibig. *Dielectric Function and Plasma Resonances of Small Metal Particles*. Zeitschrift Fur Physik B-condensed Matter, vol. 21, pages 339–346, 1975. (Cité en pages 45 et 51.)
- [Ghosh 2004] S.K. Ghosh, S. Nath, S. Kundu, K. Esumi et T. Pal. *Solvent and ligand effects on the localized surface plasmon resonance (LSPR) of gold colloids*. Journal of physical chemistry B, vol. 108, pages 13963–13971, 2004. (Cité en pages 50, 55 et 57.)
- [Ghosh 2007] S. K. Ghosh et T. Pal. *Interparticle coupling effect on the surface plasmon resonance of gold nanoparticles : From theory to applications*. Chemical reviews, vol. 107, pages 4797–4862, 2007. (Cité en pages 50, 66 et 69.)
- [Giersig 1993] M. Giersig et P. Mulvaney. *Preparation of ordered colloid monolayers by electrophoretic deposition*. Langmuir, vol. 9, pages 3408–3413, 1993. (Cité en page 67.)
- [Goodby 2008] J. W. Goodby, I. M. Saez, S. J. Cowling, V. Gortz, M. Draper, A. W. Hall, S. Sia, G. Cosquer, S. E. Lee et E. P. Raynes. *Transmission and amplification of information and properties in nanostructured liquid crystals*. Angewandte Chemie-international Edition, vol. 47, pages 2754–2787, 2008. (Cité en page 23.)
- [Graham 1861] T. Graham. *Liquid Diffusion Applied to Analysis*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, vol. 151, pages 183–224, 1861. (Cité en page 38.)
- [Grand 2004] J. Grand. *Plasmons de surface nanoparticules : spectroscopie d’extinction en champs proche et lointain, diffusion raman exaltée*. Thèse, Université de Technologie de Troyes, 2004. (Cité en pages 55, 174 et 180.)
- [Grand 2006] J. Grand, P. M. Adam, A. S. Grimault, A. Vial, M. L. De la Chapelle, J. L. Bijeon, S. Kostcheev et P. Royer. *Optical extinction Spectroscopy of oblate, prolate and ellipsoid shaped gold nanoparticles : Experiments and theory*. Plasmonics, vol. 1, pages 135–140, 2006. (Cité en page 54.)
- [Grandjean 1937] François Grandjean. *Autobiographie scientifique*, 1937. (Cité en page 15.)
- [Greget 2011] R. Greget. *Propriétés magnétiques des nanoparticules d’or fonctionnalisées*. Thèse, Université de Strasbourg, 2011. (Cité en pages 67, 76, 79 et 169.)
- [Grzelczak 2010] M. Grzelczak, J. Vermant, E. M. Furst et L. M. Liz-Marzan. *Directed Self-Assembly of Nanoparticles*. Acs Nano, vol. 4, pages 3591–3605, 2010. (Cité en pages 1 et 23.)
- [Guéguan 2008] R. Guéguan. *Etude des propriétés d’un cristal liquide (8CB) confiné dans des nanopores unidirectionnels*. Thèse, Université de Rennes I, 2008. (Cité en page 175.)

- [Hakkinen 2012] H. Hakkinen. *The gold-sulfur interface at the nanoscale*. Nature chemistry, vol. 4, pages 443–455, 2012. (Cité en page 67.)
- [Halas 2011] N. J. Halas, S. Lal, W-S. Chang, S. Link et P. Nordlander. *Plasmons in Strongly Coupled Metallic Nanostructures*. Chemical reviews, vol. 111, pages 3913–3961, 2011. (Cité en page 50.)
- [Hao 2007] F. Hao et P. Nordlander. *Efficient dielectric function for FDTD simulation of the optical properties of silver and gold nanoparticles*. Chemical Physics Letters, vol. 446, pages 115–118, 2007. (Cité en page 44.)
- [Hegmann 2007] T. Hegmann, H. Qi et V. M. Marx. *Nanoparticles in liquid crystals : Synthesis, self-assembly, defect formation and potential applications*. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, vol. 17, pages 483–508, 2007. (Cité en page 23.)
- [Holland 1984] W. R. Holland et D. G. Hall. *Frequency Shifts of an Electric-Dipole Resonance near a Conducting Surface*. Phys. Rev. Lett., vol. 52, pages 1041–1044, 1984. (Cité en page 60.)
- [Hostetler 1998] M.J. Hostetler, J.E. Wingate, C.J. Zhong, J.E. Harris, R.W. Vachet, M.R. Clark, J.D. Londono, S.J. Green, J.J. Stokes, G.D. Wignall, G.L. Glish, M.D. Porter, N.D. Evans et R.W. Murray. *Alkanethiolate gold cluster molecules with core diameters from 1.5 to 5.2 nm : Core and monolayer properties as a function of core size*. Langmuir, vol. 14, pages 17–30, 1998. (Cité en pages 67, 72, 76, 79 et 84.)
- [Hovel 1993] H. Hovel, S. Fritz, A. Hilger, U. Kreibig et M. Vollmer. *Width of cluster plasmon resonances-bulk dielectric functions and chemical interface damping*. Physical Review B, vol. 48, pages 18178–18188, 1993. (Cité en pages 45, 50 et 55.)
- [Hunt 1976] L. Hunt. *The true story of Purple of Cassius*. Gold Bulletin, vol. 9, pages 134–139, 1976. (Cité en page 38.)
- [Iwakabe 1992] Y. Iwakabe, M. Hara, K. Kondo, S. Ohara, A. Mukoh et H. Sasabe. *Anchoring structure of binary mixture of liquid crystal studied by scanning tunneling microscopy*. Japanese journal of applied physics part 2 - letters, vol. 31, pages L1771–L1774, 1992. (Cité en page 15.)
- [Jackson 1962] J.D. Jackson. *Classical electrodynamics*. Wiley, 1962. (Cité en pages 46 et 133.)
