



HAL
open science

Composites cristaux liquides/nanoparticules, synergies entre matière molle et propriétés électroniques de nanoparticules

Syou-P'Heng Do

► **To cite this version:**

Syou-P'Heng Do. Composites cristaux liquides/nanoparticules, synergies entre matière molle et propriétés électroniques de nanoparticules. Matériaux. Sorbonne Université, 2019. Français. NNT : 2019SORUS555 . tel-03137919

HAL Id: tel-03137919

<https://theses.hal.science/tel-03137919v1>

Submitted on 10 Feb 2021

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

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



SORBONNE UNIVERSITÉ

ÉCOLE DOCTORALE

Physique et chimie des matériaux

ED397

LABORATOIRE - EQUIPE DE RECHERCHE

Institut des NanoSciences de Paris

Physico-chimie et dynamique des surfaces

Composites cristaux liquides/nanoparticules, synergies entre matière molle et propriétés électroniques de nanoparticules

Par M. SYOU-P'HENG Do

Thèse de doctorat de PHYSICO-CHIMIE

Dirigée par Dr. EMMANUELLE LACAZE

Présentée et soutenue publiquement le 15 JANVIER 2019

Devant un jury composé de :

Dr. PHILIPPE BAROIS	Directeur de recherche	Rapporteur
Dr. FABIENNE TESTARD	Ingénieur CEA	Rapporteur
Dr. DAVID BABONNEAU	Directeur de recherche	Examineur
Dr. DORU CONSTANTIN	Chargé de recherche	Examineur
Pr. JUAN DE PABLO	Professeur	Examineur
Pr. RÉGINE PERZYNSKI	Professeur	Examineur
Dr. EMMANUELLE LACAZE	Directeur de recherche	Directeur de thèse

Acknowledgements

Cette thèse n'aurait pas été possible sans l'aide précieuse de nombreuses personnes rencontrées au cours de ces trois années. Parmi ces personnes, je suis particulièrement reconnaissant envers ma directrice de thèse, Emmanuelle Lacaze qui m'a donné l'opportunité de découvrir le monde de la recherche et qui s'est toujours montrée patiente, optimiste et encourageante. Merci pour votre soutien sans faille et votre patience !

je tiens également à remercier mes rapporteurs, Philippe Barois et Fabienne Testard pour avoir pris le temps d'évaluer ce travail. Merci à David Babonneau, Doru Constantin, Juan de Pablo et Régine Perzynski pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. Je dois d'autres remerciements à David Babonneau et Doru Constantin pour l'aide apportée durant les expériences de diffraction des rayons X au synchrotron SOLEIL et le traitement des données. Je remercie par ailleurs l'équipe de la ligne SIXS, Alessandro Coati, Yves Garreau, Alina Vlad, Andrea Resta et Benjamin Voisin pour leur accueil et leur aide précieuse.

Je remercie grandement les nombreux chercheurs qui se sont intéressés à ce sujet de thèse et y ont contribué. En particulier l'équipe de l'ITODYS, Nordin Felidj, Stéphanie Lau-Truong et Alexandre Chevillot-Biraud pour m'avoir permis de réaliser des mesures de micro-spectrophotométrie sur mes premiers échantillons. Jérôme Fresnais pour m'avoir permis d'utiliser la centrifugeuse pour le lavage des nanoparticules. Ian Vickridge et Emrick Briand pour m'avoir permis de faire des mesures RBS sur mes échantillons. Bruno Gallas pour ses conseils et son expertise en microscopie optique. Dominique Demaille pour avoir l'analyse de nos nanoparticules par microscopie électronique. Je remercie Charles Rosenblatt pour m'avoir accueilli dans son laboratoire à Case Western Reserve University pendant 1 mois afin d'étudier l'évolution des stries en fonction de la température.

Cette thèse n'aurait pas été possible sans les différentes nanoparticules fournies dans le cadre de collaborations avec d'autres laboratoires. Notamment, Brigitte Pansu qui a fourni les nanoparticules d'or qui sont au centre de cette thèse, Nicolas Goubet et Bertrand Donnio qui ont fourni des nanoparticules qui ont permis de mieux comprendre l'influence du cristal liquide sur l'auto-assemblage dans les stries huileuses et Michal Mwojcik dont les nanoparticules ont permis d'étudier l'influence de la température sur l'auto-assemblage.

Je suis particulièrement reconnaissant pour l'accueil et l'aide que j'ai reçu au sein de l'équipe : Notamment Emmanuel Lhuillier qui a synthétisé des nanoparticules d'or cruciales dans notre étude. Merci aussi à Sebastien Royer qui a permis de développer un dispositif expérimental dédié aux mesures de micro-spectrophotométrie au sein de notre laboratoire. Denis Limagne qui a conçu le porte échantillon utilisé durant nos mesures de diffraction des rayons X au synchrotron et Michel Goldmann pour sa participation et son expertise durant et après ces expériences. Je suis infiniment reconnaissant de la gentillesse et de l'aide de Bernard Croset qui est à l'origine d'une grande partie de nos résultats de diffraction des rayons X et qui a pris le temps de relire et corriger mon manuscrit de thèse. Un grand merci également à Delphine Coursault dont la thèse a été une vraie référence pendant ces trois années de thèse et continuera certainement de l'être pour les futurs étudiants qui poursuivront ce travail de thèse.

Je remercie également les nombreux doctorants et stagiaires rencontrés durant ces trois années: Notamment Laurent Pelliser, Sharif Shahini et Brigita Rozic qui m'ont accueilli et m'ont permis de bien démarrer cette thèse. Merci à Ines Gharbi pour sa gentillesse et son aide pour les mesures de micro-spectrophotométrie. Ian Nemitz, Bryce Murray et Andrew Ferris pour leur aide durant mon séjour aux Etats-Unis. William Watkins pour son aide pour la rédaction de mon manuscrit en Latex. Un grand merci aux stagiaires Kamel Ouari, Lydia Yefsah et Amine Missaoui pour leur précieuse aide. Pour Amine Missaoui qui poursuit l'étude de l'auto-assemblage des nanoparticules dans les stries, je souhaite bon courage et bonne chance pour les

deux prochaines années de thèse. Pour Ju-Hyeon lee qui poursuit également l'étude de l'auto-assemblage des nanoparticules dans les stries, je souhaite un bon rétablissement.

Enfin, je souhaite remercier ma mère pour son soutien durant ces trois années. ...

Contents

Acknowledgements	iii
Introduction générale	ix
0.1 References	xi
1 Etat de l'art sur les cristaux liquides et leur utilisation pour l'auto-assemblage de nanoparticules	1
1.1 Introduction aux cristaux liquides	3
1.1.1 Origines de la phase cristal liquide	3
1.1.2 La phase nématique	4
1.1.3 La phase smectique	4
1.2 Déformations élastiques et défauts topologiques en phase smectique	5
1.2.1 Déformations élastiques	5
Cas des nématiques	5
Cas des smectiques	6
1.2.2 Défauts topologiques	7
Défauts 1D	8
Défauts 2D	10
1.2.3 Energie de surface et ancrage	11
1.2.4 Transition en température smectique/nématique	13
1.3 Stries huileuses	14
1.3.1 Introduction	14
Echantillon fin pour la mise en évidence du joint de grain tournant enterré	16
Echantillon épais pour la mise en évidence du joint de grain central	19
1.4 Composites colloïdes/cristaux liquides	21
1.4.1 Particules micrométriques	21
1.4.2 Particules nanométriques	22
Nature de l'interaction entre nanoparticules en milieu cristal liquide	22
Auto-assemblages de nanoparticules en milieu cristal liquide	24
Utilisation de défauts topologiques	26
Observation du piégeage de nanoparticules par les défauts topologiques cristal liquide	26
stabilisation des défauts topologiques par des nanoparticules	29
1.4.3 Cas des stries huileuses smectiques	33
Organisation de rods dans les cristaux liquides	33
Piégeage de nanoparticules sphériques	35
1.5 Conclusion	37
1.6 References	38
2 Instrumentation et techniques d'analyse	43
2.1 Propriétés des nanoparticules d'or	44

2.1.1	Or massif	44
2.1.2	Nanoparticules d'or	46
	Nanoparticules sphériques	47
	Nanoparticules non sphériques	50
	Rôle de l'environnement	50
2.1.3	Nanoparticules en interaction	51
	Cas du dimère	51
	Cas des chaînes infinies	52
	Monocouches hexagonales infinies	54
2.1.4	Spectrophotométrie	54
	Spectrophotométrie en solution	56
2.2	Diffraction des rayons X	58
2.2.1	Bases de la diffraction des rayons X	58
2.2.2	Montage et expérience	59
2.2.3	Optique des rayons X	62
2.2.4	Principe du synchrotron	65
2.2.5	Diffraction des rayons X dans l'approximation de Born	67
2.2.6	Approximation de Born modifiée	74
2.3	References	77
3	Etude de la structure des stries huileuses de 8CB pur	79
3.1	Rappels des travaux réalisés et des résultats obtenus par Delphine Coursault	80
3.2	Analyse par microscopie optique en lumière polarisée	84
3.2.1	Biréfringence	84
3.2.2	Teintes de Newton	87
3.2.3	Evolution de la période des stries	88
3.3	Etude des stries huileuses par diffraction des rayons X	90
3.3.1	Traitement des données	90
	Description du traitement des données en configuration GISAXS	90
	Calibration	91
	Extraction de l'intensité diffractée en mode GISAXS	92
	Description du traitement des données en configuration TSAXS	95
3.3.2	Analyse des données	98
	Evolution de l'intensité du signal en réflexion pour un film mince	98
	Evolution de l'intensité du signal en transmission	99
	Estimation du joint de grain tournant	101
	Calculs à la base de l'estimation	101
	Evolution de la période des couches smectiques en fonction de leur orientation	107
	Evolution de la structure du film quand l'épaisseur augmente	109
3.4	Conclusion	113
3.5	References	115
4	Piégeage de nanoparticules d'or : de la chaînes aux rubans	117
4.1	Evolution de l'auto-assemblage en fonction de la densité en nanoparticules dans le cristal liquide	118
4.1.1	Evolution de la LSPR	118
	Préparation des échantillons	118

	Mise en évidence des auto-assemblages de nanoparticules dans les stries huileuses . . .	120
4.1.2	Rôle de la concentration en nanoparticules	126
4.2	Etude de la structure des rubans/monocouches par diffraction des rayons X au synchrotron	131
4.2.1	Monocouche sans cristal liquide	132
4.2.2	Structure des monocouche dans le cristal liquide	135
4.2.3	Orientation des monocouches de nanoparticules dans les stries huileuses	136
4.2.4	Taille moyenne des monocouches hexagonales	139
4.3	Auto-assemblage des nanoparticules dans les stries huileuses à forte concentration	142
4.4	Conclusion	144
4.5	References	146
5	Contrôle de l'auto-assemblage	147
5.1	Auto-assemblage des nanoparticules sans cristal liquide	148
5.1.1	Validité des calculs dipolaires	148
5.1.2	Evolution de la distance interparticulaire bords à bords	150
	Nanoparticules d'or de 5 nm de diamètre et recouvertes de dodécane-thiol	151
	Nanoparticules d'or de 7 nm de diamètre, monocristallines et recouvertes d'oleylamine	152
	Nanoparticules d'or de 8,3 et 9,5 nm de diamètre et recouvertes de ligands longs et rigides	153
5.2	Evolution de l'interaction entre nanoparticules dans les chaînes après piégeage dans les défauts topologiques des stries huileuses smectiques	154
	Nanoparticules de 6 nm de diamètre et recouvertes de dodécane-thiol	155
	Modèle pour le piégeage des nanoparticules	157
	Rôle de l'environnement sur l'interaction entre nanoparticules	161
	Nanoparticules de 5 nm de diamètre et recouvertes de dodécane-thiol	165
	Nanoparticules monocristallines de 7 nm de diamètre et recouvertes d'oleylamine	166
	Nanoparticules d'or de 8,3 (Au-L4) et 9,5 nm (Au-L2) de diamètre et recouvertes de ligands longs et rigides	168
5.3	Evolution de l'interaction entre nanoparticules dans les structures 2D piégées au niveau du joint de grain tournant	169
5.3.1	Nanoparticules de 6 nm de diamètre et recouvertes de dodécane-thiol	169
5.3.2	Nanoparticules de 5 nm de diamètre et recouvertes de dodécane-thiol	171
5.3.3	Nanoparticules monocristallines de 7 nm de diamètre et recouvertes d'oleylamine	172
	Nanoparticules d'or de 8,3 et 9,5 nm de diamètre et recouvertes de ligands longs et rigides	173
	Vieillissement des échantillons de nanoparticules d'or dans les stries huileuses	175
5.4	Conclusion	178
5.5	References	179
	Conclusion générale et perspectives	183
	Appendix	199

Introduction générale

0.1 References xi

Cette thèse a pour objet l'étude de films minces composites constitués d'une assemblée de défauts topologiques smectiques et de nanoparticules d'or. Il s'agit de se servir des défauts topologiques que nous savons créer et orienter afin d'obtenir des auto-assemblages de nanoparticules d'or orientés à grande échelle et d'étudier l'évolution des propriétés optiques liées au couplage électromagnétique entre nanoparticules. Le but est d'être capable de contrôler la réponse optique des nanoparticules d'or grâce à la polarisation de la lumière mais aussi par d'autres paramètres extérieurs comme la température.

Néanmoins, le couplage électromagnétique nécessite de très faibles distances entre nanoparticules de l'ordre du nanomètre. De plus, si l'on veut organiser les nanoparticules à grande échelle, les techniques classiques de lithographie peuvent être exclues car elles sont généralement limitées à quelques centaines de microns [i1]. Il est alors possible d'utiliser des nanoparticules synthétisées par voie chimique. La surface de ces nanoparticules peut en effet être modifiée par des molécules favorisant des interactions spécifiques à faible distance. Dans cette optique, des molécules d'ADN ou des polymères ont souvent été utilisées pour fonctionnaliser la surface de nanoparticules d'or [i2]. Ce type d'approche s'est avérée efficace pour former des auto-assemblages 2D, 3D mais également 1D [i3]. Néanmoins, ce type de méthode ne conduit généralement pas à une organisation orientée à grande échelle. C'est dans cette optique qu'il est intéressant de disperser des nanoparticules dans un milieu qui va agir comme un template afin de diriger leur organisation. Les cristaux liquides sont particulièrement intéressants dans cette optique car ils sont intrinsèquement anisotropes. Il a notamment été montré que les défauts topologiques qui se forment dans les cristaux liquides étaient capables de piéger des nanoparticules. C'est cette approche qui a été choisie pour cette thèse dans la suite directe de la thèse de Delphine Coursault [i4]–[i7].

Le système cristal liquide que nous utilisons consiste en des films minces smectiques (~ 200 nm d'épaisseur) déposés sur polymère frotté, de type "stries huileuses" [i8] dont il a été démontré qu'elle étaient formées d'une assemblée de défauts topologiques, dislocations en majorité, enterrées au sein du film cristal liquide [i7]. Coursault et al. a ainsi pu mettre en évidence la formation de chaînes de nanoparticules en lien avec un piégeage dans les défauts linéaires [i6]. La formation de structures 2D a également été observée en augmentant la concentration en nanoparticules dans le cristal liquide. A partir de là, il s'agit maintenant tout d'abord de progresser sur la compréhension fine de la structure des défauts topologiques au sein du film smectique, ce qui est par ailleurs d'un intérêt général au-delà de la question des composites, étant donné le grand intérêt actuel porté par la communauté aux défauts topologiques de cristaux liquides, en particulier en ce qui concerne la structure des défauts à l'échelle nanométrique, très mal connue [i9]. Par ailleurs la question se pose maintenant de mieux comprendre la formation des chaînes et son possible élargissement, en fonction de la taille des nanoparticules et la nature des ligands, pour ces dernières questions, le but étant de comprendre comment la distance entre nanoparticules et donc le couplage électromagnétique entre nanoparticules peut être contrôlé. Enfin la question des structures 2D est ouverte, en particulier est ce que la matrice cristal liquide est capable également de contrôler ces structures et comment ?

Pour répondre à ces questions, nous avons divisé ce travail en 5 chapitres :

1. le chapitre 1 introduit tout d'abord les notions de bases liées aux cristaux liquides et les défauts topologiques. Nous détaillons par la suite la structure des stries huileuses de 8CB. Puis, nous ferons un état de l'art de l'auto-assemblage de particules dans les cristaux liquides. Enfin, nous présenterons les différents résultats obtenus au sein de notre équipe pour l'auto-assemblage de nanoparticules dans les stries huileuses.

2. le chapitre 2 présente les concepts derrière la réponse optique des nanoparticules d'or et l'influence du couplage électromagnétique. L'application de ces concepts pour l'interprétation de nos mesures de spectrophotométrie sera expliquée. Ensuite, nous présenterons quelques notions de diffraction des rayons

en X au synchrotron en incidence rasante qui nous permettrons d'expliquer les images expérimentales obtenues.

3. le chapitre 3 est consacré à l'étude de la structure des stries huileuses principalement par diffraction des rayons X au synchrotron. Nous commençons par un bref rappel des résultats obtenus par Coursault et al. puis nous décrivons l'importance de la microscopie optique pour l'étude des stries huileuses. Ensuite, nous expliquons les méthodes utilisées pour le traitement des données de diffraction des rayons X et nous présentons les résultats obtenus. Un modèle issu de l'interprétation de ces données est alors proposé pour décrire la structure interne des stries huileuses, la localisation et la nature des défauts topologiques, mais aussi la structure des couches smectiques autour des coeurs de défaut.

4. le chapitre 4 décrit l'évolution de la réponse optique des nanoparticules d'or en fonction de leur concentration dans le cristal liquide en lien avec un changement de l'organisation des nanoparticules d'une structure 1D vers une structure 2D. Un mécanisme pour la croissance est proposé que nous confirmons grâce à une étude de diffraction des rayons X au synchrotron des nanoparticules dans le cristal liquide. Cette étude permet également de décrire la nature de l'organisation 2D des nanoparticules et le rôle du cristal liquide joué dans les structures créées.

5. le chapitre 5 est dédié à l'étude de l'interaction entre nanoparticules dans les stries huileuses et son évolution en fonction de la taille des nanoparticules, leur cristallinité et les ligands. Nous montrerons également comment l'interaction entre nanoparticules et l'influence du cristal liquide varient à l'intérieur et en dehors des défauts topologiques.

Nous présentons finalement nos conclusions sur ces travaux et nous proposons des perspectives sur le rôle que pourrait jouer la température pour un nouveau type de contrôle d'une part sur les défauts topologiques, d'autre part sur l'auto-organisation des nanoparticules. Il s'agit donc d'étudier en deux temps le rôle de la température. Tout d'abord comment les stries huileuses smectiques pourraient être modifiées au plus près de la transition smectique/nématique ? Dans un deuxième temps, comment l'organisation des nanoparticules et donc les propriétés optiques induites sont modifiées au cours d'un cycle où on monte jusqu'à la phase isotrope ?

0.1 References

- [i1] M. Grzelczak, J. Vermant, E. M. Furst, and L. M. Liz-Marzan, "Directed self-assembly of nanoparticles", *ACS Nano*, vol. 4, no. 7, pp. 3591–3605, 2010. DOI: 10.1021/nn100869j.
- [i2] Z. Nie, A. Petukhova, and E. Kumacheva, "Properties and emerging applications of self-assembled structures made from inorganic nanoparticles", en, *Nature Nanotechnology*, vol. 5, no. 1, pp. 15–25, Jan. 2010, ISSN: 1748-3395. DOI: 10.1038/nnano.2009.453. [Online]. Available: <https://www.nature.com/articles/nnano.2009.453> (visited on 12/04/2018).
- [i3] Z. Deng, Y. Tian, S.-H. Lee, A. E. Ribbe, and C. Mao, "DNA-Encoded Self-Assembly of Gold Nanoparticles into One-Dimensional Arrays", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 44, no. 23, pp. 3582–3585, Jun. 2005, ISSN: 1521-3773. (visited on 12/11/2018).
- [i4] D. Coursault, "Décoration de réseaux linéaires de défauts smectiques par des nanoparticules d'or", thesis, Paris 6, Jan. 2013. [Online]. Available: <http://www.theses.fr/2013PA066080> (visited on 11/27/2018).
- [i5] D. Coursault, J. Grand, B. Zappone, H. Ayeb, G. Lévi, N. Félidj, and E. Lacaze, "Linear Self-Assembly of Nanoparticles Within Liquid Crystal Defect Arrays", *Advanced Materials*, vol. 24, no. 11, pp. 1461–1465, Mar. 2012, ISSN: 1521-4095. DOI: 10.1002/adma.201103791. (visited on 11/27/2018).

- [i6] D. Coursault, J.-F. Blach, J. Grand, A. Coati, A. Vlad, B. Zappone, D. Babonneau, G. Lévi, N. Félidj, B. Donnio, J.-L. Gallani, M. Alba, Y. Garreau, Y. Borensztein, M. Goldmann, and E. Lacaze, "Towards a control of anisotropic interactions between soft nanospheres using dense arrays of smectic liquid crystal edge dislocations", *ACS Nano*, vol. 9, no. 12, pp. 11 678–11 689, 2015. DOI: [10.1021/acs.nano.5b02538](https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b02538).
- [i7] D. Coursault, B. Zappone, A. Coati, A. Boulaoued, L. Pelliser, D. Limagne, N. Boudet, B. H. Ibrahim, A. de Martino, M. Alba, M. Goldmann, Y. Garreau, B. Gallas, and E. Lacaze, "Self-organized arrays of dislocations in thin smectic liquid crystal films", *Soft Matter*, vol. 12, pp. 678–688, 3 2016. DOI: [10.1039/C5SM02241J](https://doi.org/10.1039/C5SM02241J). [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C5SM02241J>.
- [i8] J. Michel, E. Lacaze, M. Alba, M. de Boissieu, M. Gailhanou, and M. Goldmann, "Optical gratings formed in thin smectic films frustrated on a single crystalline substrate", *Physical Review E*, vol. 70, p. 011 709, 2004.
- [i9] M. Rahimi, H. Ramezani-Dakhel, R. Zhang, A. Ramirez-Hernandez, N. L. Abbott, and J. J. de Pablo, "Segregation of liquid crystal mixtures in topological defects", *Nature Communications*, vol. 8, p. 15 064, 2017.

Chapter 1

Etat de l'art sur les cristaux liquides et leur utilisation pour l'auto-assemblage de nanoparticules

1.1	Introduction aux cristaux liquides	3
1.1.1	Origines de la phase cristal liquide	3
1.1.2	La phase nématique	4
1.1.3	La phase smectique	4
1.2	Déformations élastiques et défauts topologiques en phase smectique	5
1.2.1	Déformations élastiques	5
	Cas des nématiques	5
	Cas des smectiques	6
1.2.2	Défauts topologiques	7
	Défauts 1D	8
	Défauts 2D	10
1.2.3	Energie de surface et ancrage	11
1.2.4	Transition en température smectique/nématique	13
1.3	Stries huileuses	14
1.3.1	Introduction	14
	Echantillon fin pour la mise en évidence du joint de grain tournant enterré	16
	Echantillon épais pour la mise en évidence du joint de grain central	19
1.4	Composites colloïdes/cristaux liquides	21
1.4.1	Particules micrométriques	21
1.4.2	Particules nanométriques	22
	Nature de l'interaction entre nanoparticules en milieu cristal liquide	22

Auto-assemblages de nanoparticules en milieu cristal liquide	24
Utilisation de défauts topologiques	26
Observation du piégeage de nanoparticules par les défauts topologiques cristal liquide	26
stabilisation des défauts topologiques par des nanoparticules	29
1.4.3 Cas des stries huileuses smectiques	33
Organisation de rods dans les cristaux liquides	33
Piégeage de nanoparticules sphériques	35
1.5 Conclusion	37
1.6 References	38

1.1 Introduction aux cristaux liquides

1.1.1 Origines de la phase cristal liquide

Les cristaux liquides ont été observés à plusieurs reprises au cours des XIX^{me} et XX^{me} siècles. C'est en 1889 que Otto Lehmann emploie le terme de "cristaux liquides" en pensant que ces matériaux n'étaient que des cristaux plus ou moins fluides. Bien que l'appellation de "cristaux liquides" soit encore largement utilisée de nos jours, Georges Friedel préfère utiliser le terme de "substances mesomorphes" pour souligner qu'il ne s'agit pas simplement de cristaux fluides mais bien de nouvelles phases de la matière intermédiaires entre les solides cristallins et les liquides isotropes.

On peut séparer les cristaux liquides en deux catégories distinctes en fonction du paramètre qui conditionne leur formation. Les cristaux liquides lyotropes correspondent à des matériaux pour lesquels la stabilité de la phase mésomorphe (ou "cristal liquide") dépend de la concentration du matériau dans un solvant. Ces cristaux liquides se rencontrent notamment dans les savons, l'eau jouant le rôle du solvant. En revanche, lorsque la phase cristal liquide apparaît au sein du matériau pur et que sa stabilité dépend de la température, on parle de cristaux liquides thermotropes. Ensuite, parmi les cristaux liquides thermotropes, on distingue les cristaux liquides discotiques qui sont constitués de molécules en forme de disques et les cristaux liquides calamitiques qui sont constitués de molécules en forme de batonnets. C'est le cas de la molécule que nous étudions : le 4-octyl-4'cyanobiphényle ou plus simplement 8CB (fig 1.1).

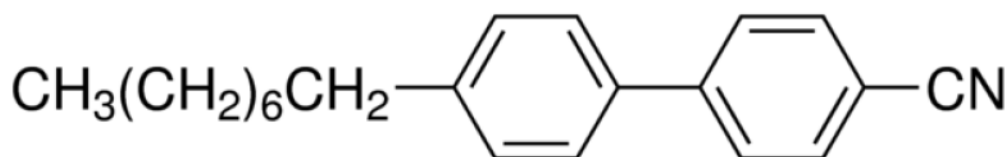


FIGURE 1.1: Structure d'une molécule de 8CB

Il s'agit d'une molécule qui appartient à la famille des nCB. Les molécules de cette famille présentent toutes un groupement cyanobiphényle. La triple liaison $C \equiv N$ présente un moment dipolaire particulièrement élevé (4,9 *Debye* dans le cas du 8CB). La molécule contient également une chaîne alkyle composée de 8 atomes de carbone pour le 8CB. On se rend compte que cette molécule présente une tête polaire et une queue apolaire similaire au cas des molécules amphiphiles que l'on retrouve dans les savons. C'est cet antagonisme entre les propriétés physiques de ces groupements chimiques qui est à l'origine de la phase cristal liquide. En effet, si on s'intéresse au cas où les deux composantes de la molécule de 8CB seraient séparées, on constate que la molécule d'octane se trouve en phase liquide de $-57^{\circ}C$ à $125^{\circ}C$. Cela s'explique par les faibles interactions de Van der Waals qui ont lieu entre les molécules d'octane à cause de la faible polarisabilité des chaînes alkyles. En revanche, la molécule de 4-cyanobiphényle est très polaire en raison de la liaison triple $C \equiv N$ et les deux cycles aromatiques sont très polarisables, c'est pourquoi les interactions de Van der Waals sont particulièrement fortes et que cette molécule est en phase solide jusqu'à $88^{\circ}C$. Si on mélangeait ces deux molécules la miscibilité serait donc très faible. Cependant, le fait que ces deux composés soient liés chimiquement empêche la séparation de phase. C'est ainsi la frustration moléculaire entre la chaîne alkyle et le groupement cyanobiphényle qui entraîne la formation d'une phase intermédiaire [iii].

1.1.2 La phase nématique

Lorsque l'on refroidit le 8CB à partir de la phase liquide isotrope on atteint une première phase cristal liquide à 40,5°C, la phase nématique (fig 1.2).

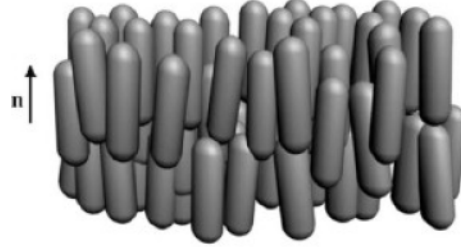


FIGURE 1.2: Organisation de molécules cristallines calamitiques en phase nématique. Le vecteur directeur \vec{n} décrit l'orientation moyenne des molécules

Il s'agit de la phase cristal liquide ayant le degré d'ordre le plus bas puisqu'elle est seulement caractérisée par un ordre d'orientation. Les molécules sont libres de diffuser dans toutes les directions mais sont orientées dans la même direction moyenne à longue portée. Cette orientation moyenne des molécules est décrite par le vecteur directeur \vec{n} et peut fluctuer. On peut évaluer la fluctuation de l'orientation des molécules autour du directeur \vec{n} en définissant un paramètre d'ordre S (fig 1.3) tel que :

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

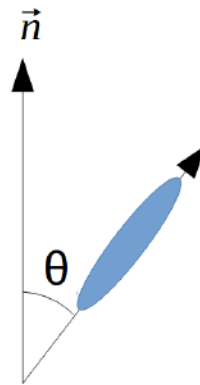


FIGURE 1.3: Fluctuation de l'orientation des molécules de cristal liquide autour du directeur \vec{n}

L'anisotropie de l'organisation des molécules se traduit aussi par une anisotropie des propriétés optiques. En effet, l'indice optique est différent selon la direction de propagation de la lumière, c'est ce qu'on appelle la biréfringence. L'indice est qualifié d'ordinaire n_o lorsque la polarisation de la lumière est perpendiculaire au directeur et d'extraordinaire n_e lorsqu'elle est parallèle au directeur.

1.1.3 La phase smectique

Une seconde phase cristal liquide se forme à 33,5°C, la phase smectique (fig 1.4).

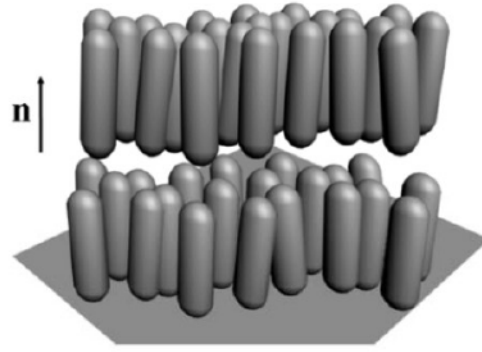


FIGURE 1.4: Organisation de molécules cristallines calamiques en phase smectique. Le vecteur directeur \vec{n} décrit l'orientation moyenne des molécules

Cette phase conserve le degré d'orientation de la phase nématique mais ajoute un ordre de position en formant des couches. Les molécules sont orientées perpendiculairement aux couches en moyenne. Elles peuvent diffuser librement au sein d'une couche et la seule translation permise perpendiculairement aux couches correspond au passage d'une couche à l'autre. Comme dans le nématique, l'organisation des molécules donne des propriétés de biréfringence à la phase nématique. Il est intéressant de noter que comme dans le cas des molécules amphiphiles, le 8CB forme des bicouches afin de minimiser les interactions entre les groupements polaires et apolaires. Ce type d'organisation conduit à une épaisseur de couche de $3,16 \text{ nm}$.

1.2 Déformations élastiques et défauts topologiques en phase smectique

Dans la réalité, on est souvent loin du cas idéal où toutes les molécules sont orientées de la même manière sur tout l'échantillon. En effet, selon les conditions du milieu on observe souvent des variations de l'orientation du directeur donnant lieu à des déformations élastiques et à la formation de défauts topologiques. La structure finale du cristal est donc déterminée par le coût en énergie lié à ces phénomènes. Nous allons ainsi définir et décrire les différents paramètres qui participent à la structure d'équilibre du cristal liquide et nous allons présenter le calcul de leur contributions énergétiques.

1.2.1 Déformations élastiques

Cas des nématiques

L'énergie libre de Frank-Oseen est liée aux déformations élastiques et a d'abord été exprimée dans le cas d'un cristal liquide nématique. Cette expression a été obtenue en développant l'énergie libre de distortion élastique en série de puissances des dérivées successives du directeur \vec{n} par rapport aux coordonnées.

$$f = \frac{1}{2}K_1(\text{div } \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_2(\vec{n} \cdot \text{rot } \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_3(\vec{n} \times \text{rot } \vec{n})^2 \quad (1.2)$$

Chacun des trois termes de l'énergie libre de Frank-Oseen correspond à un type de déformation différent. Ainsi, le terme en K_1 est lié à une déformation de type éventail ("splay" en anglais) où $\text{div } \vec{n} \neq 0$ (fig 1.5). Le terme en K_2 correspond à une déformation de torsion ("twist" en anglais) avec $\vec{n} \parallel \text{rot } \vec{n}$. Enfin, le terme en K_3 est lié à une déformation de flexion ("bend" en anglais) avec $\vec{n} \perp \text{rot } \vec{n}$.

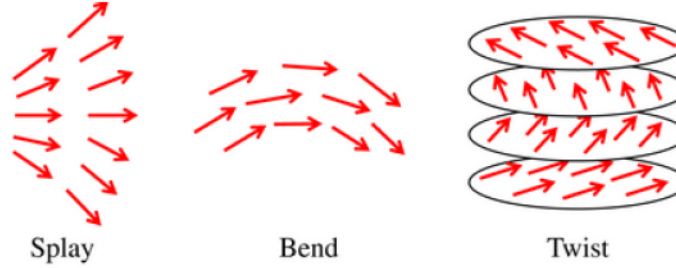


FIGURE 1.5: Schéma illustrant les trois principales déformations ayant lieu dans un cristal liquide nématique

Les constantes K_1 , K_2 et K_3 peuvent être associés à des modules d'élasticité dont la valeur est dépendante de l'énergie d'interaction entre molécules (principalement Van der Waals) et de la distance moléculaire.

$$K_i \sim \frac{U}{a} \quad (1.3)$$

Ainsi, pour $U \sim 103 \text{ K}$ et $a \sim 5 \times 10^{-8} \text{ cm}$, on trouve, dans le cas du para azonyanisole, des valeurs de : $K_1 = 0,7 \times 10^{-6} \text{ dynes}$, $K_2 = 0,43 \times 10^{-6} \text{ dynes}$ et $K_3 = 1,7 \times 10^{-6} \text{ dynes}$. On constate que la constante de torsion K_2 est généralement plus faible que les autres, ce qui montre que ce type de déformation est favorisé dans les cristaux liquides nématiques.

Cas des smectiques

Dans la phase smectique A, les molécules s'organisent en couches et le directeur est perpendiculaire à ces couches. Il est donc possible de simplifier l'expression de l'énergie libre de Frank-Oseen par rapport au cas de la phase nématique. En effet, le terme en K_2 correspondant à la torsion du directeur disparaît car si le directeur est perpendiculaire aux couches on peut montrer que pour une famille de surfaces :

$$\vec{n} \cdot \text{rot } \vec{n} = 0 \quad (1.4)$$

Les déformations de torsion sont donc interdites dans les cristaux liquides en phase smectique A.

En revanche, dans le cas des déformations de flexion, on se rend compte que si on impose une orientation du directeur perpendiculaire aux couches alors la rotation du directeur d'une couche à l'autre entraîne une variation de l'épaisseur des couches. Bien que la dilatation et la compression des couches smectiques soient faible expérimentalement, celles-ci ne sont pas nulles. C'est pourquoi on tient compte de ce phénomène dans l'énergie libre par unité de volume grâce à un terme perturbatif $B\gamma^2$ où B est le module de compressibilité des couches smectiques et γ est la dilatation relative des couches. En exprimant le terme en K_1 en fonction du rayon de courbure R des couches on obtient :

$$f = \frac{1}{2} \frac{K_1}{R^2} + \frac{1}{2} B \gamma^2 \quad (1.5)$$

Cette expression finale de l'énergie libre en phase smectique A n'est valable que dans l'approximation où le directeur est perpendiculaire aux couches donc si $R \gg \sqrt{\frac{K}{B}} = \lambda$ où λ est une longueur caractéristique du matériau qui intervient dans la distance de pénétration ζ d'une perturbation de longueur d'onde L (fig 1.6).

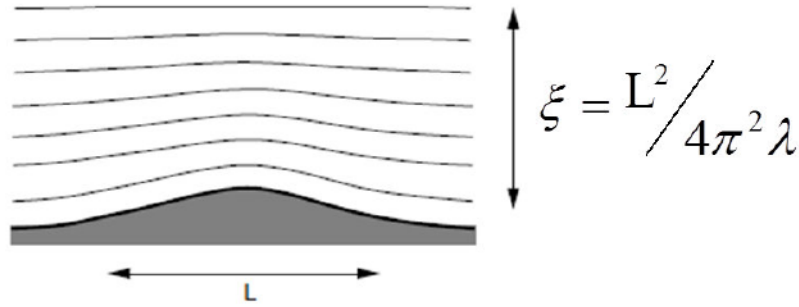


FIGURE 1.6: Illustration de la distance de pénétration ζ d'une perturbation de longueur L dans un cristal liquide en phase smectique A

On note que la distance de pénétration ζ est plus importante dans les smectiques que dans les nématiques où $\zeta \sim L$. Si on calcule le module de compressibilité B pour une valeur de $\lambda \sim 10$ [ii2] et $K_1 \sim 10^{-11} \text{J/m}$ [ii3] on trouve $B \sim 107 \text{J/m}^3$. Cela montre que la compression et la dilatation des couches sont très coûteuses dans la phase smectique, c'est pourquoi on néglige généralement ce phénomène sauf à proximité des défauts topologiques.

1.2.2 Défauts topologiques

La présence de défauts topologiques dans les cristaux liquides a d'abord été mise en évidence par microscopie optique. En effet, lors du dépôt d'une goutte de cristal liquide sur une lame de verre non traité différents motifs ont pu être observés et ont d'ailleurs donné leur nom aux différentes phases cristal liquides. Dans le cas des nématiques, la microscopie optique révèle la formation de texture à fils ("nema" en grec) que Georges Friedel attribue justement à des singularités d'orientation des molécules. Pour les smectiques, des lignes en forme de "coniques focales" ont été mises en évidence. Nous avons vu que les cristaux liquides étaient capable de supporter différents types de déformations élastiques selon le degré d'ordre de la phase. Cependant, certaines déformations peuvent être trop coûteuses en énergie et il peut ainsi être préférable de former des défauts topologiques pour accommoder la structure du cristal liquide. Même dans le cas où les déformations élastiques sont permises il est possible que les conditions aux limites du milieu ne permettent pas de respecter l'ordre de la phase cristal liquide, ce qui peut se résoudre par la présence de défauts topologiques. C'est le cas par exemple, lorsqu'un cristal liquide nématique se retrouve confiné dans une sphère en ancrage planaire. On constate alors la présence de défauts ponctuels aux deux pôles de la sphère. Les défauts topologiques sont donc des zones du cristal liquide où l'ordre n'est pas aussi bien défini.