- [Jain 2007] P. K. Jain, W. Y. Huang et M. A. El-Sayed. *On the universal scaling behavior of the distance decay of plasmon coupling in metal nanoparticle pairs : A plasmon ruler equation*. Nano Letters, vol. 7, pages 2080–2088, 2007. (Cité en pages 62 et 63.)
- [Jain 2008a] P. K. Jain et M. A. El-Sayed. *Noble Metal Nanoparticle Pairs : Effect of Medium for Enhanced Nanosensing*. Nano Letters, vol. 8, pages 4347–4352, 2008. (Cité en pages 63 et 64.)

- [Jain 2008b] P. K. Jain et M. A. El-Sayed. *Surface plasmon coupling and its universal size scaling in metal nanostructures of complex geometry : Elongated particle pairs and nanosphere trimers*. Journal of Physical Chemistry C, vol. 112, pages 4954–4960, 2008. (Cité en pages 62 et 64.)
- [Jain 2010] P. K. Jain et M. A. El-Sayed. *Plasmonic coupling in noble metal nanostructures*. Chemical Physics Letters, vol. 487, pages 153–164, 2010. (Cité en pages 50 et 62.)
- [Jakli 2008] A. Jakli, B. Senyuk, Liao G. et O.D. Lavrentovich. *Colloidal micro-motor in smectic A liquid crystal driven by DC electric field*. Soft Matter, vol. 4, pages 2471–2474, 2008. (Cité en pages 27 et 94.)
- [Johnson 1972] P. B. Johnson et R. W. Christy. *Optical Constants of the Noble Metals*. Physical Review B, vol. 6, pages 4370–4379, 1972. (Cité en pages 42, 43, 50, 52, 82 et 107.)
- [Jones 2011] M. R. Jones, K. D. Osberg, R. J. Macfarlane, M. R. Langille et C. A. Mirkin. *Templated Techniques for the Synthesis and Assembly of Plasmonic Nanostructures*. Chemical reviews, vol. 111, pages 3736–3827, 2011. (Cité en pages 1, 23 et 50.)
- [Karatairi 2010] E. Karatairi, B. Rozic, Z. Kutnjak, V. Tzitzios, G. Nounesis, G. Cordoyiannis, J. Thoen, C. Glorieux et S. Kralj. *Nanoparticle-induced widening of the temperature range of liquid-crystalline blue phases*. Physical Review E, vol. 81, page 041703, 2010. (Cité en pages 29, 32 et 101.)
- [Kawabata 1966] A . Kawabata et R. Kubo. *Electronic properties of fine metallic particles.2. plasma resonance absorption*. Journal of th physical society of Japan, vol. 21, page 1765, 1966. (Cité en pages 45 et 51.)
- [Kelly 2003] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao et G. C. Schatz. *The optical properties of metal nanoparticles : The influence of size, shape, and dielectric environment*. Journal of physical chemistry B, vol. 107, pages 668–677, 2003. (Cité en pages 50, 54, 55 et 60.)
- [Khan 2009] S. J. Khan, F. Pierce, C. M. Sorensen et A. Chakrabarti. *Self-Assembly of Ligated Gold Nanoparticles : Phenomenological Modeling and Computer Simulations*. Langmuir, vol. 25, pages 13861–13868, 2009. (Cité en pages 70, 169 et 170.)
- [Kikuchi 2002] H. Kikuchi, M. Yokota, Y. Hisakado, H. Yang et T. Kajiyama. *Polymer-stabilized liquid crystal blue phases*. Nature materials, vol. 1, pages 64–68, 2002. (Cité en pages 31 et 96.)
- [Kim 2011] Y. H. Kim, D. K. Yoon, H. S. Jeong, O. D. Lavrentovich et H-T. Jung. *Smectic Liquid Crystal Defects for Self-Assembling of Building Blocks and Their Lithographic Applications*. Advanced Functional Materials, vol. 21, pages 610–627, 2011. (Cité en page 21.)
- [Kinkead 2010] B. Kinkead et T. Hegmann. *Effects of size, capping agent, and concentration of CdSe and CdTe quantum dots doped into a nematic liquid*

- crystal on the optical and electro-optic properties of the final colloidal liquid crystal mixture.* Journal of Materials Chemistry, vol. 20, pages 448–458, 2010. (Cité en page 34.)
- [Kleman 2002] M. Kleman, O.D. Lavrentovich et J. Friedel. Soft matter physics : An introduction. Partially Ordered Systems. Springer, 2002. (Cité en page 7.)
- [Kl eman 1977] M. Kl eman. Points. lignes. parois. dans les fluides anisotropes et les solides cristallins. tome i. Les Editions de la Physique, 1977. (Cité en pages 3, 8 et 14.)
- [Koenig 2007] G. M. Koenig, M. V. Meli, J. S. Park, J. J. de Pablo et N. L. Abbott. *Coupling of the plasmon resonances of chemically functionalized gold nanoparticles to local order in thermotropic liquid crystals.* Chemistry of Materials, vol. 19, pages 1053–1061, 2007. (Cité en page 60.)
- [Koenig 2009] G. M. Koenig, J. J. de Pablo et N. L. Abbott. *Characterization of the Reversible Interaction of Pairs of Nanoparticles Dispersed in Nematic Liquid Crystals.* Langmuir, vol. 25, pages 13318–13321, 2009. (Cité en page 28.)
- [Kooij 2011] E. S. Kooij, W. Ahmed, H. J. W. Zandvliet et B. Poelsema. *Localized Plasmons in Noble Metal Nanospheroids.* Journal of Physical Chemistry C, vol. 115, pages 10321–10332, 2011. (Cité en page 55.)
- [Kossyrev 2005] P. A. Kossyrev, A. Yin, S. G. Cloutier, D. A. Cardimona, D. Huang, P. M. Alsing et J. M. Xu. *Electric Field Tuning of Plasmonic Response of Nanodot Array in Liquid Crystal Matrix.* Nano Letters, vol. 5, pages 1978–1981, 2005. (Cité en page 58.)