Défauts 1D

Les défauts unidimensionnels sont couramment observés dans les solides et les cristaux liquides et se distinguent en deux types :

Les disinclinaisons

- les disinclinaisons correspondent à des lignes de défaut autour desquelles le directeur va tourner. Il s'agit donc de défauts de rotation. Dans les nématiques, il est possible d'attribuer un rang topologique m aux disinclinaisons en fonction du nombre de tours que parcourt le directeur le long d'un circuit entourant la ligne de défaut. On peut montrer que l'énergie d'une disinclinaison dans un nématique varie selon le carré de son rang topologique m [ii1] :

$$E = \pi K m^2 \ln \left(\frac{R}{r_c} \right) \quad (1.6)$$

Ce résultat explique pourquoi on observe uniquement des lignes de rang ± 1 et $\pm 1/2$ expérimentalement. Dans cette formule, on suppose que $K = K_1 = K_2 = K_3$, R désigne la distance moyenne entre les disinclinaisons et r_c décrit le rayon de coeur. En dessous de ce rayon l'énergie diverge en $1/r^2$, et le coeur est donc la région où l'ordre est diminué. Rahimi et al. ont ainsi récemment simulé une disinclinaison de 5CB nématique et ont pu précisément calculer la taille du coeur où l'ordre est diminué, mettant en évidence une taille de quelques longueurs moléculaire seulement [ii4].

Dans les smectiques, les disinclinaisons font intervenir une rotation des couches autour de la ligne de défaut (fig 1.7). Comme dans les solides, l'énergie d'une disinclinaison dans un smectique dépend du vecteur de Burgers b [ii2] :

$$E = \frac{\pi}{2} K \ln \left(\frac{b a_0}{2 r_c} \right) + E_c \quad (1.7)$$

où a_0 désigne l'épaisseur d'une couche et E_c l'énergie du coeur de la disinclinaison où l'ordre smectique est diminué.

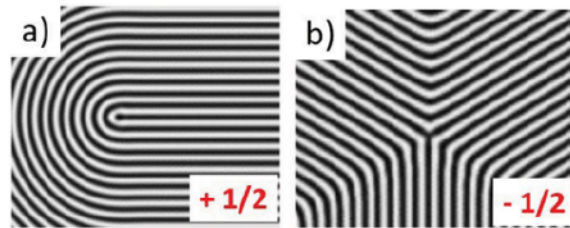


FIGURE 1.7: Lignes de disinclinaisons de rang topologique $+1/2$ et $-1/2$ se formant dans un cristal liquide en phase smectique obtenues par simulation. Les lignes observées correspondent aux couches smectiques [ii5].

Les dislocations

- Les dislocations sont observées dans les smectiques et correspondent à des défauts de translation des couches. Le vecteur de Burgers b cité plus haut décrit le défaut de fermeture d'un circuit fermé entourant la ligne de défaut dans le matériau parfait par rapport au matériau déformé (fig 1.8). Les dislocations coin apparaissent lorsque l'on introduit des couches supplémentaires entre les couches présentes. Dans ce cas, la ligne de défaut est située dans le plan des couches et le vecteur de Burgers est perpendiculaire aux couches par opposition aux dislocations vis où le vecteur de Burgers est parallèle à la ligne de défaut.

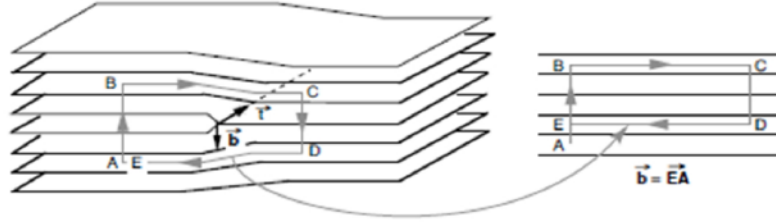


FIGURE 1.8: Formation d'une ligne de dislocation de vecteur de Burgers \vec{b} .

Les dislocations coin dans les smectiques sont caractérisées par ce qu'on appelle une "parabole de déformation" indiquant que les distorsions se dissipent rapidement dans la direction des couches smectiques mais se propagent sur de grandes distances perpendiculairement aux couches [ii6]. L'énergie par unité de longueur d'une dislocation coin de vecteur de Burgers \vec{b} s'exprime selon :

$$E = \frac{Kb^2}{2\lambda\zeta} + E_c \quad (1.8)$$

ζ décrit la longueur de coupure de la dislocation dans le plan de glissement et E_c correspond à l'énergie du coeur de la dislocation. Si on suppose que l'énergie du coeur dépend de ζ alors on constate que ζ est proportionnel au vecteur de Burgers b . On obtient alors une nouvelle expression pour l'énergie de la dislocation coin :

$$E \sim \sqrt{2/\pi B^{1/4} K^{1/4} \gamma_c^{1/4}} b \quad (1.9)$$

avec γ_c une énergie de coupure. On remarque que contrairement au cas des solides l'énergie ne dépend pas du carré de b . Les dislocations de vecteur de Burgers élevé sont donc moins défavorisées dans les smectiques. Cependant, Williams et Kléman ont mis en évidence le fait que lorsque le vecteur de Burgers dépasse 5 couches smectiques les dislocations ne sont plus stables [ii7]. Celles-ci sont alors remplacées par deux disinclinaisons de rang topologique $+1/2$ et $-1/2$. L'énergie du défaut s'exprime alors comme :

$$E \sim \frac{\pi K}{2} \ln \left(\frac{b}{2r_c} \right) + E_c \quad (1.10)$$

r_c correspond au rayon de coeur des deux disinclinaisons et E_c correspond à leur énergie de coeur. Finalement, le rayon des lignes de défauts dans les dislocations est attendu comme lié à l'épaisseur des couches smectiques [ii8]. Celle-ci est proche de $3,1nm$ dans le cas du 8CB, ce qui montre que ces défauts topologiques sont particulièrement adaptés au piégeage de nanoparticules comme nous le verrons plus loin.

Défauts 2D

Les coniques focales

Mis à part les dislocations et les disinclinaisons qui sont des défauts unidimensionnels on retrouve également des défauts bidimensionnels dans les cristaux liquides. Les coniques focales observées lors du dépôt d'une goutte de cristal liquide smectique sur une lame de verre non traité en sont un exemple. Ces structures sont caractérisées par deux lignes singulières correspondant à une ellipse et une hyperbole dont le produit des excentricités vaut 1. La normale aux couches smectiques suit la forme de deux coniques centrés sur les foyers de l'ellipse (fig 1.9).

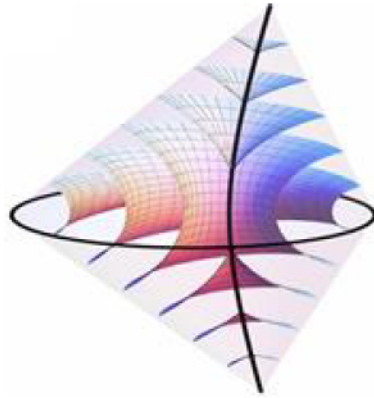


FIGURE 1.9: Organisation des couches smectiques dans une conique focale

Les joints de grain

Parmi les défauts bidimensionnels dans les cristaux liquides en phase smectique A on peut également citer les joints de grain. Comme dans les solides, il s'agit des zones qui séparent des domaines d'orientation différente. Ainsi, on appelle paroi de courbure la frontière délimitant deux domaines où les couches s'orientent différemment entraînant une courbure des couches avec un angle 2θ (fig 1.10). Dans ce cas de figure, l'énergie de la paroi varie en fonction de θ^3 [ii7], [ii9].

$$E = \frac{2}{3}\sqrt{KB}\theta^3 \quad (1.11)$$

On constate que l'énergie augmente rapidement en fonction de l'angle de courbure. Il a été démontré théoriquement que lorsque l'angle θ dépasse quelques degrés on attend que la dilatation des couches smectiques devienne trop grande et soit relaxée par la formation de dislocations coin au milieu de la paroi [ii7]. C'est alors l'énergie des dislocations qui domine selon :

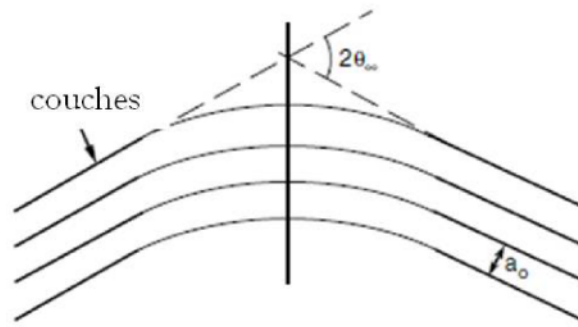


FIGURE 1.10: Schéma illustrant une paroi de courbure

$$E = \frac{K}{a_0} \theta^2 \quad (1.12)$$

Lorsque l'angle θ dépasse les 25° , une nouvelle structure appelée paroi de Grandjean se forme. Celle-ci est constituée d'un réseau de coniques focales de manière à ce que les hyperboles soient parallèles et les ellipses tangentes (fig 1.11).

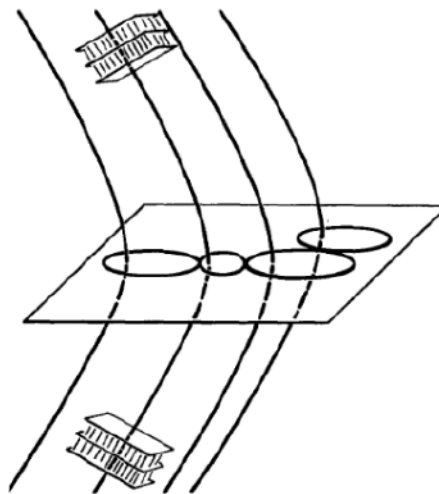


FIGURE 1.11: Schéma illustrant un réseau de coniques focales parallèles et de même excentricité

On peut néanmoins attendre que ces évolutions varient dans le cas de joints de grain trop minces pour permettre la formation de coniques focales comme nous le verrons plus tard.

1.2.3 Energie de surface et ancrage

Enfin, le dernier paramètre qui conditionne l'organisation adoptée par un cristal liquide correspond à la surface sur laquelle il est déposé. Deux contributions sont à prendre en compte dans le calcul de l'énergie de surface, la tension de surface σ_0 et l'énergie d'ancrage ω :

$$\sigma(\theta, \phi) = \sigma_0(\theta_0, \phi_0) + \omega(\theta - \theta_0, \phi - \phi_0) \quad (1.13)$$

On parle d'ancrage pour désigner l'orientation préférentielle des molécules de cristal liquide sur une surface. Un ancrage fort signifie que l'orientation des molécules est imposée définitivement par la surface, sinon il s'agira d'un ancrage faible. Afin d'évaluer la force de l'ancrage on peut se baser sur l'énergie d'ancrage qui décrit l'énergie à fournir pour orienter une molécule selon une direction différente de l'orientation la plus stable. Cette orientation stable est ici désignée par les angles d'ancrage azimuthal ϕ_0 et zénithal θ_0 dans les coordonnées polaires du référentiel lié à l'interface.

Différents types d'ancrage peuvent être rencontrés typiquement. Un ancrage homéotrope correspond ainsi à une orientation des molécules perpendiculaire à la surface. Lorsque les molécules sont parallèles à la surface et orientées dans la même direction on parle d'ancrage planaire. Si toutes les directions sont permises sur la surface on parlera d'ancrage planaire dégénéré (fig 1.12).

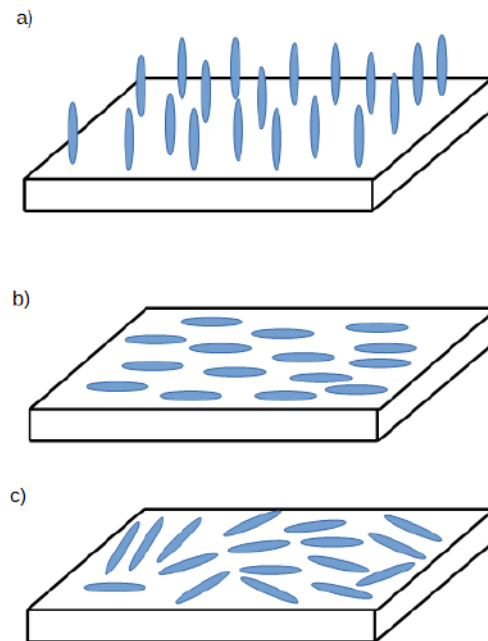


FIGURE 1.12: Différents types d'ancrage sur une surface: a) ancrage homéotrope, b) ancrage planaire uniforme, c) ancrage planaire dégénéré

On note par ailleurs que dans certains cas, plusieurs ancrages différents peuvent être permis sur une même surface, on a alors un ancrage multistable. Il a été montré que la sélection de l'ancrage dans le cas multistable peut être déterminée par l'angle de contact de la goutte de cristal liquide lors de l'évaporation [iii]. Sur certains substrats comme le mica muscovite, l'ancrage dépend sensiblement de l'humidité. Ainsi, en faisant varier la composition de l'environnement avec à un flux de N₂/H₂O/Ethylène glycol on obtient différents types d'ancrage. Nous verrons que sur polymère frotté également on observe ce type de phénomène (chapitre 4).

1.2.4 Transition en température smectique/nématique

Les matériaux mésomorphes ont la capacité de présenter différentes phases cristal liquide selon la température. La molécule de 8CB que nous utilisons pourra ainsi former 4 phases différentes dont deux correspondront à une phase cristal liquide: les phases smectique et nématique. En effet, on peut voir sur la fig 1.13 que pour une température inférieure à 21,5°C, le 8CB forme un solide cristallin puis si on augmente la température il passe en phase smectique jusqu'à environ 33,5°. Il s'agit donc de la phase que l'on observera dans des conditions expérimentales normales à température ambiante. Au dessus de 33,5°, le 8CB formera une phase nématique pour finalement conduire à la phase liquide isotrope correspondant à une perte d'ordre à longue distance au-dessus de 40,5°.

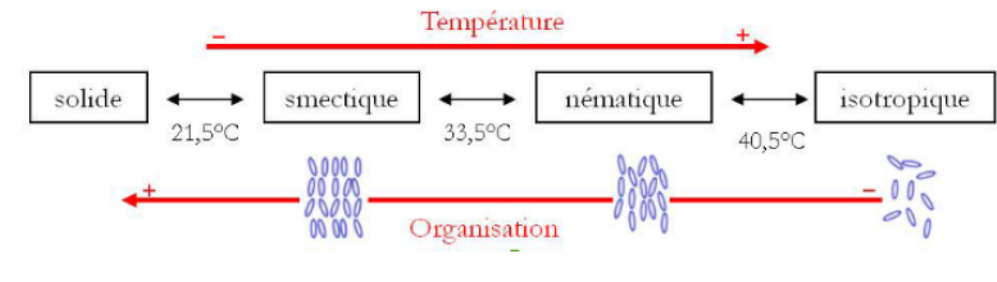


FIGURE 1.13: Transitions de phase du 8CB en fonction de la température

Les transitions nématique/isotrope et smectique/nématique ont été étudiées en utilisant la théorie de Landau-de Gennes permettant d'exprimer l'énergie libre par unité de volume en développement en série de puissances du paramètre d'ordre [ii10]. Dans le cas de la transition nématique/isotrope, on peut ainsi exprimer l'énergie en fonction du paramètre d'ordre nématique défini par la formule 1.1:

$$f_L(S, T) = \frac{1}{2}A(T)S^2 - \frac{1}{3}BS^3 + \frac{1}{4}CS^4 + \dots \quad (1.14)$$

où $A(T) = A_0(T - T^*)$ et T^* est la température spinodale en dessous de laquelle la phase isotrope n'est plus stable. La présence d'un terme d'ordre 3 fait que la transition nématique-isotrope est toujours du premier ordre et sera donc caractérisée par une chute discrète du paramètre d'ordre à la température de transition.

Dans le cas de la transition smectique/nématique, l'organisation en couches de la phase smectique nécessite de choisir un nouveau paramètre d'ordre tenant compte de la périodicité de la densité électronique dans la direction perpendiculaire aux couches smectiques. On définit alors le paramètre d'ordre complexe comme [ii8]:

$$\Psi(r) = \rho_1(r)e^{i\phi(r)} \quad (1.15)$$

où $\rho_1(r)$ permet de tenir compte de l'amplitude de la modulation de la densité électronique pouvant évoluer à grande échelle par rapport à l'épaisseur des couches smectiques. $\phi(r)$ permet de prendre en compte l'ondulation des couches smectiques sous l'effet de déformations ou de fluctuations thermiques.

Comme pour la transition nématique/isotrope, on peut exprimer l'énergie libre en fonction du paramètre d'ordre complexe comme [ii8]:

$$f_{NA} = \frac{1}{2}\alpha|\Psi|^2 + \frac{1}{4}\beta|\Psi|^4 + \dots \quad (1.16)$$

où $\alpha = \alpha_0(T - T^*)$ avec $\alpha_0 > 0$ et β décrit le couplage avec le paramètre d'ordre nématique S qui varie à la transition smectique/nématique mais n'a pas un rôle aussi important que le paramètre d'ordre complexe Ψ . On peut cependant s'éloigner de ce modèle lorsque l'on s'approche de la transition smectique/nématique. Si on écrit qu'à une température donnée l'énergie libre est minimale on trouve que $\Psi = \sqrt{\alpha_0(T^* - T)/\beta}$ et donc $f_{NA} = \frac{1}{2}\frac{\alpha_0^2}{\beta}(T^* - T)^2$. A partir de l'évolution de la capacité calorifique en fonction de la température, qui a été mesurée par Thoen et al. [ii11], on peut déterminer $\frac{\alpha_0^2}{\beta}$ et par conséquent déterminer qu'une couche nématique d'épaisseur δ à 25°C a un coût en énergie égal à $3 \times 10^6 \text{ J.m}^3$ [ii12].

La variation du paramètre d'ordre Ψ à proximité de la transition smectique/nématique peut être mise évidence par diffraction des rayons X car l'intensité diffractée est proportionnelle au carré du paramètre d'ordre complexe [ii8]. Ainsi, Kovlovsky et al. a pu observer une diminution linéaire de la période de couches smectiques pour un copolymère en phase smectique A lorsque la température augmente [ii13].

1.3 Stries huileuses

1.3.1 Introduction

Les stries huileuses désignent la structure adoptée par un cristal liquide en phase smectique et en film mince lorsque celui-ci est frustré entre deux interfaces avec des conditions d'ancrage antagonistes. Elles ont d'abord été étudiées sur des substrats cristallins comme le mica ou le MoS_2 par Lacaze et al. et Zapponne et al. en particulier [ii14], [ii15]. Cependant, dans le cadre de cette thèse, nous avons plutôt utilisé des lames de verres recouvertes d'un film polymère frotté afin d'imposer un ancrage planaire unidirectionnel. L'avantage de ce type de substrat repose sur la transparence du verre permettant de faire des mesures optiques. De plus, on observe en général des domaines d'orientations différentes sur les substrats cristallins [ii16] tandis que l'utilisation d'un polymère frotté permet d'obtenir la même orientation sur tout l'échantillon. Le cristal liquide smectique est déposé sur une fine couche de PVA frotté imposant un ancrage planaire unidirectionnel tandis qu'à l'interface avec l'air, les molécules de cristal liquide présenteront un ancrage homéotrope. Afin de respecter ces conditions d'ancrage antagonistes les couches smectiques vont se courber et former un réseau périodique d'hémicylindres orientés dans la direction perpendiculaire au frottement.

Cette structure en hémicylindre a pu être mise en évidence sur des substrats cristallins en combinant différentes techniques. La microscopie optique révèle effectivement la formation d'un réseau périodique de lignes noires et de lignes brillantes (fig 1.14). Les zones brillantes sont caractéristiques d'une zone biréfringente tandis que les zones sombres correspondent à une orientation des couches smectiques parallèles substrat, on a donc bien une rotation des couches.

De plus, si on mesure la période P des stries pour différentes épaisseurs de cristal liquide, on trouve $P > 2e$ où e correspond à l'épaisseur du film. Ce résultat montre que les hémicylindres ne sont pas parfaits puisque dans ce cas on aurait eu $P = 2e$. L'AFM confirme la structure périodique des cylindres et révèle que leur centre est aplati. On peut expliquer l'aplatissement des hémicylindres par la diminution de l'énergie

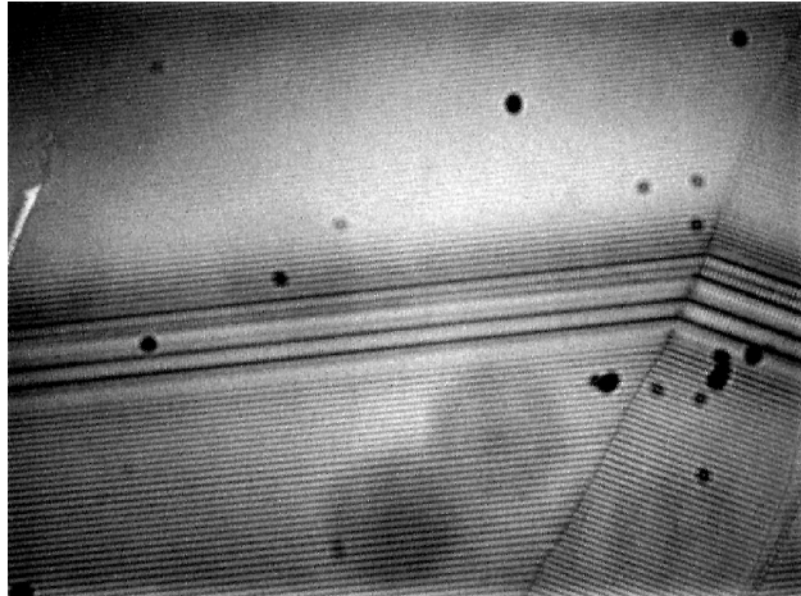


FIGURE 1.14: Image de microscopie optique d'un échantillon de stries huileuses de 8CB sur MoS_2 en analyseur/polariseur croisé. On remarquera les deux domaines d'orientation différents [ii16]

de courbure des couches induite par cet aplatissement [ii16]. Enfin, une technique cruciale ayant permis de déterminer la structure interne des hémicylindres est la diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS) au synchrotron. Dans ce cas de figure, le faisceau est orienté parallèlement à la direction des stries et l'analyse du signal diffracté permet de connaître l'évolution du nombre de couches smectiques en fonction de leur orientation par rapport au substrat. Le fait que l'on obtient un signal non nul pour toutes les orientations prouve définitivement la courbure des couches smectiques. A ce point là, le modèle proposé pour les stries huileuses sur MoS_2 correspond donc à des hémicylindres aplatis constitués de couches tournantes sur les bords et d'une partie centrale occupée par des couches parallèles au substrat. Enfin, les hémicylindres sont séparés par des murs de courbure indiqués sur la figure 1.15.

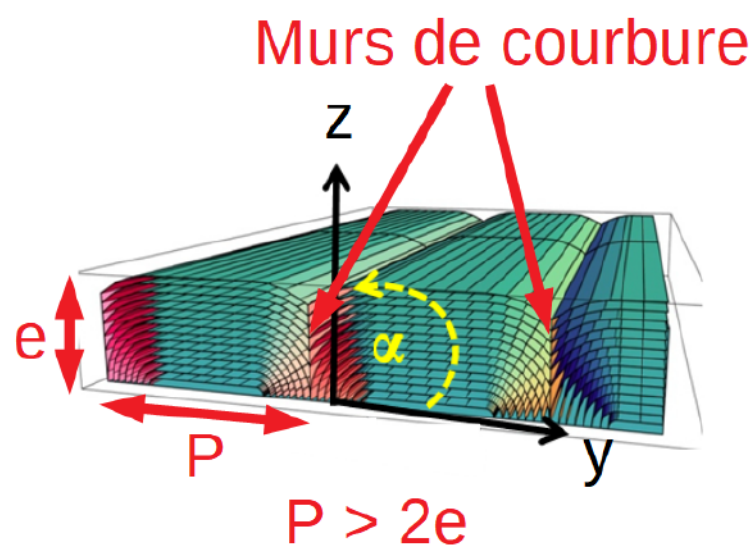


FIGURE 1.15: Modèle des stries huileuses sur MoS_2

Par ailleurs la présence d'un joint de grain tournant enterré au plus près du centre de courbure des

couches a été mis en évidence sur MoS_2 [ii14] et sera de nouveau mise en évidence sur polymère frotté. Le problème de ce modèle est que l'ancrage planaire des molécules de 8CB sur le substrat n'est pas respecté. Cela est dû au fait que les mesures GISAXS ne permettent pas de connaître le nombre de couches perpendiculaires ou quasi-perpendiculaires au substrat car en dessous d'un angle critique le faisceau de rayons X est totalement réfléchi par le cristal liquide.

C'est pour résoudre ce problème qu'un nouveau montage a été proposé : Des lames de verre minces couvertes de PVA frotté ont été utilisées comme substrat à la place du MoS_2 [ii12] pour permettre des mesures de diffraction en transmission. Dans ce montage, l'échantillon initialement en configuration GISAXS est tourné de 90° et devient perpendiculaire au faisceau. Si on définit α comme l'angle entre la normale aux couches et le substrat alors ce type de montage permet de mesurer le nombre de couches pour $0^\circ < \alpha < 30^\circ$. Il est ainsi possible de compléter le modèle obtenu à partir du signal GISAXS concernant les couches de $10^\circ < \alpha < 80^\circ$. Rappelons que le signal à proximité de 90° est caché par un beamstop car la réflectivité est particulièrement intense. Deux structures ont été déterminées pour des épaisseurs différentes :

Echantillon fin pour la mise en évidence du joint de grain tournant enterré

- Pour une épaisseur de film comprise entre 70 et 130 nm, on retrouve l'évolution observée sur MoS_2 (fig 1.16). C'est-à-dire que l'on a un maximum d'intensité pour $\alpha = 0^\circ$ puis une diminution de 10° à 80° . Le fait que l'intensité soit maximale à 0° est en partie dû au fait que ce sont les couches planes des deux cotés du cylindres qui sont pris en compte à 0° , ce qui n'est plus le cas lorsque les couches commencent à tourner car seul un coté du cylindre est considéré. La diminution de l'intensité en fonction de l'angle α implique que les couches en rotation sont progressivement remplacées par des couches planes lorsque α augmente. Etant donné que les couches les plus proches des centres de courbure sont les plus distordues on s'attend effectivement à ce qu'elles laissent place à des couches parallèles au substrat. Comme dans le cas du MoS_2 , on a donc un joint de grain tournant qui sépare les couches en rotation et les couches parallèles. Par conséquent, le même modèle que pour MoS_2 a été utilisé pour décrire les hémicylindres, mettant en évidence que les stries huileuses et leur joint de grain tournant sont une structure générique des films minces smectiques lorsqu'un antagonisme d'ancrage est présent. L'organisation des couches proches du substrat sera discuté un peu plus loin.

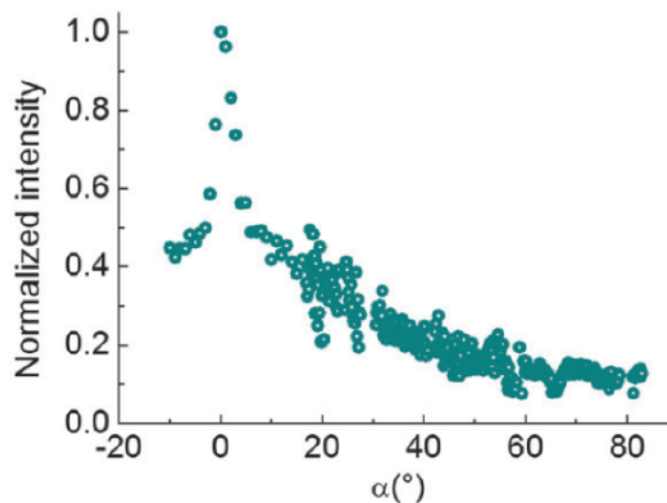


FIGURE 1.16: Evolution de l'intensité normalisée pour un film de 8CB de 100 nm d'épaisseur

L'évolution de l'intensité diffractée et donc celle du nombre de couches smectiques en fonction de l'angle α permet de déterminer de manière quantitative la forme du joint de grain tournant en faisant l'hypothèse que le joint de grain est la structure qui éviterait toute dislocation, de telle sorte qu'on essaye d'ajuster les données de diffraction pour permettre à la plus grande partie possible du joint de grain tournant de correspondre à un joint de grain tournant sans dislocation. Notons qu'un joint de grain sans dislocation a son expression qui se calcule selon:

$$z_{no-disl}(y) = \frac{y^2 - y_0^2}{2y_0} \quad (1.17)$$

Où y_0 correspond à la distance entre le centre de courbure et le joint de grain tournant, l'axe z étant l'axe horizontal et l'axe y l'axe parallèle au substrat et perpendiculaire à l'axe des hémicylindres (fig 1.15). En fixant ω , l'angle entre le sommet du mur de courbure et le substrat, à 0° on trouve le meilleur accord entre le bas du joint de grain et $z_{no-disl}(y)$ pour $y_0 = 40 \text{ nm}$ (fig 1.17). Enfin, si on fixe $y_0 = 40 \text{ nm}$ alors on trouve le meilleur accord pour $\omega = 20^\circ$ et 30° . On connaît donc désormais la forme exacte du joint de grain et également la hauteur du mur de courbure (définie par ω) et la position du joint de grain tournant dans les hémicylindres (fig 1.17d).

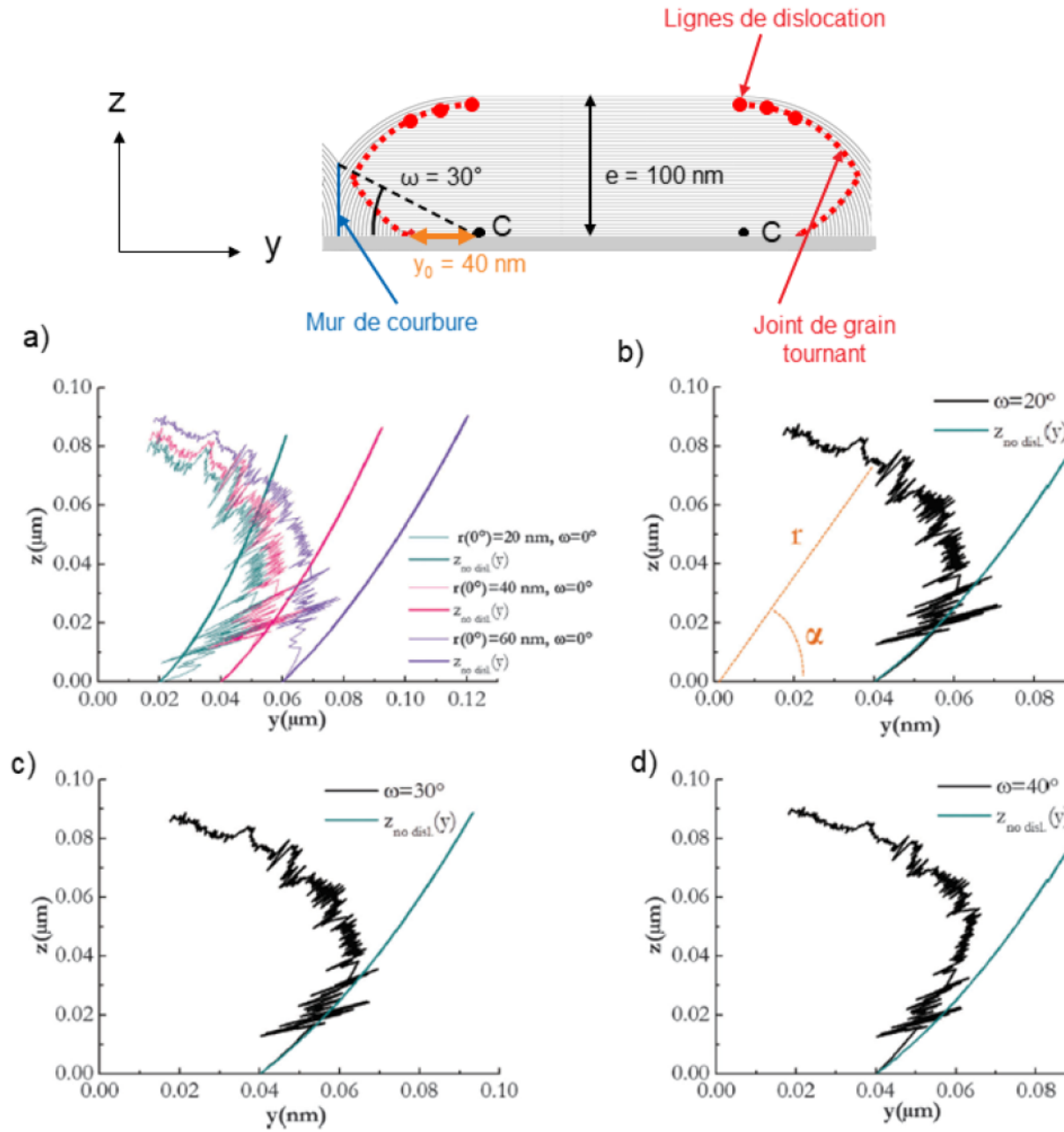


FIGURE 1.17: Profil du joint de grain tournant pour un échantillon fin pour différentes valeurs de y_0 et ω . a) $y_0 = r(0)$ varie de 20 à 60 nm et $\omega = 0^\circ$. b) $y_0 = 40 \text{ nm}$ et $\omega = 20^\circ$. c) $y_0 = 40 \text{ nm}$ et $\omega = 30^\circ$. d) $y_0 = 40 \text{ nm}$ et $\omega = 40^\circ$.

Echantillon épais pour la mise en évidence du joint de grain central

- Pour un échantillon ayant une épaisseur de 210 à 230 nm, on a également un maximum d'intensité à $\alpha = 0^\circ$. L'intensité diffractée par les couches smectiques a été calculée en conservant la même forme du joint de grain tournant que celle déterminée pour une faible épaisseur, l'angle ω a été augmenté à 50° et l'épaisseur de la sous-couche a été fixée à 20 nm. L'excellent accord entre la courbe expérimentale et celle calculée à partir du modèle confirme bien le fait que la forme du joint de grain n'évolue pas à partir de 100 nm et que l'augmentation de l'épaisseur entraîne une augmentation de ω de 30° à 50° (fig 1.18). Une autre différence par rapport à l'échantillon de faible épaisseur est le fait que la proportion de couches perpendiculaires au substrat par rapport aux couches tournantes est plus importante. On calcule en effet un rapport entre l'intensité intégrée du signal à $\alpha = 0^\circ$ et le reste du signal $\rho = 0,3$. Par conséquent, contrairement à l'échantillon de faible épaisseur pour lequel on s'attend à un ancrage majoritairement défavorable sur le substrat, on aura un ancrage au moins partiellement favorable à grande épaisseur. Cela suggère la présence d'une sous couche constituée de couches perpendiculaires au substrat.

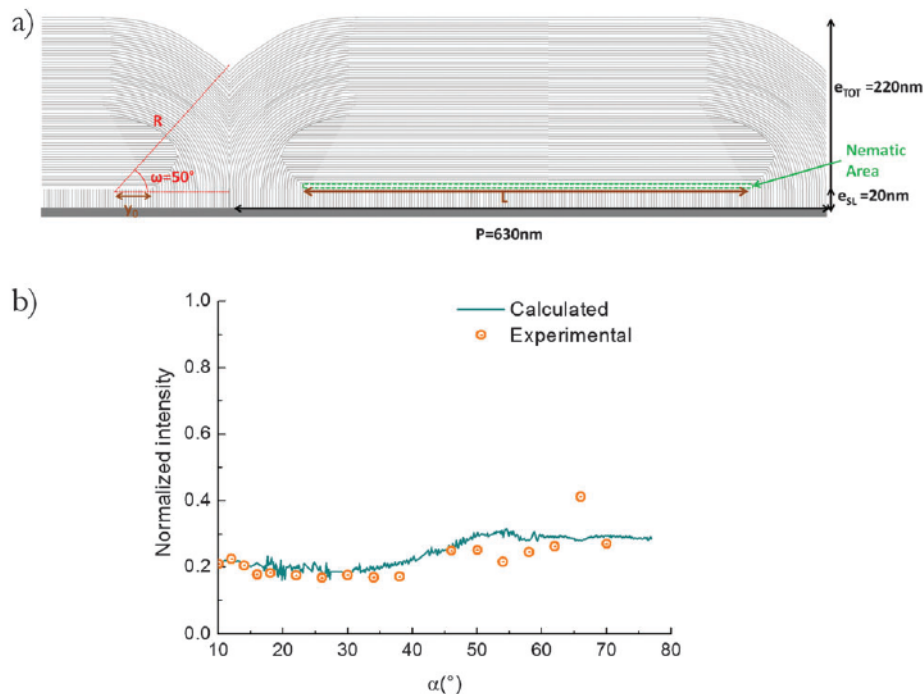


FIGURE 1.18: Evolution de l'intensité normalisée pour un film de 8CB de 100 nm d'épaisseur

En couplant à la diffraction des rayons X des mesures d'ellipsométrie, on met effectivement en évidence la présence de cette sous-couche pour aboutir au modèle présentée sur la figure 1.18, qui met en évidence la présence, en plus du joint de grain tournant, d'un joint de grain central, souligné en vert sur la figure 1.18a.

Il est possible de calculer l'énergie du défaut central 2D. Pour cela, on exprime d'abord le coût en énergie d'une zone fondue en phase nématique en fonction de la pénalité de Landau-De Gennes et de l'épaisseur δ de la zone fondue : $E = \delta \times 3 \times 10^6 J.m^{-3}$. La distorsion du nématique liée à une rotation de 90° du directeur se calcule selon : $\frac{K}{2} \left(\frac{\pi}{2}\right)^2 \frac{1}{\delta}$ où K est la constante d'élasticité du 8CB ($7 \times 10^{-11} J.m^{-1}$). Ces deux contributions sont minimales si on considère une épaisseur $\delta = 5,3 nm$. Pour des valeurs d'épaisseur aussi faible le calcul des distorsions nématiques ne sont pas suffisamment précises. Il est donc préférable

de considérer que l'épaisseur du défaut central 2D varie entre 5 et 10 nm. On trouve alors que l'énergie du défaut se situe entre $3,2 \times 10^{-2} \text{J.m}^{-2}$ et $3,9 \times 10^{-2} \text{J.m}^{-2}$.