- [Krahne 2011] R. Krahne, G. Morello, A. Figuerola, C. George, S. Deka et L. Manna. *Physical properties of elongated inorganic nanoparticles.* Physics Reports-review Section of Physics Letters, vol. 501, pages 75–221, 2011. (Cité en pages 23 et 198.)
- [Kreibig 1995] U. Kreibig et M. Vollmer. Optical properties of metal clusters. Num ero v. 25 de Springer series in materials science. Springer, 1995. (Cité en pages 39, 42, 45, 63, 65, 66 et 76.)
- [Lacava 2012] J. Lacava, P. Born et T. Kraus. *Nanoparticle Clusters with Lennard-Jones Geometry.* Nanoletters, vol. 12, pages 3279–3282, 2012. (Cité en page 72.)
- [Lacaze 2004a] E. Lacaze, M. Alba, M. Goldmann, J.P. Michel et F. Rieutord. *Dimerization in the commensurate network of 4-n-octyl-4'-cyanobiphenyl (8CB) molecules adsorbed on MoS2 single crystal.* European Physical Journal B, vol. 39, pages 261–272, 2004. (Cité en pages 15 et 22.)
- [Lacaze 2004b] E. Lacaze, J.P. Michel, M. Goldmann, M. Gailhanou, M. de Boissieu et M. Alba. *Bistable nematic and smectic anchoring in the liquid crystal octylcyanobiphenyl (8CB) adsorbed on a MoS2 single crystal.* Physical Review E, vol. 69, page 041705, 2004. (Cité en pages 15 et 89.)

- [Lacaze 2005] E. Lacaze. *Structures de petite taille en matière molle*. Habilitation à diriger des recherches, Institut des nanosciences de Paris, 2005. (Cité en pages 94 et 153.)
- [Lacaze 2007] E. Lacaze, J.-P. Michel, M. Alba et M. Goldmann. *Planar anchoring and surface melting in the smectic-A phase*. Phys. Rev. E, vol. 76, page 041702, 2007. (Cité en pages 8 et 127.)
- [Lacaze 2011] E. Lacaze, A. Apicella, M. P. De Santo, D. Coursault, M. Alba, M. Goldmann et R. Barberi. *Ordered interfaces for dual easy axes in liquid crystals*. Soft Matter, vol. 7, pages 1078–1083, 2011. (Cité en pages 8 et 15.)
- [Lagerwall 2012] J. P. F. Lagerwall et G. Scalia. *A new era for liquid crystal research : Applications of liquid crystals in soft matter nano-, bio- and micro-technology*. Current Applied Physics, vol. 12, pages 1387–1412, 2012. (Cité en pages 1 et 23.)
- [Laibnis 1992] P.E. Laibnis, R.G. Nuzzo et G.M. Whitesides. *Structure of monolayers formed by coadsorption of 2 normal-alkanethiols of different chain lengths on gold and its relation to wetting*. Journal of physical chemistry, vol. 96, pages 5097–5105, 1992. (Cité en page 70.)
- [Leadbetter 1976] A. J. Leadbetter, J. L. A. Durrant et M. Rugman. *The Density Of 4 n-Octyl-4-Cyano-Biphenyl (8CB)*. Molecular Crystals and Liquid Crystals, vol. 34, pages 231–235, 1976. (Cité en page 6.)
- [Leff 1995] D.V. Leff, P.C. Ohara, J.R. Heath et W.M. Gelbart. *Thermodynamic Control of Gold Nanocrystal Size : Experiment and Theory*. The Journal of Physical Chemistry, vol. 99, pages 7036–7041, 1995. (Cité en pages 67 et 68.)
- [Lehmann 1889] O. Lehmann. *über fließende Kristalle*. Zeitschrift für Physikalische Chemie, vol. 4, page 462, 1889. (Cité en page 4.)
- [Lehmann 2006] M. Lehmann, S.-W. Kang, C. Koehn, S. Haseloh, U. Kolb, D. Schollmeyer, Q. Wang et S. Kumar. *Shape-persistent V-shaped mesogens-formation of nematic phases with biaxial order*. Journal of material chemistry, vol. 16, pages 4326–4334, 2006. (Cité en page 4.)
- [Lerme 2011] J. Lerme. *Size Evolution of the Surface Plasmon Resonance Damping in Silver Nanoparticles : Confinement and Dielectric Effects*. Journal of Physical Chemistry C, vol. 115, pages 14098–14110, 2011. (Cité en page 52.)
- [Li 1994] Z.L. Li et O.D. Lavrentovich. *Surface anchoring and growth-pattern of the field driven 1st order transition in a smectic-A liquid-crystal*. Physical review Letter, vol. 73, pages 280–283, 1994. (Cité en page 15.)
- [Li 2011] C.-Y. Li, C.-M. Wu, S. K. Karna, C.-W. Wang, D. Hsu, C.-J. Wang et W.-H. Li. *Intrinsic magnetic moments of gold nanoparticles*. Physical review B, vol. 83, page 174446, 2011. (Cité en page 68.)

- [Liu 2010] Q. Liu, Y. Cui, D. Gardner, X. Li, S. He et I. I. Smalyukh. *Self-Alignment of Plasmonic Gold Nanorods in Reconfigurable Anisotropic Fluids for Tunable Bulk Metamaterial Applications*. Nano Letters, vol. 10, pages 1347–1353, 2010. (Cité en page 34.)
- [Liz-Marzan 2006] L. M. Liz-Marzan. *Tailoring surface plasmons through the morphology and assembly of metal nanoparticles*. Langmuir, vol. 22, pages 32–41, 2006. (Cité en pages 50 et 53.)
- [Loudet 2004] J. C. Loudet, P. Barois, P. Auroy, P. Keller, H. Richard et P. Poulin. *Colloidal structures from bulk demixing in liquid crystals*. Langmuir, vol. 20, pages 11336–11347, 2004. (Cité en page 25.)