Si on s'intéresse au joint de grain tournant on constate que seule la partie basse de celui-ci coïncide avec le joint de grain sans dislocation $z_{no-disl}(y)$, ce qui suggère que les dislocations sont concentrées au sommet du joint de grain tournant. Le joint de grain tournant serait donc constitué d'un réseau de dislocations coins situées au sommet et orientées parallèlement aux cylindres. On peut compter 3 dislocations avec un vecteur de Burgers compris entre 6 et 7. Ces dislocations ayant un coeur de rayon entre 3 et 12 nm sont donc particulièrement adaptées au piégeage de nanoparticules.

La structure du mur de courbure n'a pas encore été clairement déterminée mais Nemitz et al. ont récemment émis l'hypothèse de l'existence d'une ligne de disinclinaison de rang topologique $-1/2$ en haut du mur de courbure à proximité de l'interface avec l'air [ii17]. Cette disinclinaison serait due à la présence d'une autre disinclinaison de rang $+1/2$ qui se formerait à cause de la courbure du directeur au niveau du défaut central (fig 1.19). Il apparaît raisonnable de faire l'hypothèse qu'à trop petite épaisseur, il n'y a pas de défaut supplémentaire en haut du joint de grain si ω est trop petit. La question maintenant est de savoir à partir de quelle épaisseur le défaut apparaît ?

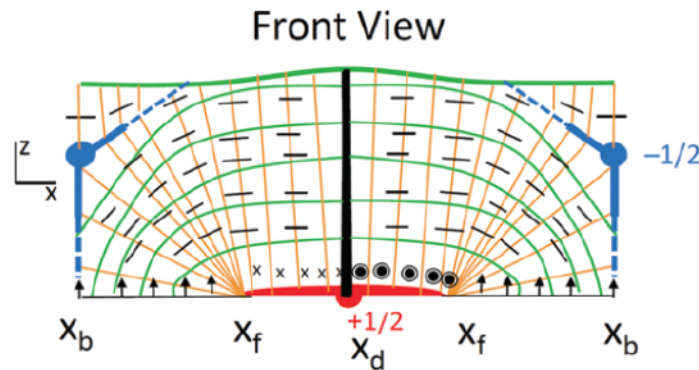


FIGURE 1.19: Modèle des stries huileuses: Les lignes vertes représentent les couches smectiques, les lignes oranges représentent le directeur et les disinclinaisons sont indiquées en bleu [ii17]

En conclusion, les stries huileuses consistent en un réseau d'hémicylindres aplatis séparés par des murs de courbure. Elles sont constituées de couches smectiques qui tournent pour accommoder les conditions d'ancrage planaire sur le PVA et d'ancrage homéotrope à l'air. Les couches qui tournent sont séparées des couches parallèles au substrat par un joint de grain tournant. Ce joint de grain tournant permet de diminuer le coût en énergie dû à la courbure des couches smectiques mais entraîne également la formation de lignes de dislocations situées à son sommet et orientées parallèlement aux stries. L'ancrage planaire sur le PVA est respecté grâce à un défaut central 2D fondu en phase nématique et faisant le lien entre les couches planes du centre du cylindre et les couches perpendiculaires sur le substrat. Cette matrice cristalline peut donc être considérée comme un réseau de défauts topologiques linéaires et 2D orientés perpendiculairement au frottement. Il s'agit donc d'un système très prometteur pour l'auto-assemblage orienté de nanoparticules à grande échelle. Par ailleurs, d'un point de vue fondamental, ce système est également très intéressant car il peut être vu comme une structure hiérarchique de défauts topologiques. Il s'agit maintenant de préciser la nature et localisation exacte des défauts topologiques et les déformations élastiques associées, ce qui est le sujet du chapitre 3 de cette thèse.

1.4 Composites colloïdes/cristaux liquides

1.4.1 Particules micrométriques

Les premiers travaux concernant l'auto-assemblage de colloïdes dans les cristaux liquides ont été réalisés avec des particules de taille micrométriques. Dans ce cas, la taille des particules est très grande devant celle des molécules de cristal liquide et on observe généralement de fortes distorsions élastiques. On peut ainsi définir un rayon critique $a = K/W$ au dessus duquel le cristal liquide sera fortement perturbé (K est la constante élastique du cristal liquide et W est l'énergie d'ancrage des molécules de cristal liquide à la surface d'une particule). On se rend compte qu'une particule de petite taille et/ou imposant un ancrage faible perturbera peu le cristal liquide [ii18]. Ainsi, dans les nématiques, pour un ancrage homéotrope fort, les déformations élastiques sont assez grandes pour que la particule puisse être assimilée à un défaut de rang topologique +1 et de type "hedgehog" [ii19]. Cependant, comme la charge topologique doit être conservée, on observe la formation d'un second défaut de charge opposée et de type hyperbolique (fig 1.20). La particule se comporte alors comme un dipôle élastique. Lorsque l'ancrage homéotrope est plus faible on observe généralement la formation d'une ligne de disinclinaison qui entoure la particule en formant un "anneau de Saturne" et qui se comporte comme un quadrupôle. Pour un ancrage planaire, on a aussi un quadrupôle mais aucun défaut topologique ne se forme dans le volume du nématique. Seul le directeur à la surface de la particule est modifié en formant des défauts de type "boojums".

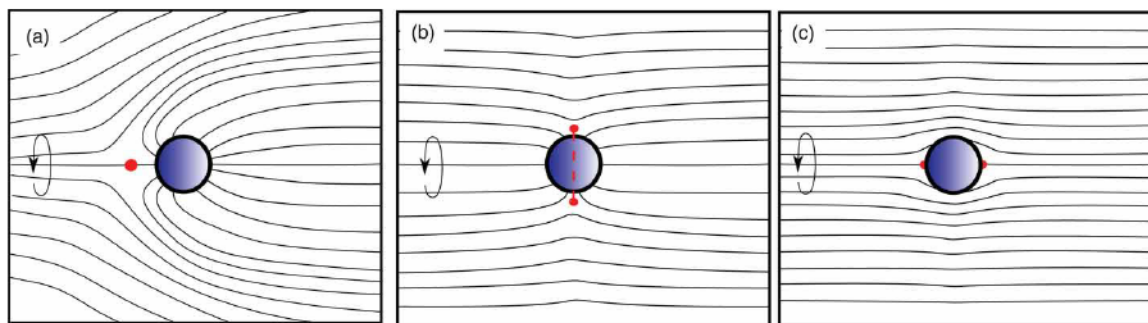


FIGURE 1.20: Défauts induits dans un cristal liquide nématique par la présence de microparticules: a) Structure dipolaire formée par un défaut de type "hedgehog", b) structure quadrupolaire associée à la formation d'un anneau de Saturne autour de la particule, c) structure quadrupolaire associée à la formation des deux défauts de type "boojums".

Dans le cas des défauts dipolaires, il a été montré que les particules pouvaient former des paires stables conduisant à des auto-assemblages en chaînes orientées parallèlement au directeur nématique (fig 1.21) [ii20]. Ce type d'auto-assemblage est rendu possible par la force des interactions de plusieurs milliers de $k_b T$.

Mis à part les auto-assemblages par interaction défauts-défauts, Yoon et al. ont constaté qu'il était possible de piéger des microparticules fluorescentes dans un réseau hexagonal de coniques focales en phase smectique [ii21].

L'auto-assemblage de microparticules dans les cristaux liquides est principalement gouverné par les interactions liées aux fortes perturbations du cristal liquide. On peut alors se demander comment ces interactions évoluent quand la taille diminue. Nous avons vu que la taille du coeur des défauts 1D était parfaitement adaptée à des particules de taille nanométriques.

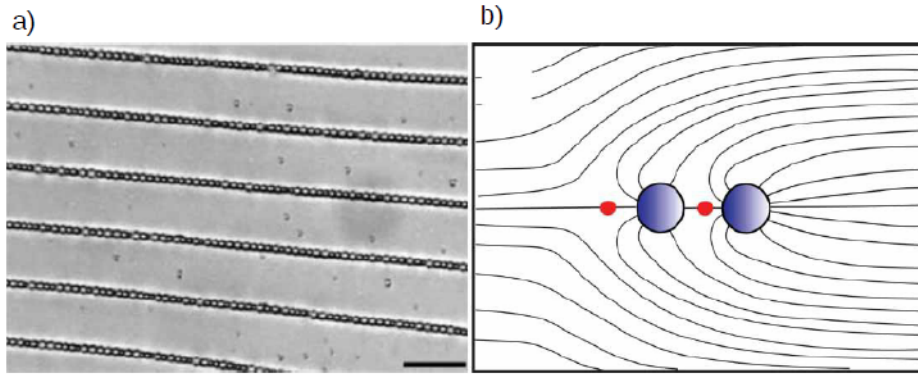


FIGURE 1.21: (a) Auto-assemblage de gouttes d'huile dans un cristal liquide nématique (barre d'échelle : $30 \mu\text{m}$). (b) Formation d'une paire par interaction entre deux défauts dipolaires

1.4.2 Particules nanométriques

Nature de l'interaction entre nanoparticules en milieu cristal liquide

Les études portant sur les interactions entre particules de taille nanométrique dispersées dans une matrice cristal liquide sont plus rares car plus difficiles étant donné que les nanoparticules ne sont plus visibles par microscopie optique quand leur diamètre est inférieur à 100 nm . Celles-ci concernent généralement la phase nématique. Lorsque la taille d'une particule descend en dessous de $1 \mu\text{m}$ on peut s'attendre à ce que les distorsions élastiques dans le cristal liquide soient moins importantes et à ce que la portée des interactions soit faible. Cependant, il a été montré expérimentalement que des nanoparticules d'or d'un diamètre de 169 nm dispersées dans un cristal liquide en phase nématique pouvaient donner lieu à des interactions à longue portée (environ $1 \mu\text{m}$). Contrairement, aux microparticules qui s'agrègent souvent de manière irréversible du fait de la valeur élevée de l'énergie d'interaction ($103 k_B T$), l'interaction entre ces nanoparticules d'or est réversible ($5 k_B T$), ce qui rend ce type de particules plus adapté pour l'auto-assemblage [ii22].

La surface des nanoparticules joue également un rôle crucial. En effet, Musevic et Skarabot ont constaté que lorsque l'on impose un ancrage homéotrope fort (par opposition à l'ancrage faible des nanoparticules d'or ci-dessus) à la surface de nanoparticules de silice de différentes tailles ($125 - 500 \text{ nm}$), celles-ci induisent des distorsions élastiques du cristal liquide nématique suffisamment grandes pour former des défauts hyperboliques. L'interaction entre nanoparticules est alors plus proche de celle observée entre microparticules avec une énergie d'interaction d'environ $700 k_B T$ pour des nanoparticules de 125 nm [ii23]. Les $5 k_B T$ mesurés précédemment par Abbott et al. étaient liés à des conditions d'ancrage faible. L'importance des conditions d'ancrage à la surface des nanoparticules a aussi été mise en évidence par simulation de la diffusivité de particules avec différentes fonctionnalisations. Une particule imposant un ancrage homéotrope va présenter un rayon effectif plus élevé tandis que dans le cas d'un ancrage planaire le rayon ne varie quasiment pas [ii24]. Cela s'explique par le fait qu'en ancrage homéotrope les molécules de cristal liquide sont orientées perpendiculairement à la surface des nanoparticules, ce qui signifie que le rayon voit une augmentation liée à la longueur d'une molécule. En revanche, dans le cas d'un ancrage planaire on a seulement une augmentation liée à la largeur d'une molécule. On comprend donc qu'une nanoparticule fonctionnalisée pour un ancrage homéotrope fort va avoir un comportement plus proche d'une particule de taille micrométrique.

De Pablo et al. ont observé par simulation que la dispersion de nanoparticules dans un cristal liquide nématique s'accompagnait de la formation de défauts topologiques de surface pour des tailles de nanoparticules aussi faibles que 50 nm [ii25]. Ces défauts favorisent de fortes interactions attractives mais seulement à courte portée car une barrière d'énergie pouvant aller jusqu'à $15k_B T$ doit être surmontée afin de permettre aux nanoparticules d'interagir. Cette barrière d'énergie est plus faible lorsque la force d'ancrage diminue et semble plus importante pour un ancrage planaire que pour un ancrage homéotrope. Un paramètre d'ordre S du nématique élevé va également entraîner une augmentation de la barrière énergétique. Il est donc possible de favoriser la formation de nanoparticules dispersées de manière homogène en contrôlant la température et l'ancrage à la surface des nanoparticules.

Ces simulations montrent que la force de l'interaction entre nanoparticules dépend grandement de la force et du type d'ancrage et de la taille des nanoparticules. Ainsi, pour une distance interparticulaire de 3 nm , un ancrage homéotrope et un diamètre de 50 nm , on trouve une énergie d'interaction variant entre quelques $k_B T$ à $25k_B T$ lorsque la force d'ancrage varie entre $0,33\text{ mJ/m}^2$ à $11,2\text{ mJ/m}^2$. Ces interactions sont liées à la présence de type "anneaux de Saturne" qui deviennent néanmoins moins proéminent lorsque l'ancrage est faible. Des énergies d'interaction plus grandes ont été mesurées pour des nanoparticules de plus grande taille. On va jusqu'à $175k_B T$ pour des nanoparticules de 160 nm avec un ancrage homéotrope fort. On se rapproche donc des ordres de grandeur trouvés expérimentalement [ii23]. En ancrage planaire, les simulations indiquent la formation de défauts de type "boojum" pour des nanoparticules aussi petites que 50 nm de diamètre. Dans ce cas, l'interaction n'est pas aussi forte et n'atteint qu'une valeur de $15k_B T$ dans le cas d'une nanoparticule de 50 nm en ancrage fort $W = 10\text{ mJ/m}^2$. Ces résultats suggèrent que les défauts de type "anneaux de Saturne" conduisent à des interactions plus fortes que celles observées entre des défauts de type "boojum". Ce dernier type de défaut sera donc favorisé afin d'obtenir des auto-assemblages de nanoparticules en milieu cristal liquide.

Ces résultats ont en partie pu être vérifiés expérimentalement par Musevic et al. qui trouvent effectivement que l'énergie d'interaction décroît avec la taille des nanoparticules [ii26]. Bien que les interactions mesurées ici sont liées à la formation de défauts de type dipolaires on trouve des ordres de grandeur similaires à ceux obtenus par simulation par De Pablo et al. Ainsi, une énergie de $20 - 50k_B T$ est mesurée pour des nanoparticules de silice de 22 nm avec un ancrage homéotrope fort. Cependant, il semble que ce type d'interaction n'est pas suffisamment forte pour assurer la formation de paires de nanoparticules stables. Ainsi, seules des tailles de nanoparticules d'au moins 35 nm ont permis la formation de paires stables avec une des énergies d'interaction de $100 - 1000k_B T$. La dissociation des paires de nanoparticules de taille $< 35\text{ nm}$ n'est pas seulement due aux fluctuations thermiques mais également aux répulsions électrostatiques liées à la charge électrique de surface [ii27]. En effet, dans le cas de microparticules, la distance interparticulaire est suffisamment grande pour que la charge de surface soit écrantée par les impuretés ioniques alors que, dans le cas des nanoparticules, la distance interparticulaire est inférieure à la longueur d'écrantage de Debye de $60 - 100\text{ nm}$.

Finalement, on constate que les interactions entre nanoparticules font intervenir des défauts topologiques plus ou moins définis selon la taille et la force de l'ancrage pour des diamètres de nanoparticules aussi petits que 22 nm . Cependant, on peut se demander si cela reste le cas lorsque la taille diminue davantage. En effet, lorsque la taille des nanoparticules devient comparable à celle des molécules de cristal liquide alors on s'attend à ce que l'influence de l'ancrage et les déformations élastiques soient moindres. En effet, on peut estimer que pour un rayon inférieur à 100 nm on est dans le cas où $R_p < L_p = K/W_p$ et que l'ancrage n'est plus forcément respecté à la surface des nanoparticules. Dans ce cas, afin de comprendre le comportement des nanoparticules dans le cristal liquide il convient mieux de considérer les nanoparticules comme des impuretés et de tenir compte des effets entropiques et enthalpiques. Del Rey et al. ont ainsi

observé expérimentalement que des nanoparticules d'or de 4,5 nm de diamètre stabilisées par un mélange 50/50 de ligands mésogènes et d'hexanethiol présentent une très bonne solubilité dans la phase isotrope d'un cristal liquide et ont tendance à former des réseaux en phase nématique [ii28]. D'un autre côté, il a été montré que des nanoparticules sans ligands mésogènes étaient très peu solubles en phase isotrope ce qui conduit à la formation d'agrégats en phase nématique. Cela peut s'expliquer par les contributions entropiques et enthalpiques de l'interaction entre les molécules du cristal liquide et les ligands. Dans le cas d'une nanoparticule stabilisée par un mélange de ligands mésogènes et d'hexanethiol les molécules du cristal liquide peuvent pénétrer la couche de ligands et interagir avec les ligands mésogènes alors que pour des nanoparticules sans ligands mésogènes la couche de ligands alkylthiol est considérée comme dense et impénétrable et l'effet entropique est minime.

Auto-assemblages de nanoparticules en milieu cristal liquide

Nous avons vu que des nanoparticules de silice aussi petites que 22 nm imposant un ancrage homéotrope fort à leur surface pouvaient interagir par l'intermédiaire de défauts de types dipolaires [ii26]. Ainsi, de manière similaire à ce que l'on peut observer dans le cas de microparticules, il a été montré que les nanoparticules formant des défauts dipolaires avaient tendance à s'auto-assembler en chaînes parallèles orientées parallèlement au directeur du cristal liquide nématique. Cependant, ce genre d'organisation nécessite de pouvoir former des paires de nanoparticules suffisamment stables, ce qui n'est le cas que pour des nanoparticules ayant un diamètre au moins égal à 35 nm.

Pour des nanoparticules de taille plus faible (4,5 nm), Del Rey et al. ont observé que lorsque l'on refroidit un cristal liquide de la phase isotrope vers la phase nématique, la formation de domaines isotropes conduisait à une agrégation de nanoparticules à l'interface de ces domaines. Ainsi, l'auto-assemblage n'est pas dû à la présence de défauts topologiques mais à la présence d'une matrice cristal liquide et de son interface avec la phase isotrope conduisant à la formation de réseaux cellulaires de nanoparticules [ii28]. Il est néanmoins encore possible d'obtenir des auto-assemblages orientés avec des nanoparticules de petite taille. Une autre approche permettant d'obtenir des auto-assemblages orientés consiste à utiliser des nanoparticules de forme anisotrope. Ainsi, Lynch et al. ont mis en évidence que des nanotubes de carbone de 10 nm de largeur avaient tendance à s'orienter parallèlement au directeur d'un cristal liquide nématique [ii29]. Cette observation confirme les prédictions théoriques qui indiquent que l'orientation d'un nanorods sera toujours parallèle au directeur nématique lorsque l'ancrage est planaire. En revanche, lorsque l'ancrage est homéotrope alors il faut tenir compte de la force de l'ancrage W , de la taille du nanorods R et de la constante élastique du cristal liquide K . Si le paramètre $A = WR/K \ll 1$ alors le nanorods sera orienté parallèlement au directeur nématique, si $A \gg 1$ alors le rods sera orienté perpendiculairement au directeur.

Du fait des déformations élastiques créées par des nanoparticules dans un cristal liquide nématique on observe souvent qu'elles s'agrègent de manière irréversible afin de minimiser le désordre créé dans le cristal liquide. Néanmoins, il a été proposé que ce serait peut-être moins le cas lorsque l'on disperse des nanoparticules dans un cristal liquide en phase smectique. En effet, Smalyukh et al. ont constaté par AFM que des nanoparticules d'or de 14 nm de diamètre déposée à l'air sur un substrat de silicium en présence d'un cristal liquide smectique forment des bosses parfaitement séparées [ii30]. L'interprétation proposée est que comme la taille des nanoparticules est supérieure à celle des couches smectiques (environ 3 nm) la présence des nanoparticules va entraîner une courbure vers le haut des couches voisines (fig 1.22).

Deux effets sont mentionnés pour expliquer la stabilité particulière de ces dispersions de nanoparticules. En premier lieu, le fait de rapprocher des nanoparticules va créer une courbure plus importante des couches smectiques. Ensuite, à cause de la structure lamellaire de la phase smectique la diffusion des

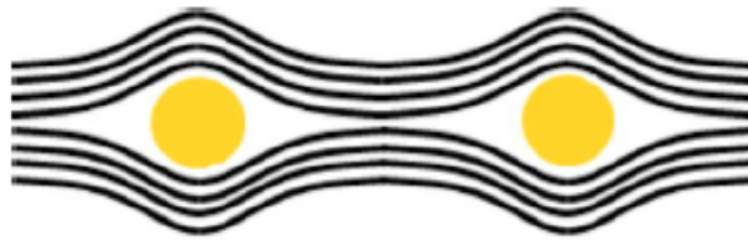


FIGURE 1.22: Schéma illustrant les déformations élastiques des couches smectiques induites par l'inclusion de nanoparticules

nanoparticules dans le cristal liquide est limitée. Les interactions entre nanoparticules sont donc répulsives dans un cristal liquide en phase smectique.

Nounesis et al. ont pu mettre en évidence par diffraction des rayons X que l'épaisseur des couches smectiques augmente lorsque la concentration en nanoparticules de CdSe (3,5 nm de diamètre, fonctionnalisées par des ligands oleylamine et tri-octylphosphine) augmente [ii31]. Ce résultat confirme la tendance des nanoparticules à s'accumuler entre les couches smectiques. On peut expliquer cela par le fait qu'il est plus favorable pour les nanoparticules d'occuper les zones les plus perturbées élastiquement, du coup les nanoparticules vont être attirées par les déformations élastiques induites par les autres nanoparticules plus grandes entre les couches smectiques. Néanmoins, il faut noter que Kutnjak et al. ont plutôt constaté une légère compression des couches smectiques en présence d'aérosils (7 nm de diamètre) en lien avec un tilt des molécules de cristal liquide par rapport aux plans des couches smectiques [ii32]. Il semble donc que la surface des nanoparticules joue également un rôle important en phase smectique.

En revanche, Manohar et al. constatent que lorsque la concentration en nanoparticules d'argent de 4 à 2 nm est suffisamment élevée (0,3 – 0,5%wt), celles-ci forment des amas 2D dans un cristal liquide ferroélectrique en phase smectique C* [ii33]. De plus, la microscopie optique a permis de mettre en évidence que ces amas 2D étaient orientés perpendiculairement au directeur en accord avec un piégeage des nanoparticules entre les couches smectiques (fig 1.23). Cependant, étant donné que ces assemblages de nanoparticules forment des marques suffisamment grandes pour être observées en microscopie optique il est probable que ces amas correspondent à des multicouches dont l'épaisseur est très grande par rapport à celle d'une couche smectique (contrairement à ce qui est décrit dans la figure 1.23). Le fait que les nanoparticules interagissent et forment ces amas 2D pourrait être lié au fait que ces nanoparticules sont plus petites et créent moins de déformations au niveau des couches smectiques permettant aux nanoparticules de diffuser plus librement. Par ailleurs, des analyses de la relaxation diélectrique du cristal liquide ferroélectrique indiquent que lorsqu'un champ électrique est appliqué la polarisation en présence de nanoparticules est particulièrement faible, ce qui suggère que les amas 2D insérés entre les couches smectiques sont suffisamment grands pour séparer le cristal liquide en domaines de polarisation aléatoire.

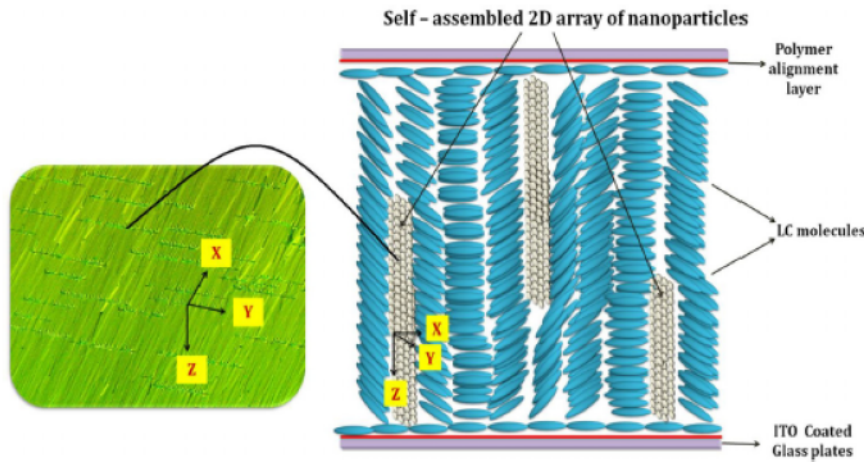


FIGURE 1.23: Image de microscopie optique en lumière polarisée en analyseur-polariseur croisés d'un échantillon en phase smectique C* en présence de nanoparticules (gauche). Schéma illustrant la formation de réseaux 2D perpendiculaires à la direction du frottement (droite)

Utilisation de défauts topologiques

Observation du piégeage de nanoparticules par les défauts topologique cristal liquide

Il semble donc finalement assez difficile de pouvoir actuellement extraire un comportement général des cristaux liquides sur les nanoparticules qui permettrait de prédire les auto-organisations de nanoparticules qu'on attend et qui pourraient être induites par les cristaux liquides, avec par ailleurs une tendance à l'agrégation induite difficile à contrôler et en général isotrope. Dans ce contexte, une autre approche particulièrement intéressante en vue d'obtenir des auto-assemblages de nanoparticules à grande échelle est d'utiliser une matrice cristal liquide pure formant des défauts topologiques stables jouant le rôle de pièges. En effet, ces défauts correspondent à des zones où le cristal liquide perd son organisation, ce qui a un coût en énergie. Ainsi, de manière similaire à l'interaction qui a lieu entre nanoparticules formant des défauts topologiques, des nanoparticules vont préférentiellement se localiser dans les défauts de la matrice cristal liquide afin de minimiser le coût en énergie due aux déformations élastiques. De plus, le piégeage de nanoparticules dans un défaut topologique va permettre d'expulser le volume de cristal liquide désordonné et va ainsi stabiliser la structure du cristal liquide.

Plusieurs techniques existent afin de créer des défauts topologiques dans un cristal liquide. Comme dans notre cas, il est possible de frustrer le cristal liquide en jouant sur les conditions d'ancrage aux interfaces. C'est l'approche employée par Cipparone et al. qui sont parvenus à créer une ligne de disinclinaison unique dans une cellule contenant un cristal liquide nématique ou choléstérique [ii34]. Pour cela, une des deux lames de verre a été traitée afin d'imposer un ancrage planaire unidirectionnel et l'autre lame a été traitée afin d'imposer un ancrage planaire circulaire. La ligne de disinclinaison est parallèle à la direction de l'ancrage unidirectionnel et résulte de la frustration créée entre les domaines où le directeur tourne dans sens des aiguilles d'une montre et les domaines où le directeur tourne dans l'autre sens (fig 1.24).

Le piégeage de nanoparticules dans cette ligne de défaut a pu être confirmé en observant la fluorescence de quantum dots par microscopie confocale. L'échantillon présente effectivement une fluorescence uniforme localisée le long de la disinclinaison. Les auteurs ont également pu obtenir des réseaux périodiques de lignes de disinclinaisons en gardant un ancrage planaire unidirectionnel sur une face de la cellule et un ancrage planaire imposant une rotation de $\pi/2$ et $-\pi/2$ de manière périodique. Ce genre

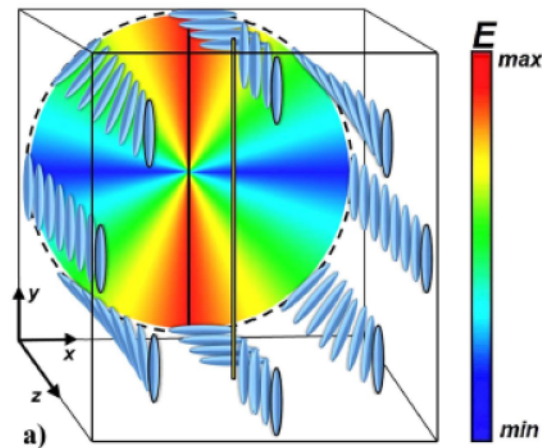


FIGURE 1.24: Schéma illustrant la formation d'une ligne de disinclinaison dans le cas d'un cristal liquide nématique introduit dans une cellule imposant un ancrage planaire unidirectionnel sur une face et un ancrage planaire circulaire sur l'autre face

de substrat peut être obtenu grâce à des techniques de microfrottement ou comme dans ce cas par photo-alignement. Bien que ce genre de technique permette de former des réseaux de défauts linéaires parfaitement définis, il faut noter que la période des défauts de $15 \mu m$ est déterminée par la précision du photo-alignement [ii35] contrairement à nos systèmes de stries huileuses dont la période dépend de l'épaisseur du film et peut descendre jusqu'à $0,5 \mu m$.

D'ailleurs, il est également possible d'appliquer la même méthode de frustration que pour la formation des stries huileuses smectiques sur un cristal liquide en phase cholestérique. Lorsque qu'on impose un ancrage planaire unidirectionnel par dépôt sur PVA frotté et un ancrage homéotrope à l'interface entre le cristal liquide et l'air on obtient alors des textures en forme "d'empreintes" qui sont liées à une rotation de 90° des hélices. Le fait que l'axe des hélices soit parallèle au substrat à proximité de l'interface avec l'air conduit à la formation de lignes de disinclinaisons (fig 1.25) sans coeurs singuliers [ii36].

Des mesures de microspectrométrie et d'AFM ont mis en évidence que des nanoparticules d'or de $4,2 nm$ de diamètre avaient tendance à s'organiser en rubans [ii12], [ii37]. En effet, une longueur d'onde de résonance plasmon différente est mesurée sur ce type d'échantillons selon la direction de la polarisation de la lumière incidente, ce qui montre que la structure est anisotrope. De plus, après évaporation du cristal liquide l'AFM révèle la présence de clusters en forme d'aiguilles. Cependant, contrairement à ce qui est observé dans le cas de particules micrométriques, les rubans de nanoparticules ne sont pas orientés selon les lignes de disinclinaisons. Ce résultat s'explique par le fait qu'en plus des disinclinaisons présentes proche de la surface on s'attend à avoir de fortes distorsions au niveau de la zone où les hélices tournent de 90° . Ces zones à fortes distorsions constituent donc également des sites favorables au piégeage de nanoparticules plus sensibles aux distorsions locales que des microparticules. De plus, grâce à des calculs basés sur la théorie de Mie généralisée, les auteurs ont pu déterminer que la distance entre nanoparticules dans le cristal liquide était de $0,6 nm$. Si l'on compare cette valeur à la distance entre nanoparticules dans le cas d'une monocouche déposée sur PVA sans cristal liquide on trouve une valeur de $0,98 nm$, ce qui montre que le cristal exerce une compression sur les nanoparticules. Cela est en accord avec un piégeage dans une zone où le cristal liquide n'est pas complètement désorganisé (comme dans le coeur d'une dislocation par exemple) mais seulement distordu car dans ce cas la présence de nanoparticule crée toujours du désordre et afin de minimiser ce désordre le cristal liquide va comprimer les nanoparticules au sein des rubans. On a mis ici en évidence la possibilité d'utiliser des zones élastiquement déformées, plus que des défauts

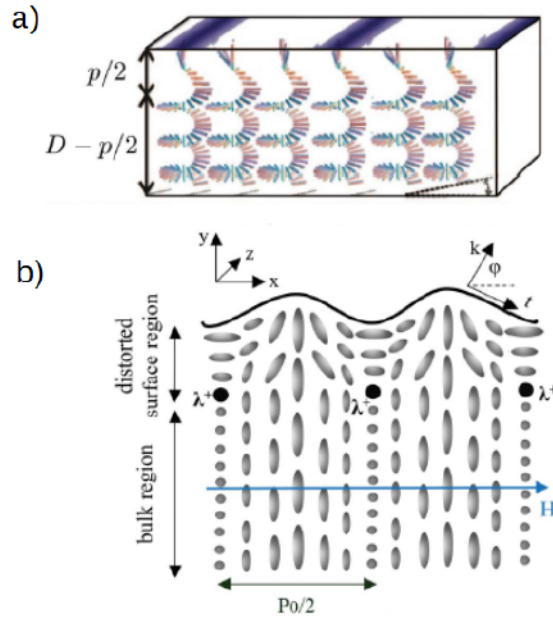


FIGURE 1.25: (a) Schéma illustrant l'orientation du directeur dans le cas d'un cholestérique avec ancrage planaire unidirectionnel sur le substrat et ancrage homéotrope à l'air. L'axe des hélices initialement perpendiculaire au substrat devient parallèle à proximité de l'interface avec l'air. (b) Evolution du directeur proche de l'interface avec l'air. On note la formation de ligne de disinclinaisons indiquées par λ^+ .

topologiques (pas assez nombreux dans ce cas précis) pour imposer une auto-organisation particulière aux cristaux liquides

Pour revenir aux différentes façons de créer des défauts topologiques dans un cristal liquide on note qu'il est possible d'en créer sans jouer sur les conditions d'ancrage aux interfaces. Smalyukh et al. ont notamment étudié la génération de défauts topologiques de manière optique dans un cristal liquide cholestérique en cellule fermée en ancrage homéotrope [ii38]. Pour cela, un laser est utilisé afin de balayer la surface de l'échantillon à une longueur d'onde de 1064 nm . Cela permet de créer des réseaux de défauts appelés "torons". Ces défauts conduisent à la formation de deux défauts hyperboliques "hedgehog" de charges opposées (fig 1.26).

La période du réseau de torons dépend du pas du cristal liquide cholestérique et peut donc être ajusté en fonction de la concentration en dopant chiral en allant de quelques centaines de nm à quelques centaines de microns. Les déformations élastiques créées par ces défauts singuliers sont suffisamment importantes pour exercer une interaction attractive à une portée d'environ $10 \mu\text{m}$ [ii39]. Ainsi, les auteurs ont pu utiliser ce type de défauts singulier afin de piéger simultanément un nanorod fluorescent de CdSe/CdS ($5 \times 20 \text{ nm}$) et une particule d'or en forme de disque (500 nm de diamètre) [ii40]. Le co-piégeage de ces particules a démontré que l'interaction entre plasmon et exciton entraîne une diminution du temps de vie de la fluorescence, une plus grande brillance et une meilleure persistance de l'état "ON". Par ailleurs, ces défauts hyperboliques ont également permis de piéger efficacement des nanorods d'or de 65 nm de longueur et 25 nm de largeur. Une étude de ce système par microscopie en champ sombre révèle que les nanorods sont orientés parallèlement à l'axe du tore. Le piégeage de nanoparticules dans les défauts topologiques d'une matrice cristal liquide permet donc de contrôler leur localisation mais aussi leur orientation.

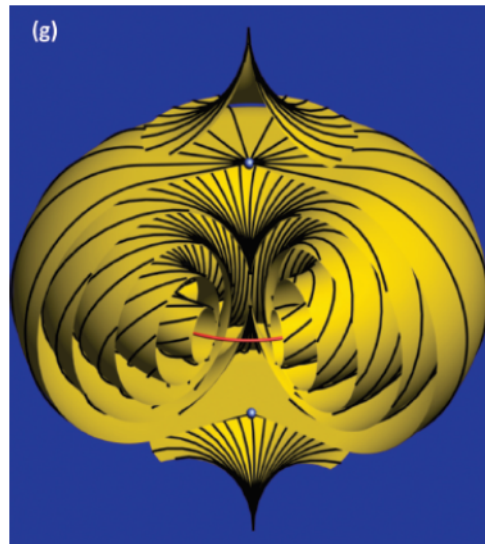


FIGURE 1.26: Schéma illustrant la distribution du directeur n dans un "toron". Les points bleus correspondent aux défauts hyperboliques de type "hedgehog"

stabilisation des défauts topologiques par des nanoparticules

L'effet de la présence de nanoparticules sur la stabilité de défauts topologiques a d'abord été évoqué par Kikuchi et al. dans le cas des phases bleues [ii41]. Il s'agit d'une phase cristal liquide intermédiaire qui apparaît entre la phase cholestérique et la phase isotrope. Elle est constituée d'un réseau cubique de cylindres où le directeur forme des double hélices ce qui entraîne la formation d'un réseau de lignes de disinclinaisons (fig 1.27).

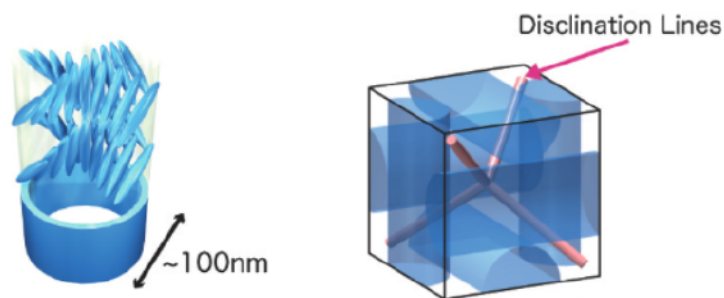


FIGURE 1.27: Schéma illustrant la formation de double hélices (gauche) et leur arrangement cubique dans la phase bleue (droite)

Les phases bleues ne sont généralement stables que sur une gamme très étroite de température de quelques kelvin. Cependant, Kikuchi et al. ont constaté que lorsqu'un monomère peu miscible dans la phase cristal liquide était ajouté en phase bleue, une augmentation de 60 K de la gamme de température était obtenue. Ce résultat a pu être expliqué par le fait que les molécules de monomère peu miscibles dans la phase bleue avaient tendance à être piégées dans les lignes de disinclinaisons où les molécules sont désorganisées. Après polymérisation, des chaînes de polymères sont formées au niveau des lignes de disinclinaisons et permettent de stabiliser la structure en remplaçant le volume de cristal liquide désordonné.

Par la suite, Yoshida et al. montrent que l'ajout de nanoparticules d'or de 3,7 nm de diamètre entraîne des effets similaires [ii42]. L'élargissement de la gamme de température de la phase bleue de 0,5 à 5°C

indique effectivement que les nanoparticules d'or sont piégées par les lignes de disinclinaisons. Une étude théorique de Zumer et al. suggère que lorsque l'ancrage autour d'une nanoparticule est fort alors les distorsions créées ne vont pas permettre le piégeage dans les lignes de disinclinaisons si le diamètre de la nanoparticule est supérieur au cœur du défaut [ii43]. En revanche, lorsque l'ancrage est faible ($W < 10^{-5} \text{ J.m}^{-2}$) alors l'augmentation de la taille des nanoparticules permet au contraire de réduire l'énergie du système. Le type d'ancrage joue également un rôle crucial sur le piégeage des nanoparticules dans les lignes de disinclinaisons. Tandis que des nanoparticules stabilisées par des ligands organiques imposant un ancrage homéotrope vont quasiment toutes être piégées dans les disinclinaisons, des nanoparticules stabilisées par des ligands présentant une fonction -OH (ancrage planaire) ont un taux de piégeage plus faible [ii44]. Ce phénomène s'explique qualitativement par le fait que dans le cas d'un ancrage planaire une nanoparticule va moins perturber le cristal liquide que dans le cas d'un ancrage homéotrope. Ainsi, le gain en énergie lors du piégeage d'une nanoparticule en ancrage homéotrope est dû à la fois à la diminution du volume de cristal liquide désorganisé dans le cœur du défaut et à la suppression des déformations créées initialement dans le cristal liquide hors du défaut. La comparaison de ces deux derniers types de résultats montre néanmoins la subtilité qu'il y a dans la compétition des deux effets qui peut donner lieu à des effets inverses suivant les forces d'ancrage.