- [Louis 2012] C. Louis et O. Pluchery. Gold nanoparticles for physics, chemistry and biology. Imperial College Press, 2012. (Cité en page 37.)
- [Loysel 1800] P. Loysel. Essai sur l’art de la verrerie ([reprod.]). Bibliothèque nationale de France, 1800. (Cité en page 38.)
- [Lu 2013] X. Lu, K. G. Yager, D. Johnston, C. T. Black et B. M. Ocko. *Grazing-incidence transmission X-ray scattering : surface scattering in the Born approximation*. Journal of Applied Crystallography, vol. 46, pages 165–172, 2013. (Cité en page 134.)
- [Lynch 2002] M. D. Lynch et D. L. Patrick. *Organizing carbon nanotubes with liquid crystals*. Nano Letters, vol. 2, pages 1197–1201, 2002. (Cité en page 30.)
- [Magyar 2007] R. J. Magyar, V. Mujica, M. Marquez et C. Gonzalez. *Density-functional study of magnetism in bare Au nanoclusters : Evidence of permanent size-dependent spin polarization without geometry relaxation*. Physical review B, vol. 75, page 144421, 2007. (Cité en page 68.)
- [Matsuyama 2009] A. Matsuyama. *Phase separations in mixtures of a liquid crystal and a nanocolloidal particle*. Journal of Chemical Physics, vol. 131, page 204904, 2009. (Cité en page 34.)
- [Mauguin 1911] C. Mauguin. Bull. Soc. Fr. Miner. Crystallogr., vol. 34, page 71, 1911. (Cité en page 15.)
- [Mauguin 1913] C. Mauguin. *Orientation of liquid crystals by strips of mica*. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l’Académie des Sciences, vol. 156, pages 1246–1247, 1913. (Cité en page 15.)
- [Merchiers 2011] O. Merchiers, A. Aradian et Y. Borensztein. *Explication du confinement électronique*. Communication privée, 24 janvier 2011. Communication Privée. (Cité en page 44.)
- [Michel 2002] J.P. Michel. *Film smectique mince déposé sur un substrat cristallin*. Thèse, Université de Cergy-Ponthoise- Groupe de Physique des solides, 2002. (Cité en pages 16, 17, 88, 91, 117, 121 et 133.)
- [Michel 2004] J.P. Michel, E. Lacaze, M. Alba, M. de Boissieu, M. Gailhanou et M. Goldmann. *Optical gratings formed in thin smectic films frustrated on a*

- single crystalline substrate*. Physical Review E, vol. 70, page 011709, 2004. (Cité en pages 1, 17, 22, 124, 125, 129 et 143.)
- [Michel 2006] J.P. Michel, E. Lacaze, M. Goldmann, M. Gailhanou, M. de Boissieu et M. Alba. *Structure of smectic defect cores : x-ray study of 8CB liquid crystal ultrathin films*. Physical Review Letter, vol. 96, no. 2, page 027803, 2006. (Cité en pages 19, 22, 90, 91, 129, 143 et 144.)
- [Mie 1908] G. Mie. *Beiträge zur Optik  ber Medien, speziell kolloidaler Metalll sungen*. Annalen der Physik, vol. 330, pages 377–445, 1908. (Cité en pages 38 et 46.)
- [Milette 2012] J. Milette, S. Relaix, C. Lavigne, V. Toader, S. J. Cowling, I. M. Saez, R. B. Lennox, J.W. Goodby et L. Reven. *Reversible long-range patterning of gold nanoparticles by smectic liquid crystals*. Soft Matter, vol. 8, pages 6593–6598, 2012. (Cité en pages 32, 33 et 96.)
- [Mitov 2002] M. Mitov, C. Portet, C. Bourgerette, E. Snoeck et M. Verelst. *Long-range structuring of nanoparticles by mimicry of a cholesteric liquid crystal*. Nature Materials, vol. 1, pages 229–231, 2002. (Cité en page 30.)
- [Mock 2002] J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz et S. Schultz. *Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles*. Journal of Chemical Physics, vol. 116, pages 6755–6759, 2002. (Cité en page 55.)
- [Motte 2000] L. Motte, E. Lacaze, M. Maillard et M.P. Pileni. *Self-assemblies of silver sulfide nanocrystals on various substrates*. Langmuir, vol. 16, pages 3803–3812, 2000. (Cité en pages 69, 70, 72 et 80.)
- [Muller 2002] J. Muller, C. Sonnichsen, H. von Poschinger, G. von Plessen, T. A. Klar et J. Feldmann. *Electrically controlled light scattering with single metal nanoparticles*. Applied Physics Letters, vol. 81, pages 171–173, 2002. (Cité en pages 57 et 60.)
- [Mulvaney 1996] P. Mulvaney. *Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles*. Langmuir, vol. 12, pages 788–800, 1996. (Cité en pages 50, 56 et 57.)
- [Musevic 2006] I. Musevic, M. Skarabot, U. Tkalec, M. Ravnik et S. Zumer. *Two-dimensional nematic colloidal crystals self-assembled by topological defects*. Science, vol. 313, pages 954–958, 2006. (Cité en page 25.)
- [Nallet 1987] F. Nallet et J. Prost. *Edge Dislocation Arrays in Swollen Lamellar Phases*. Europhysics Letters, vol. 4, page 307, 1987. (Cité en pages 32 et 127.)
- [Nie 2010] Z. Nie, A. Petukhova et E. Kumacheva. *Properties and emerging applications of self-assembled structures made from inorganic nanoparticles*. Nature Nanotechnology, vol. 5, pages 15–25, 2010. (Cité en page 1.)
- [Nirmal 1996] M. Nirmal, B.O. Dabbousi, M.G. Bawendi, J.J. Macklin, J.K. Trautman, T.D. Harris et L.E. Brus. *Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals*. Nature, vol. 383, pages 802–804, 1996. (Cité en page 97.)

- [Nordlander 2004] P. Nordlander, C. Oubre, E. Prodan, K. Li et M. I. Stockman. *Plasmon hybridization in nanoparticle dimers*. Nano Letters, vol. 4, pages 899–903, 2004. (Cité en page 64.)
- [Oh-E 2001] M. Oh-E, A.I. Lvovsky, X Wei, D.S. Kim et Y.R. Shen. *Nonlinear optical studies of surface structures of rubbed polyimides and adsorbed liquid crystal monolayers*. Molecular crystals and liquid crystals, vol. 364, pages 427–434, 2001. 18th International Liquid Crystal Conference (ILCC2000), Sendai, Japan, Jul 24-28, 2000. (Cité en page 16.)
- [Ohara 1995] P.C. Ohara, D.V. Leff, J.R. Heath et W.M. Gelbart. *Crystallization of opals from polydisperse nanoparticles*. Physical Review Letters, vol. 75, pages 3466–3469, 1995. (Cité en pages 70 et 72.)
- [Ohzono 2012] T. Ohzono et J. Fukuda. *Zigzag line defects and manipulation of colloids in a nematic liquid crystal in microwrinkle grooves*. Nature Communications, vol. 3, page 701, 2012. (Cité en page 26.)
- [Oswald 2005a] P. Oswald et P. Pieranski. Nematic and cholesteric liquid crystals : Concepts and physical properties illustrated by experiments. Nume ro vol. 1 de Liquid crystals book series. Taylor & Francis, 2005. (Cité en pages 3 et 4.)
- [Oswald 2005b] P. Oswald et P. Pieranski. Smectic and columnar liquid crystals : Concepts and physical properties illustrated by experiments. Liquid Crystals Book Series. Taylor & Francis, 2005. (Cité en pages 3, 11, 13, 193 et 197.)
- [Palik 1985] E.D. Palik. Handbook of optical constants of solids. Nume ro v. 1 de Academic Press Handbook Series. Academic Press, 1985. (Cité en page 42.)
- [Palpant 1998] B. Palpant, B. Prevel, J. Lerme, E. Cottancin, M. Pellarin, M. Treilleux, A. Perez, J. L. Vialle et M. Broyer. *Optical properties of gold clusters in the size range 2-4 nm*. Physical Review B, vol. 57, pages 1963–1970, 1998. (Cité en pages 45 et 51.)
- [Pansu 2011] B. Pansu, A. Lecchi, D. Constantin, M. Imperor-Clerc, M. Veber et I. Dozov. *Insertion of Gold Nanoparticles in Fluid Mesophases : Size Filtering and Control of Interactions*. Journal of Physical Chemistry C, vol. 115, pages 17682–17687, 2011. (Cité en page 23.)
- [Park 2004] S.Y. Park et D. Stroud. *Splitting of surface plasmon frequencies of metal particles in a nematic liquid crystal*. Applied physics letters, vol. 85, pages 2920–2922, 2004. (Cité en page 58.)
- [Park 2005] S. Y. Park et D. Stroud. *Surface-Enhanced Plasmon Splitting in a Liquid-Crystal-Coated Gold Nanoparticle*. Phys. Rev. Lett., vol. 94, page 217401, 2005. (Cité en page 60.)
- [Park 2009] S.J. Park et R. E. Palmer. *Plasmon Dispersion of the Au(111) Surface with and without Self-Assembled Monolayers*. Physical review Letter, vol. 102, page 216805, 2009. (Cité en page 84.)

- [Persson 1993] B.N.J. Persson. *Polarizability of small spherical metal particles : influence of the matrix environment*. Surface Science, vol. 281, pages 153 – 162, 1993. (Cité en pages 55 et 68.)
- [Pires 2007] D. Pires, J.-B. Fleury et Y. Galerne. *Colloid particles in the interaction field of a disclination line in a nematic phase*. Physical Review Letters, vol. 98, page 247801, 2007. (Cité en page 26.)
- [Pisanello 2010] F. Pisanello, L. Martiradonna, G. Lemenager, P. Spinicelli, A. Fiore, L. Manna, J.-P. Hermier, R. Cingolani, E. Giacobino, M. De Vitorio et A. Bramati. *Room temperature-dipolelike single photon source with a colloidal dot-in-rod*. Applied Physics Letters, vol. 96, page 033101, 2010. (Cité en pages 197 et 199.)
- [Porter 1987] M.D. Porter, T.B. Bright, D.L. Allara et C.E.D. Chidsey. *Spontaneously organized molecular assemblies .4. structural characterisation of normal-alkyl thiol monolayers on gold by optical ellipsometry, infrared-spectroscopy, and electrochemistry*. Journal of the american chemical society, vol. 109, pages 3559–3568, 1987. (Cité en page 67.)
- [Poulin 1997] P. Poulin, H. Stark, T. C. Lubensky et D. A. Weitz. *Novel colloidal interactions in anisotropic fluids*. Science, vol. 275, pages 1770–1773, 1997. (Cité en page 23.)
- [Pratibha 2009] R. Pratibha, K. Park, I. I. Smalyukh et W. Park. *Tunable optical metamaterial based on liquid crystal-gold nanosphere composite*. Optics express, vol. 17, pages 19459–19469, 2009. (Cité en pages 34 et 56.)
- [Pratibha 2010] R. Pratibha, W. Park et I. I. Smalyukh. *Colloidal gold nanosphere dispersions in smectic liquid crystals and thin nanoparticle-decorated smectic films*. Journal of Applied Physics, vol. 107, page 063511, 2010. (Cité en page 32.)
- [Prodan 2003] E. Prodan, C. Radloff, N. J. Halas et P. Nordlander. *A hybridization model for the plasmon response of complex nanostructures*. Science, vol. 302, pages 419–422, 2003. (Cité en page 64.)