Il est également intéressant de noter que les nanoparticules piégées dans les lignes de disinclinaison peuvent former des structures ordonnées en occupant des sites particuliers. En effet, Reven et al. ont montré par SAXS que des nanoparticules d'or de 4,5 nm de diamètre vont se piéger dans des sites particuliers dans la phase bleue II où les cylindres forment une structure cubique simple [ii45]. Dans cette phase, les nanoparticules vont occuper le centre des tétraèdres formés par les lignes de disinclinaisons et le milieu de ces lignes (fig 1.28). Dans la phase bleue I où les cylindres forment une structure cubique centrée, la structure des nanoparticules n'a pas pu être clairement définie mais les structures cubique simple, cubique centré et cubique à faces centrées ont pu être écartées du fait de la présence des pics de diffraction (221), (222) et (421). Néanmoins, la présence du pic (222) dans les deux phases bleues suggère que le milieu des lignes de disinclinaisons reste occupé. L'évolution du SAXS en fonction de la température montre que la transition entre ces deux organisations est réversible lors de la transition entre la phase bleue I et II. Ce résultat montre que les milieux cristaux liquides offrent la possibilité de contrôler l'auto-assemblage de nanoparticules par la température.

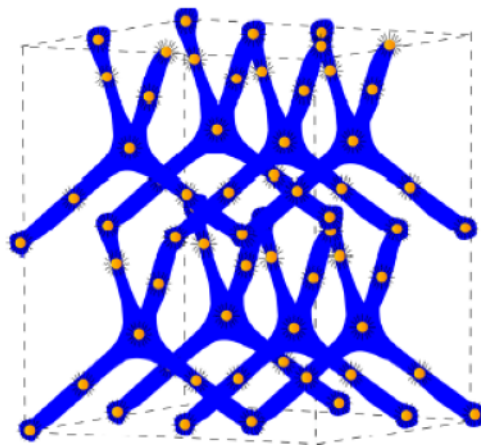


FIGURE 1.28: Modèle décrivant l'organisation des nanoparticules d'or dans les lignes de disinclinaisons de la phase bleue II

Jusqu'à-là le phénomène de stabilisation de défauts topologiques par piégeage de nanoparticules a seulement pu être observé pour des lignes de disinclinaisons. Néanmoins, Thoen et al. démontrent que

des lignes de dislocations vis sont tout aussi efficaces [ii46]. En effet, l'ajout de nanoparticules de CdSe de $3,5\text{ nm}$ de diamètre permet de stabiliser l'apparition d'une phase intermédiaire entre la phase smectique A et la phase cholestérique. Cette phase est caractérisée par un "twist" des couches smectiques créant des joints de grains constitués de lignes de dislocations vis, il s'agit de la phase TGB (fig 1.29). Les auteurs montrent que cette phase mise en évidence par SAXS, microscopie optique et mesures calorimétriques, n'est stable qu'en présence de nanoparticules et est de plus en plus stable en température lorsque leur concentration augmente. Cela confirme que les nanoparticules sont responsables de la stabilisation de cette structure. Dans ce cas, le piégeage est particulièrement efficace du fait de la taille des nanoparticules supposée inférieure au coeur des dislocations. Dans le cas où le coeur des dislocations est plus petit, on s'attend à ce que les nanoparticules perturbent le cristal liquide autour du coeur du défaut mais le fait que ces nanoparticules soient stabilisées par des ligands flexibles imposant un ancrage planaire doit permettre d'avoir le moins de distorsions possible autour de la nanoparticule (fig 1.29).

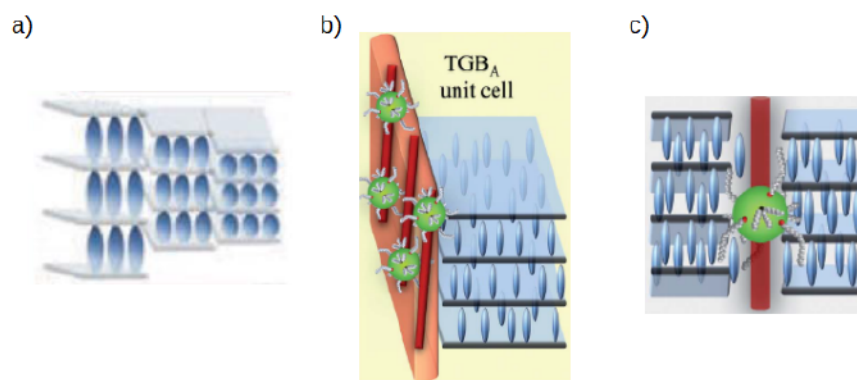


FIGURE 1.29: (a) Illustration de la rotation des couches smectiques, (b) piégeage des nanoparticules dans les lignes de dislocations et (c) arrangement des molécules autour des nanoparticules

Enfin, des lignes de dislocations coin ont également été utilisées par Milette et al. pour étudier le piégeage de nanoparticules d'or de 5 nm de diamètre. Un réseau de dislocations coin a pu être obtenu en confinant un cristal liquide en phase smectique dans une cellule en coin (fig 1.30) avec un ancrage homéotrope sur les deux côtés [ii47]. La formation des dislocations est due à l'angle entre les deux lames et celui-ci détermine la période du réseau de dislocation. Le mélange entre le cristal liquide et les nanoparticules d'or est d'abord chauffé en phase nématique puis une fois en phase smectique les nanoparticules d'or s'agrègent autour des dislocations et forment des rubans visibles en microscopie optique. Il est intéressant de noter que lorsque l'on diminue l'angle de la cellule et que la densité en dislocation augmente, on constate que les rubans de nanoparticules deviennent de plus en plus fins ce qui suggère que toutes les nanoparticules sont piégées par les dislocations.

Globalement, on constate que lorsque des nanoparticules sont suffisamment petites pour ne plus être associées à des défauts topologiques alors il est difficile d'obtenir des auto-assemblages orientés à grande échelle. Cela est encore possible pour des nanoparticules de forme anisotrope mais il semble que pour mieux contrôler la distribution spatiale de nanoparticules dans un cristal liquide le piégeage dans des défauts topologiques soit une voie de plus en plus étudiée. Les exemples ci-dessus montrent que cette approche permet d'obtenir des organisations orientées de nanoparticules donnant lieu à des propriétés anisotropes. De plus, les cristaux liquides étant des matériaux mous très sensibles à la température, l'auto-assemblage peut être contrôlé par la température. On peut aussi remarquer que le piégeage de nanoparticules dans des défauts topologiques permet de stabiliser de nouvelles phases cristal liquides comme les

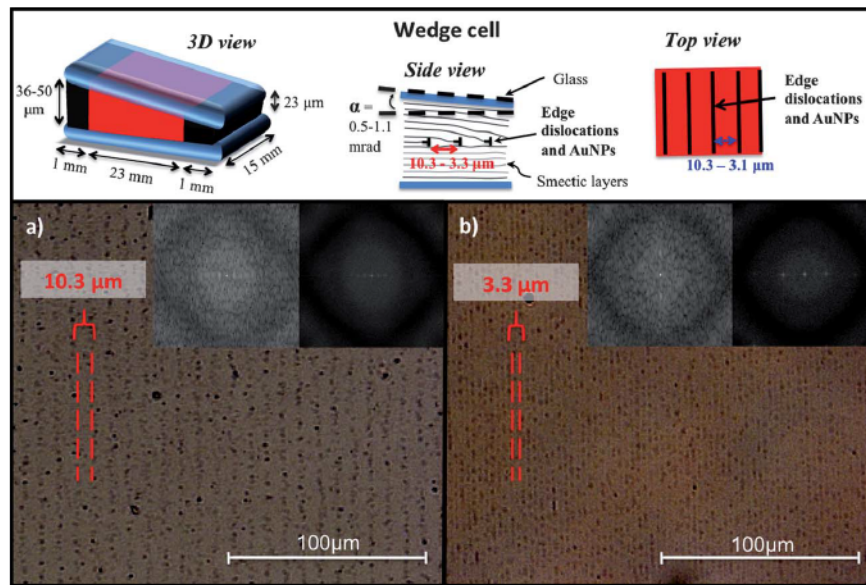


FIGURE 1.30: (haut) Principe d'une cellule de Wedge. (a) Image de microscopie optique d'un mélange de cristal liquide en phase smectique et de nanoparticules d'or de 5 nm dans une cellule de Wedge avec un angle de $0,5\text{ mrad}$. (b) $1,1\text{ mrad}$.

phases bleues ce qui accroît les possibilités d'auto-assemblage en milieu cristal liquide.

1.4.3 Cas des stries huileuses smectiques

Nous avons vu précédemment que les stries huileuses consistaient en un réseau d'hémicylindres aplatis contenant un certain nombre de lignes de dislocations (et possiblement des lignes de disinclinaison) dont la direction est perpendiculaire à celle du frottement. L'arrangement périodique de ces lignes de défauts fait de ce système une matrice particulièrement intéressante afin d'obtenir des auto-assemblages de nanoparticules orientés à grande échelle. Différents travaux ont déjà été réalisés sur l'auto-assemblage de nanoparticules au sein de stries huileuses smectiques. Ces études ont débuté notamment avec la thèse de Delphine Coursault qui a commencé à travailler avec des quantum dots sphériques (5 nm de diamètre) afin de visualiser directement le piégeage des nanoparticules [ii48]. Un mélange de quantum dots (faible concentration de 10 – 5% vol) et de 8CB dans du toluène a été déposé sur PVA frotté. Malgré la présence des nanoparticules les images de microscopie optique montrent que les stries huileuses ne sont pas perturbées. De plus, Les images de microscopie de fluorescence (fig 1.31) révèlent une organisation en réseau de chaînes confirmant l'efficacité des lignes de défauts pour le piégeage de nanoparticules.

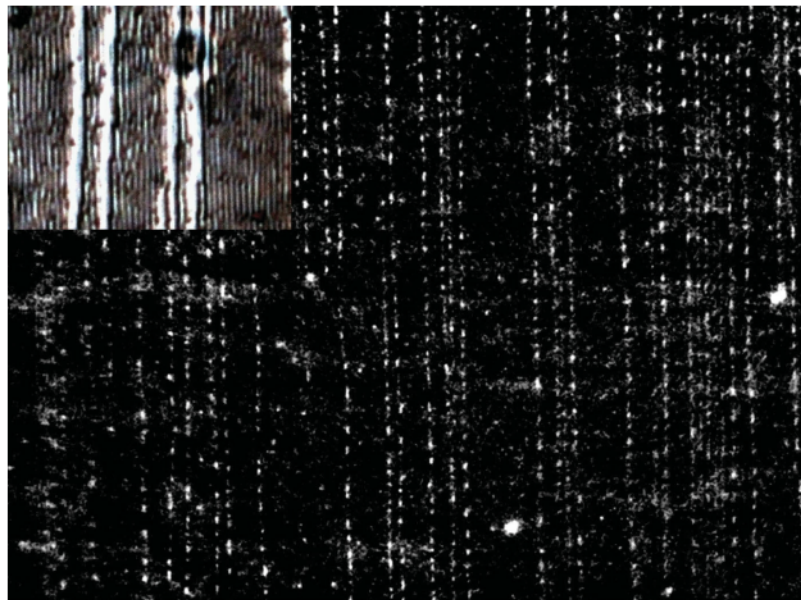


FIGURE 1.31: (a) Image de microscopie optique en lumière polarisée d'un mélange de quantum dots et de 8CB déposé sur PVA frotté. (b) Image de microscopie en fluorescence du même échantillon

Une période de $0,64 \mu\text{m}$ est en accord avec la période des stries huileuses mais les périodes de l'ordre de $7,5 \mu\text{m}$ suggèrent que les nanoparticules n'occupent pas tous les cylindres. De plus, du fait de la faible concentration en nanoparticules, les quantum dots restent isolés au sein des chaînes de particules.

Organisation de rods dans les cristaux liquides

Par la suite, dans le but de vérifier la capacité des défauts linéaires à orienter des nanoparticules à grande échelle, le piégeage de nanorods a été étudié. On s'attend effectivement à ce que ce type de nanoparticules soit particulièrement adapté à des défauts linéaires du fait de leur forme allongée. Si le diamètre des nanorods est inférieur à celui du cœur des dislocations (de l'ordre des couches smectiques) alors, afin de maximiser le volume de cristal liquide désordonné expulsé des défauts, les nanorods doivent être orientés parallèlement aux défauts linéaires. De plus, si on se base sur l'énergie d'une dislocation élémentaire mesurée dans des films smectiques suspendus qui est de $0,5k_B T/A$, on trouve une stabilisation

de l'ordre de $115k_B T$ pour des nanorods de 23 nm de longueur [ii49]. La forme allongée des nanorods doit donc favoriser un piégeage très efficace dans les dislocations smectiques.

Le premier type de nanorods ayant été étudié correspond à des dot-in-rods (DRs) fluorescents de CdSe/CdS de 23 nm de longueur et 7 nm de largeur [ii50]. Ces DRs ont la particularité de présenter une émission polarisée ce qui permet de vérifier leur orientation au sein des stries huileuses en mesurant la direction de la polarisation de leur émission. Ainsi, ces mesures montrent que les DRs sont globalement orientés selon une même direction avec un angle de $29,9^\circ$ (écart type de $5,6^\circ$) correspondant à l'orientation des stries huileuses (fig 1.32). Cela confirme donc que les DRs sont bien orientés parallèlement aux hémicylindres en lien avec un piégeage dans les défauts linéaires. Par ailleurs, ces travaux suggèrent qu'il est possible de contrôler la polarisation des films hybrides en jouant sur l'orientation des DRs.

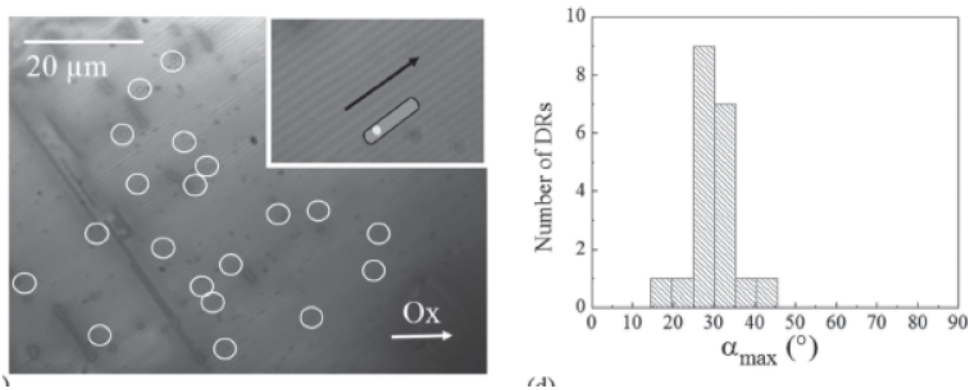


FIGURE 1.32: (a) Image de microscopie optique d'un échantillon de stries huileuses. La position des DRs révélées par microscopie en fluorescence est indiquée par les cercles blanc. (b) Histogramme de l'angle correspondant au maximum de fluorescence pour 20 DRs mesurés.

Après avoir confirmé le piégeage et l'orientation de nanorods fluorescents dans les défauts linéaires, Rozic et al. ont travaillé sur le cas de nanorods aux propriétés plasmoniques [ii51]. Bien que la taille des nanorods d'or utilisés soit similaire à celle des nanorods fluorescents (25 nm de longueur et 7 nm de largeur) les ligands correspondent ici à des molécules de cristal liquide nématique. Afin de connaître l'organisation des nanorods d'or dans les stries huileuses, des mesures de microspectroscopie ont été réalisées pour différentes orientations de la polarisation de la lumière incidente. Ces mesures confirment que malgré le fait que les ligands soient différents par rapport à ceux des nanorods fluorescents, une orientation des nanorods parallèlement aux défauts linéaires est conservée. On constate effectivement que lorsque la polarisation de la lumière incidente est parallèle aux stries huileuses, seul le mode longitudinal de la LSPR est détecté (à 810 nm) tandis que pour une polarisation perpendiculaire le signal est dominé par le mode transverse de la LSPR à 512 nm (fig 1.33). L'orientation des nanorods selon la direction des stries huileuses a également été mise en évidence par des mesures de luminescence à deux photons (TPL) révélant une luminescence des nanorods quasiment éteinte pour une polarisation incidente perpendiculaire aux stries huileuses et maximum pour une polarisation parallèle. On est donc capable de contrôler les propriétés d'absorption et d'émission des nanorods en fonction de la polarisation grâce à leur orientation à grande échelle au sein du cristal liquide.

Si l'on compare les valeurs de LSPR des nanorods dans le cristal liquide à celles mesurées en solution (le mode transverse est à 512 nm et le longitudinal est à 801 nm) on constate qu'elles sont très similaires, ce qui signifie que les nanorods peuvent être considérés comme isolés. Cependant, lorsque l'on augmente la concentration en nanorods de 2 à $6\text{ nanorods}/\mu\text{m}^2$ la LSPR se trouve décalée à 922 nm lorsque la polarisation est parallèle aux stries tandis que la LSPR reste inchangée perpendiculairement aux stries. Ce résultat

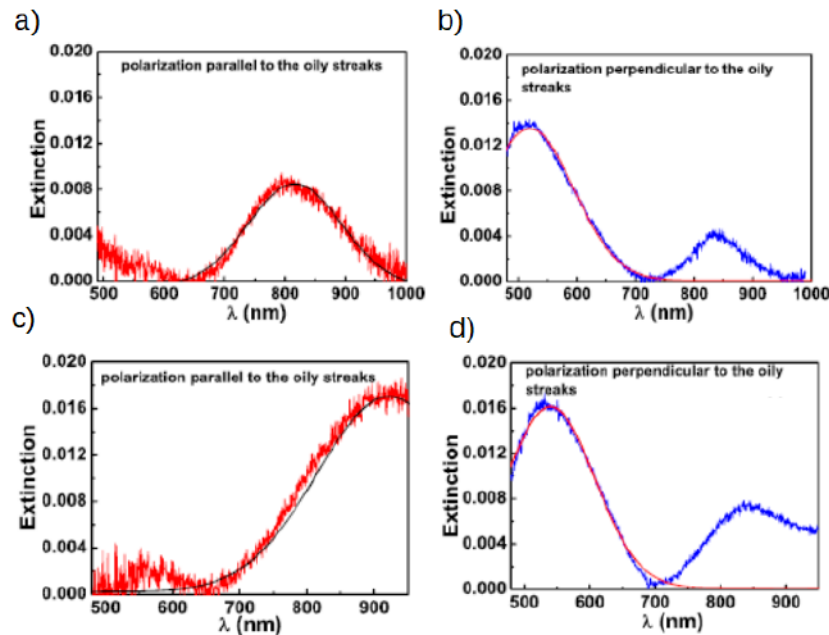


FIGURE 1.33: Spectres d'absorbance d'un mélange 8CB/nanorods d'or à faible concentration ($2 \text{ Nrs}/\mu\text{m}^2$) pour une polarisation parallèle (a) et perpendiculaire aux stries huileuses (b). Spectres d'absorbance d'un mélange 8CB/nanorods d'or à concentration élevée ($6 \text{ Nrs}/\mu\text{m}^2$) pour une polarisation parallèle (c) et perpendiculaire aux stries huileuses (d)

prouve l'existence d'un couplage électromagnétique lié à la formation de chaînes uniques de nanorods orientées parallèlement aux stries huileuses.