- [Purcell 1973] E. M. Purcell et C.R. Pennypac. *Scattering and Absorption of Light By Nonspherical Dielectric Grains*. Astrophysical Journal, vol. 186, pages 705–714, 1973. (Cité en pages 55 et 66.)
- [Qi 2008a] H. Qi et T. Hegmann. *Impact of nanoscale particles and carbon nanotubes on current and future generations of liquid crystal displays*. Journal of Materials Chemistry, vol. 18, pages 3288–3294, 2008. (Cité en page 34.)
- [Qi 2008b] H. Qi, B. Kinkead et T. Hegmann. *Unprecedented dual alignment mode and Freedericksz transition in planar nematic liquid crystal cells doped with gold nanoclusters*. Advanced Functional Materials, vol. 18, pages 212–221, 2008. (Cité en page 34.)

- [Qi 2009] H. Qi et T. Hegmann. *Multiple Alignment Modes for Nematic Liquid Crystals Doped with Alkylthiol-Capped Gold Nanoparticles*. *Acs Applied Materials & Interfaces*, vol. 1, pages 1731–1738, 2009. (Cité en pages 30, 105 et 191.)
- [Rabani 2003] E. Rabani, D.R. Reichman, P.L. Geissler et L.E. Brus. *Drying-mediated self-assembly of nanoparticles*. *Nature*, vol. 426, pages 271–274, 2003. (Cité en page 71.)
- [Rance 2008] G.A. Rance, D.H. Marsh et A.N. Khlobystov. *Extinction coefficient analysis of small alkanethiolate-stabilised gold nanoparticles*. *Chemical Physics Letters*, vol. 460, pages 230 – 236, 2008. (Cité en pages 57 et 84.)
- [Rapini 1969] A. Rapini et M. Papoular. *Distorsion d’une lamelle nématique sous champ magnétique conditions d’ancrage aux parois*. *Journal de Physique Colloques*, vol. 30, pages C4–54–C4–56, 1969. (Cité en page 7.)
- [Ravnik 2010] M. Ravnik, G. P. Alexander, J. M. Yeomans et S. Zumer. *Mesosopic modelling of colloids in chiral nematics*. *Faraday Discussions*, vol. 144, pages 159–169, 2010. (Cité en page 32.)
- [Ravnik 2011] M. Ravnik, G. P. Alexander, J. M. Yeomans et S. Zumer. *Three-dimensional colloidal crystals in liquid crystalline blue phases*. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 108, pages 5188–5192, 2011. (Cité en pages 32, 34 et 101.)
- [Ringe 2012] E. Ringe, M. R. Langille, K. Sohn, J. Zhang, J. Huang, C. A. Mirkin, R. P. Van Duyne et L. D. Marks. *Plasmon Length : A Universal Parameter to Describe Size Effects in Gold Nanoparticles*. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 3, pages 1479–1483, 2012. (Cité en page 55.)
- [Rodarte 2012] A. L. Rodarte, C. Gray, L. S. Hirst et S. Ghosh. *Spectral and polarization modulation of quantum dot emission in a one-dimensional liquid crystal photonic cavity*. *Physical Review B*, vol. 85, page 035430, 2012. (Cité en page 34.)
- [Roldán 2011] A. Roldán, F. Illas, P. Tarakeshwar et V. Mujica. *Stability and Quenching of Plasmon Resonance Absorption in Magnetic Gold Nanoparticles*. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 2, pages 2996–3001, 2011. (Cité en page 68.)
- [Rozic 2011] B. Rozic, V. Tzitzios, E. Karatairi, U. Tkalec, G. Nounesis, Z. Kutnjak, G. Cordoyiannis, R. Rosso, E. G. Virga, I. Musevic et S. Kralj. *Theoretical and experimental study of the nanoparticle-driven blue phase stabilisation*. *European Physical Journal E*, vol. 34, page 17, 2011. (Cité en pages 32, 94 et 101.)
- [Ruppin 1983] R. Ruppin. *Surface modes and optical absorption of a small sphere above a substrate*. *Surface Science*, vol. 127, pages 108 – 118, 1983. (Cité en pages 50 et 60.)

- [Ruppin 1991] R. Ruppin. *Optical absorption of a coated sphere above a substrate*. Physica A : Statistical Mechanics and its Applications, vol. 178, pages 195 – 205, 1991. (Cité en page 60.)
- [Scholl 2012] J. A. Scholl, A. L. Koh et J. A. Dionne. *Quantum plasmon resonances of individual metallic nanoparticles*. Nature, vol. 483, pages 421–U68, 2012. (Cité en pages 45 et 52.)
- [Sellers 1993] H. Sellers, A. Ulman, Y. Shnidman et J.E. Eilers. *Structure and binding of alkanethiolates on gold and silver surfaces : implications for self-assembled monolayers*. Journal of the American Chemical Society, vol. 115, pages 9389–9401, 1993. (Cité en page 68.)
- [Senyuk 2012] B. Senyuk, J. S. Evans, P. J. Ackerman, T. Lee, P. Manna, L. Vigderman, E. R. Zubarev, J. van de Lagemaat et I. I. Smalyukh. *Shape-Dependent Oriented Trapping and Scaffolding of Plasmonic Nanoparticles by Topological Defects for Self-Assembly of Colloidal Dimers in Liquid Crystals*. Nano Letters, vol. 12, pages 955–963, 2012. (Cité en pages 30 et 102.)
- [Skarabot 2010] M. Skarabot et I. Musevic. *Direct observation of interaction of nanoparticles in a nematic liquid crystal*. Soft Matter, vol. 6, pages 5476–5481, 2010. (Cité en page 28.)
- [Smith 1989] D.P.E. Smith, H. Horber, C. Gerber et G. Binnig. *Smectic liquid crystal monolayers on graphite observed by scanning tunneling microscopy*. Science, vol. 245, pages 43–45, 1989. (Cité en page 15.)
- [Sosa 2003] I. O. Sosa, C. Noguez et R. G. Barrera. *Optical properties of metal nanoparticles with arbitrary shapes*. Journal of Physical Chemistry B, vol. 107, pages 6269–6275, 2003. (Cité en page 55.)
- [Soule 2012] E. R. Soule, J. Milette, L. Reven et A. D. Rey. *Phase equilibrium and structure formation in gold nanoparticles-nematic liquid crystal composites : experiments and theory*. Soft Matter, vol. 8, pages 2860–2866, 2012. (Cité en page 34.)
- [Stannard 2011] A. Stannard. *Dewetting-mediated pattern formation in nanoparticle assemblies*. Journal of physics-condensed matter, vol. 23, page 083001, 2011. (Cité en page 70.)
- [Stohr 1998] J. Stohr, M.G. Samant, A. Cossy-Favre, J. Diaz, Y. Momoi, S. Odahara et T. Nagata. *Microscopic origin of liquid crystal alignment on rubbed polymer surfaces*. Macromolecules, vol. 31, pages 1942–1946, 1998. (Cité en page 15.)
- [Stoller 2006] P. Stoller, V. Jacobsen et V. Sandoghdar. *Measurement of the complex dielectric constant of a single gold nanoparticle*. Optics Letters, vol. 31, pages 2474–2476, 2006. (Cité en page 45.)
- [Takahiro 2009] Y. Takahiro, T. Yuka et Y. Hiroshi. *Photochemical transformation of topological defects formed around colloidal droplets dispersed in*

- azobenzene-containing liquid crystals*. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 334, pages 155 – 159, 2009. (Cité en page 24.)
- [Tang 2005] Z. Y. Tang et N. A. Kotov. *One-dimensional assemblies of nanoparticles : Preparation, properties, and promise*. *Advanced Materials*, vol. 17, pages 951–962, 2005. (Cité en pages 1 et 23.)
- [Templeton 2000a] A.C. Templeton, J.J. Pietron, R.W. Murray et P. Mulvaney. *Solvent Refractive Index and Core Charge Influences on the Surface Plasmon Absorbance of Alkanethiolate Monolayer-Protected Gold Clusters*. *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, pages 564–570, 2000. (Cité en pages 56 et 84.)
- [Templeton 2000b] A.C. Templeton, M.P. Wueling et R.W. Murray. *Monolayer protected cluster molecules*. *Accounts of chemical research*, vol. 33, pages 27–36, 2000. (Cité en page 67.)
- [Thoen 1982] J. Thoen, H. Marynissen et W. Van Dael. *Temperature dependence of the enthalpy and the heat capacity of the liquid-crystal octylcyanobiphenyl (8CB)*. *Physical Review A*, vol. 26, pages 2886–2905, 1982. (Cité en page 94.)
- [Tomar 2012] V. Tomar, T. F. Roberts, N. L. Abbott, J. P. Hernandez-Ortiz et J. J. de Pablo. *Liquid Crystal Mediated Interactions Between Nanoparticles in a Nematic Phase*. *Langmuir*, vol. 28, pages 6124–6131, 2012. (Cité en page 29.)
- [Underwood 1994] S. Underwood et P. Mulvaney. *Effect of the solution refractive index on the color of gold colloids*. *Langmuir*, vol. 10, pages 3427–3430, 1994. (Cité en pages 50 et 56.)
- [Valamanesh 2010] M. Valamanesh. *Elaboration et étude des propriétés optiques et structurales des nanoparticules métalliques*. Thèse, Université Pierre et Marie Curie, 2010. (Cité en pages 50 et 55.)
- [Valamanesh 2011] M. Valamanesh, Y. Borensztein, C. Langlois et E. Lacaze. *Substrate Effect on the Plasmon Resonance of Supported Flat Silver Nanoparticles*. *Journal of physical chemistry C*, vol. 115, pages 2914–2922, 2011. (Cité en pages 50, 60 et 62.)
- [Vardanyan 2013] K. K. Vardanyan, David M. Sita, R. D. Walton, W. M. Saidel et Keith M. Jones. *Cyanobiphenyl liquid crystal composites with gold nanoparticles*. *Rsc Advances*, vol. 3, pages 259–273, 2013. (Cité en page 34.)
- [Vial 2005] A. Vial, A. S. Grimault, D. Macias, D. Barchiesi et M. L. de la Chapelle. *Improved analytical fit of gold dispersion : Application to the modeling of extinction spectra with a finite-difference time-domain method*. *Physical Review B*, vol. 71, page 085416, 2005. (Cité en page 44.)
- [Vial 2008] A. Vial et T. Laroche. *Comparison of gold and silver dispersion laws suitable for FDTD simulations*. *Applied Physics B-lasers and Optics*, vol. 93, pages 139–143, 2008. (Cité en page 44.)

- [Vial 2011] A. Vial, T. Laroche, M. Dridi et L. Le Cunff. *A new model of dispersion for metals leading to a more accurate modeling of plasmonic structures using the FDTD method*. Applied Physics A-materials Science & Processing, vol. 103, pages 849–853, 2011. (Cité en page 44.)
- [Vieaud 2011] J. Vieaud. *Propriétés optiques effectives de films composites de polymère et de nanoparticules d’or*. Thèse,  cole doctorale des Sciences chimiques. Université de Bordeaux., 2011. (Cité en page 66.)
- [Vigderman 2012] L. Vigderman, B. P. Khanal et E. R. Zubarev. *Functional Gold Nanorods : Synthesis, Self-Assembly, and Sensing Applications*. Advanced Materials, vol. 24, pages 4811–4841, 2012. (Cité en page 50.)
- [Vincent 1986] B. Vincent, J. Edwards, S. Emmett et A. Jones. *Depletion Flocculation In Dispersions of Sterically-stabilized Particles (soft Spheres)*. Colloids and Surfaces, vol. 18, pages 261–281, 1986. (Cité en page 69.)
- [Vineyard 1982] G. H. Vineyard. *Grazing-incidence Diffraction and the Distorted-wave Approximation For the Study of Surfaces*. Physical Review B, vol. 26, pages 4146–4159, 1982. (Cité en page 134.)
- [Voloschenko 1999] D. Voloschenko et O.D. Lavrentovich. *Light-induced director-controlled microassembly of dye molecules from a liquid crystal matrix*. Journal of applied physics, vol. 86 (9), pages 4843–4846, 1999. (Cité en page 89.)
- [Voloschenko 2002] D. Voloschenko, O. P. Pishnyak, S. V. Shiyanovskii et O. D. Lavrentovich. *Effect of director distortions on morphologies of phase separation in liquid crystals*. Physical Review E, vol. 65, page 060701, 2002. (Cité en pages 26, 92 et 93.)
- [Wang 2011] Y. Wang, E. W. Plummer et K. Kempa. *Foundations of Plasmonics*. Advances in Physics, vol. 60, pages 799–898, 2011. (Cité en page 50.)
- [Wei 2000] X. Wei, S.C. Hong, X.W. Zhuang, T. Goto et Y.R. Shen. *Nonlinear optical studies of liquid crystal alignment on a rubbed polyvinyl alcohol surface*. Physical Review E, vol. 62, pages 5160–5172, 2000. (Cité en page 16.)
- [Williams 1975] C. Williams et M. Kléman. *Dislocation, Grain boundaries and focal conics in smectics A*. Journal de Physique Colloques, vol. 36, pages C1–315–C1–320, 1975. (Cité en pages 9, 91, 160 et 191.)
- [Williams 1978] C. Williams. *Défauts linéaires des mésophases smectiques A*. Journal de Physique Colloques, vol. 39, pages C2–48–C2–57, 1978. (Cité en pages 9 et 102.)
- [Wu 2010] C.-M. Wu, C.-Y. Li, Y.-T. Kuo, C.-W. Wang, S.-Y. Wu et W.-H. Li. *Quantum spins in Mackay icosahedral gold nanoparticles*. Journal of nanoparticle research, vol. 12, pages 177–185, 2010. (Cité en page 68.)
- [Yamaguchi 1974a] T. Yamaguchi, S. Yoshida et A. Kinbara. *Effect of Retarded Dipole-dipole Interactions Between Island Particles On Optical Plasmaresonance Absorption of A Silver-island Film*. Journal of the Optical Society of America, vol. 64, pages 1563–1568, 1974. (Cité en page 60.)

- [Yamaguchi 1974b] T. Yamaguchi, S. Yoshida et A. Kinbara. *Optical Effect of Substrate On Anomalous Absorption of Aggregated Silver Films*. Thin Solid Films, vol. 21, pages 173–187, 1974. (Cité en page 62.)
- [Yee 1966] K. S. Yee. *Numerical Solution of Initial Boundary Value Problems Involving Maxwells Equations In Isotropic Media*. Ieee Transactions On Antennas and Propagation, vol. AP14, pages 302–&, 1966. (Cité en pages 55 et 66.)
- [Yockell-Lelievre 2009] H. Yockell-Lelievre, D. Gingras, R. Vallee et A. M. Ritchey. *Coupling of Localized Surface Plasmon Resonance in Self-Organized Polystyrene-Capped Gold Nanoparticle Films*. Journal of Physical Chemistry C, vol. 113, pages 21293–21302, 2009. (Cité en page 62.)
- [Yoon 2007] D. K. Yoon, M. C. Choi, Y. H. Kim, M. W. Kim, O. D. Lavrentovich et H.-T. Jung. *Internal structure visualization and lithographic use of periodic toroidal holes in liquid crystals*. Nature Materials, vol. 6, pages 866–870, 2007. (Cité en page 27.)
- [Yoshida 2009] H. Yoshida, Y. Tanaka, K. Kawamoto, H. Kubo, . Tsuda, A. Fujii, S. Kuwabata, H. Kikuchi et M. Ozaki. *Nanoparticle-Stabilized Cholesteric Blue Phases*. Applied physics express, vol. 2, page 121501, 2009. (Cité en pages 31 et 96.)
- [Zappone 2008] B. Zappone et E. Lacaze. *Surface-frustrated periodic textures of smectic- a liquid crystals on crystalline surfaces*. Physical Review E Stat Nonlin Soft Matter Phys, vol. 78, page 061704, 2008. (Cité en pages 16, 20, 22, 129, 143, 146 et 154.)
- [Zappone 2011] B. Zappone, E. Lacaze, H. Hayeb, M. Goldmann, N. Boudet, P. Barois et M. Alba. *Self-ordered arrays of linear defects and virtual singularities in thin smectic-A films*. Soft matter, vol. 7, pages 1161–1167, 2011. (Cité en pages 20, 22, 101, 129, 143 et 146.)
- [Zappone 2012] B. Zappone, C. Meyer, L. Bruno et E. Lacaze. *Periodic lattices of frustrated focal conic defect domains in smectic liquid crystal films*. Soft Matter, vol. 8, pages 4318–4326, 2012. (Cité en pages 16, 21 et 22.)
- [Zhang 2003] P. Zhang et T. K. Sham. *X-ray studies of the structure and electronic behavior of alkanethiolate-capped gold nanoparticles : The interplay of size and surface effects*. Physical Review Letters, vol. 90, page 245502, 2003. (Cité en pages 67 et 84.)
- [Zhuang 1994] X.W. Zhuang, L. Marucci et Y.R. Shen. *Surface-monolayer induced bulk alignment of liquid-crystals*. Physical review Letter, vol. 73, pages 1513–1516, 1994. (Cité en page 16.)
- [Zhuang 1995] X. Zhuang, D. Wilk, L. Marrucci et Y. R. Shen. *Orientation of Amphiphilic Molecules on Polar Substrates*. Physical review Letter, vol. 75, pages 2144–2147, 1995. (Cité en page 15.)