Finalement, il semble que comme dans le cas des nanorods fluorescents, on observe un piégeage préférentiel dans les défauts linéaires plutôt que dans le défaut central 2D des stries huileuses. En effet, l'orientation des nanorods parallèlement aux stries huileuses prouve leur piégeage dans les dislocations ou les disinclinaisons. De plus, le fait que la largeur des nanorods (7 nm) soit du même ordre que celle des dislocations (3 à 15 nm) permet au nanorods d'être piégés au coeur des dislocations. Cependant, il faut alors remarquer qu'une orientation parallèle aux stries huileuses a aussi été observé pour des nanorods de 48 nm de largeur. Bien que ces nanorods soient trop volumineux par rapport à la taille des dislocations on peut imaginer que ceux-ci occupent 2 dislocations voisines puisqu'elles ne sont éloignées que de 30 nm . Enfin, on peut aussi s'étonner du fait que l'on forme des chaînes de nanorods pour des concentrations aussi faibles que $6 \text{ nanorods}/\mu\text{m}^2$. Ce phénomène peut s'expliquer par la formation de zones localement plus concentrées dues à une évaporation hétérogène du solvant mais également par la diffusion importante des nanorods le long des dislocations.

Piégeage de nanoparticules sphériques

Parallèlement aux travaux sur les nanorods, le piégeage de nanoparticules d'or sphériques a été étudié au cours de la thèse de Delphine Coursault. Les quantum dots utilisés précédemment sont ici remplacés par des nanoparticules d'or de taille similaire ($\sim 4 \text{ nm}$) et stabilisés par des ligands dodecanethiol. Nous avons vu que du fait d'une faible concentration les quantum dots restent isolés au sein des dislocations. Ainsi, le but ici avec les nanoparticules d'or est notamment d'étudier l'évolution de l'interaction entre nanoparticules piégées dans les dislocations lorsque l'on augmente la concentration. Après une augmentation de la concentration en nanoparticules d'or d'un facteur 104, une anisotropie de la résonance plasmon a été

mise en évidence. On constate effectivement que lorsque la polarisation incidente est parallèle aux stries huileuses alors la LSPR se trouve maintenant à une longueur d'onde supérieure à celle mesurée dans le cas de nanoparticules dispersées en solution et considérées comme isolées (fig 1.34). Cela indique que les nanoparticules sont maintenant suffisamment proches pour que le couplage électromagnétique modifie la résonance plasmon des nanoparticules. Cependant, pour une polarisation incidente perpendiculaire aux stries huileuses la LSPR n'évolue pas par rapport au cas des nanoparticules en solution. Tout cela montre donc que les nanoparticules n'interagissent que dans la direction des stries huileuses et peuvent être considérées comme isolées dans la direction perpendiculaire aux stries. Par conséquent, les mesures de plasmon révèlent que lorsque la concentration est suffisamment élevée, les nanoparticules s'organisent en chaînes uniques orientées parallèlement aux défauts linéaires [ii48], [ii52].

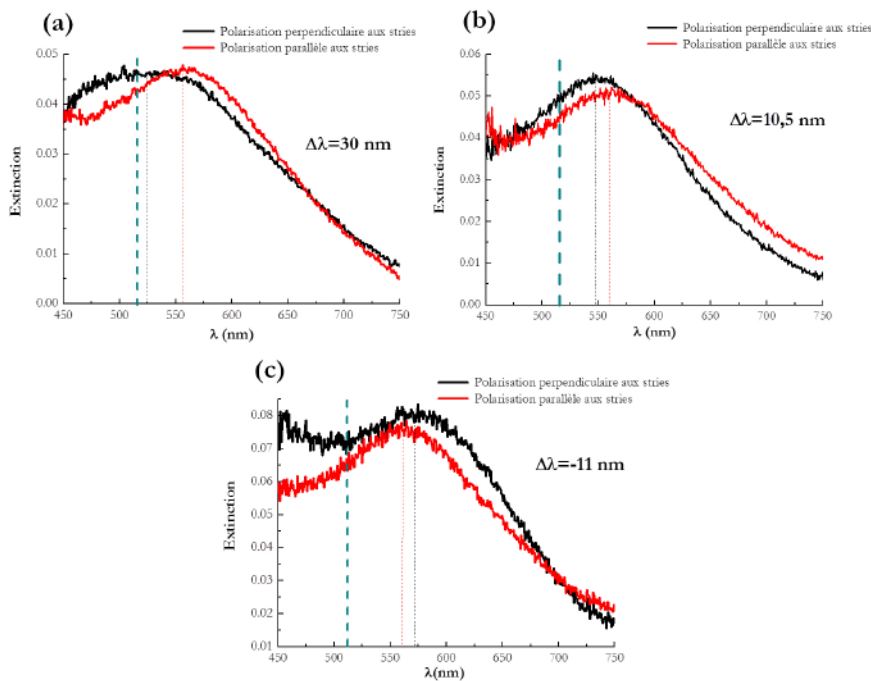


FIGURE 1.34: Spectres d'absorbance de nanoparticules d'or dans le 8CB pour différentes concentration : (a) et (b) représentent 2 zones de concentration pour un échantillon dopé à 0,26 %. (c) représente une mesure sur un échantillon dopé à 0,65 %. Les pointillés bleu représentent la position de la LSPR de nanoparticules dispersées dans du toluène.

L'importance du couplage électromagnétique ayant lieu entre nanoparticules d'or dépend nombre de particules impliquées et de la distance entre elles. Du coup, si l'on souhaite contrôler les propriétés optiques du matériau composite il est nécessaire d'étudier l'interaction entre les nanoparticules piégées dans les dislocations. Dans cette optique la distance séparant les nanoparticules a pu être calculée de manière précise grâce aux mesures de microspectrométrie en appliquant des calculs dans l'approximation dipolaire et également grâce à des mesures GISAXS au synchrotron [ii52]. Les résultats montrent que la distance entre nanoparticules dépend de la vitesse d'évaporation du solvant. Pour une évaporation rapide du solvant, une distance similaire ($0,9$ nm) a été mesurée dans les dislocations et dans le cas de monocouches 2D déposées sur PVA sans cristal liquide. Les nanoparticules ne sont donc pas comprimées par le cristal liquide suggérant que les nanoparticules sont bien piégées au coeur des dislocations et ne créent pas de désordre supplémentaire. Le cristal liquide n'ayant pas d'influence dans ce cas les interactions entre nanoparticules sont alors dominées par l'attraction de Van der Waals entre les ligands et les répulsions stériques. En revanche, lorsque l'évaporation est lente, une distance de $1,9$ nm a été mesurée. L'interprétation proposée est

que des molécules de solvant vont rester piégées dans la couche de ligands diminuant les attractions de Van der Waals. Afin d'occuper le maximum de volume dans les dislocations il devient plus favorable pour les nanoparticules de s'éloigner.

Enfin, on peut se demander s'il est possible d'obtenir d'autres types de structures au sein des stries huileuses. La concentration a donc été augmentée et les mesures de microspectrométrie ont révélé l'apparition d'un couplage électromagnétique dans la direction perpendiculaire aux stries. Les propriétés optiques restent anisotropes avec une LSPR plus décalée pour une polarisation parallèle aux stries. Cela signifie que pour une plus grande concentration les nanoparticules forment des rubans orientés parallèlement aux stries. Le passage d'un auto-assemblage de chaînes 1D à des rubans 2D en fonction de la concentration a été interprété par le fait que les nanoparticules vont être piégées dans les dislocations du joint de grain tournant et vont entraîner une réorganisation de ce joint de grain en dislocations plus denses permettant une interaction latérale entre les chaînes.

Un dernier résultat intéressant obtenu par Delphine Coursault montre une inversion de l'anisotropie de la bande plasmon lorsque la concentration augmente davantage. On commencerait alors à former des rubans plus larges que long (fig 1.34).

1.5 Conclusion

L'efficacité des stries huileuses dans le but d'obtenir des auto-assemblages orientés à grande échelle a été démontrée. Les défauts linéaires présents au sein des stries huileuses semblent piéger de manière préférentielle les nanoparticules par rapport au défaut central 2D. Ce piégeage est rendu possible par les déformations élastiques à proximité des dislocations guidant les nanoparticules vers le coeur des défauts. L'énergie d'une dislocation smectique étant de $0,5k_B T$, le piégeage est particulièrement stable. La formation de chaînes de nanorods et de nanoparticules d'or orientés parallèlement aux stries huileuses permet d'obtenir des films composites dont les propriétés optiques peuvent être contrôlées par la polarisation incidente.

Cependant comme les propriétés optiques sont liées au couplage électromagnétique entre les nanoparticules, il est important de comprendre comment ce couplage dans les chaînes évolue quand la taille des nanoparticules augmente, les ligands varient, etc..., étant donné que de façon surprenante il a été mis en évidence que des nanorods de diamètre 48 nm pouvaient encore être orientés (alors que Zumer et al prévoit que le piégeage ne doit plus fonctionner si la taille des nanoparticules augmente trop [ii43]). Par ailleurs Delphine Coursault dans sa thèse a montré qu'au-delà des chaînes, quand la concentration augmente on créait des rubans qui pouvaient devenir potentiellement plus larges que longs. La question se pose de l'organisation des nanoparticules dans ces rubans, éventuellement en lien avec leurs propriétés optiques, comment on contrôle éventuellement la distance entre nanoparticules dans ces structures 2D, etc...

De plus, on peut se demander s'il est possible de modifier l'auto-assemblage des nanoparticules de manière in-situ au sein des stries huileuses. Il serait donc intéressant d'étudier l'influence de la température sur les stries huileuses et l'organisation des nanoparticules. Ce sont donc sur ces questions que j'ai travaillé dans ma thèse avec le chapitre 3 qui s'intéresse à la structure interne des stries huileuses, le chapitre 4 qui traite de l'évolution de l'auto-assemblage des nanoparticules en fonction de leur concentration, le chapitre 5 qui étudie l'interaction entre nanoparticules et à l'influence du cristal liquide et la conclusion de cette thèse qui décrit l'influence de la température sur la structure des stries huileuses et l'organisation des nanoparticules.

1.6 References

- [ii1] P. O. et P. Pieranski, *Nematic and cholesteric liquid crystals : Concepts and physical properties illustrated by experiments*. Taylor and Francis, 2005.
- [ii2] P. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, ser. International Series of Monographs on Physics. Clarendon Press, 1995, ISBN: 9780198517856.
- [ii3] M. Bradshaw, E. Raynes, J. Bunning, and T. Faber, "The Frank Constants of Some Nematic Liquid-Crystals", English, *Journal De Physique*, vol. 46, no. 9, pp. 1513–1520, 1985, WOS:A1985AQU3400008, ISSN: 0302-0738. DOI: [10.1051/jphys:019850046090151300](https://doi.org/10.1051/jphys:019850046090151300).
- [ii4] M. Rahimi, H. Ramezani-Dakhel, R. Zhang, A. Ramirez-Hernandez, N. L. Abbott, and J. J. de Pablo, "Segregation of liquid crystal mixtures in topological defects", *Nature Communications*, vol. 8, p. 15 064, 2017.
- [ii5] A. A. Abate, G. T. Vu, A. D. Pezzutti, N. A. García, R. L. Davis, F. Schmid, R. A. Register, and D. A. Vega, "Shear-Aligned Block Copolymer Monolayers as Seeds To Control the Orientational Order in Cylinder-Forming Block Copolymer Thin Films", *Macromolecules*, vol. 49, no. 19, pp. 7588–7596, Oct. 2016, ISSN: 0024-9297. DOI: [10.1021/acs.macromol.6b00816](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00816). [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00816> (visited on 12/02/2018).
- [ii6] M. Kléman, *Points, lignes, parois dans les fluides anisotropes et les solides cristallins*, ser. Points, lignes, parois dans les fluides anisotropes et les solides cristallins vol. 1. Éditions de physique, 1977.
- [ii7] C. Williams and M. Kléman, "Dislocation, grain boundaries and focal conics in smectics a", *Journal de Physique Colloques*, vol. 36, pp. C1-315-C1-320, 1975. DOI: [10.1051/jphyscol:1975152](https://doi.org/10.1051/jphyscol:1975152).
- [ii8] P. O. et P. Pieranski, *Smectic and columnar liquid crystals : Concepts and physical properties illustrated by experiments*. Taylor and Francis, 2005.
- [ii9] C. Blanc, "Measurement of the anisotropy of the energy of an isotropic-smectic interface in a smectic cylinder", *Phys. Rev. E*, vol. 64, no. 1, p. 011 702, Jun. 2001. DOI: [10.1103/PhysRevE.64.011702](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.64.011702). [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.64.011702> (visited on 12/03/2018).
- [ii10] J. S. Langer, "Instabilities and pattern formation in crystal growth", *Rev. Mod. Phys.*, vol. 52, no. 1, pp. 1–28, Jan. 1980. DOI: [10.1103/RevModPhys.52.1](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.52.1). [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.52.1> (visited on 12/04/2018).
- [ii11] J. Thoen, H. Marynissen, and W. Van Dael, "Temperature dependence of the enthalpy and the heat capacity of the liquid-crystal octylcyanobiphenyl (8cb)", *Physical Review A*, vol. 26, pp. 2886–2905, 5 1982. DOI: [10.1103/PhysRevA.26.2886](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.26.2886).
- [ii12] D. Coursault, B. Zappone, A. Coati, A. Boulaoued, L. Pelliser, D. Limagne, N. Boudet, B. H. Ibrahim, A. de Martino, M. Alba, M. Goldmann, Y. Garreau, B. Gallas, and E. Lacaze, "Self-organized arrays of dislocations in thin smectic liquid crystal films", *Soft Matter*, vol. 12, pp. 678–688, 3 2016. DOI: [10.1039/C5SM02241J](https://doi.org/10.1039/C5SM02241J). [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C5SM02241J>.
- [ii13] M. V. Kozlovsky and W. Haase, "Self-compacting smectic polymers. An unusual temperature dependence of interlayer distance for side chain polysiloxanes in sm a and sm b phases", en, *Acta Polymerica*, vol. 47, no. 8, pp. 361–364, Aug. 1996, ISSN: 1521-4044. DOI: [10.1002/actp.1996.010470808](https://doi.org/10.1002/actp.1996.010470808). [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/actp.1996.010470808> (visited on 12/04/2018).
- [ii14] J. Michel, E. Lacaze, M. Goldmann, M. Gailhanou, M. de Boissieu, and M. Alba, "Structure of smectic defect cores: X-ray study of 8cb liquid crystal ultrathin films.", eng, *Physical Review Letter*, vol. 96, no. 2, p. 027 803, 2006.
- [ii15] B. Zappone and E. Lacaze, "Surface-frustrated periodic textures of smectic- a liquid crystals on crystalline surfaces.", eng, *Physical Review E Stat Nonlin Soft Matter Phys*, vol. 78, p. 061 704, 2008.

- [iii16] J. Michel, E. Lacaze, M. Alba, M. de Boissieu, M. Gailhanou, and M. Goldmann, "Optical gratings formed in thin smectic films frustrated on a single crystalline substrate", *Physical Review E*, vol. 70, p. 011709, 2004.
- [iii17] I. Nemitz, I. Gryn, N. Boudet, R. Lemieux, M. Goldmann, B. Zappone, R. G. Petschek, C. Rosenblatt, and E. Lacaze, "Observations of a streak texture in the hybrid-aligned smectic-c phase", vol. 14, Jan. 2018.
- [iii18] C. Blanc, D. Coursault, and E. Lacaze, "Ordering nano- and microparticles assemblies with liquid crystals", *Liquid Crystals Reviews*, vol. 1, no. 2, pp. 83–109, Dec. 2013, ISSN: 2168-0396. DOI: 10.1080/21680396.2013.818515. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1080/21680396.2013.818515> (visited on 12/04/2018).
- [iii19] M. Kleman and O. D. Lavrentovich, *Soft Matter Physics: An Introduction*, en. Springer Science & Business Media, May 2007, Google-Books-ID: U3bkBwAAQBAJ, ISBN: 978-0-387-21759-8.
- [ii20] J. C. Loudet, P. Poulin, and P. Barois, "Edge dislocations of colloidal chains suspended in a nematic liquid crystal", English, *Europhys. Lett.*, vol. 54, no. 2, pp. 175–181, Apr. 2001, WOS:000167914900007, ISSN: 0295-5075. DOI: 10.1209/epl/i2001-00292-4.
- [ii21] D. K. Yoon, M. C. Choi, Y. H. Kim, M. W. Kim, O. D. Lavrentovich, and H.-T. Jung, "Internal structure visualization and lithographic use of periodic toroidal holes in liquid crystals", *Nature Materials*, vol. 6, pp. 866–870, 2007.
- [ii22] G. Koenig, J. de Pablo, and A. NL, "Characterization of the reversible interaction of pairs of nanoparticles dispersed in nematic liquid crystals", *Langmuir*, vol. 25, pp. 13318–13321, 2009.
- [ii23] M. Škarabot and I. Muševič, "Direct observation of interaction of nanoparticles in a nematic liquid crystal", en, *Soft Matter*, vol. 6, no. 21, pp. 5476–5481, 2010. DOI: 10.1039/C0SM00437E. [Online]. Available: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2010/sm/c0sm00437e> (visited on 12/04/2018).
- [ii24] J. A. Moreno-Razo, E. J. Sambriski, G. M. Koenig, E. Díaz-Herrera, N. L. Abbott, and J. J. de Pablo, "Effects of anchoring strength on the diffusivity of nanoparticles in model liquid-crystalline fluids", en, *Soft Matter*, vol. 7, no. 15, pp. 6828–6835, 2011. DOI: 10.1039/C0SM01506G. [Online]. Available: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2011/sm/c0sm01506g> (visited on 12/04/2018).
- [ii25] V. Tomar, T. F. Roberts, N. L. Abbott, J. P. Hernandez-Ortiz, and J. J. de Pablo, "Liquid crystal mediated interactions between nanoparticles in a nematic phase", *Langmuir*, vol. 28, pp. 6124–6131, 2012.
- [ii26] A. V. Ryzhkova and I. Musevic, "Particle size effects on nanocolloidal interactions in nematic liquid crystals", *Phys. Rev. E*, vol. 87, p. 032501, 2013.
- [ii27] A. V. Ryzhkova, M. Škarabot, and I. Muševič, "Surface charge and interactions of 20-nm nanocolloids in a nematic liquid crystal", *Phys. Rev. E*, vol. 91, no. 4, p. 042505, Apr. 2015. DOI: 10.1103/PhysRevE.91.042505. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.91.042505> (visited on 12/04/2018).
- [ii28] E. R. Soule, J. Milette, L. Reven, and A. D. Rey, "Phase equilibrium and structure formation in gold nanoparticles-nematic liquid crystal composites: Experiments and theory", *Soft Matter*, vol. 8, pp. 2860–2866, 2012.
- [ii29] M. D. Lynch and D. L. Patrick, "Organizing Carbon Nanotubes with Liquid Crystals", *Nano Lett.*, vol. 2, no. 11, pp. 1197–1201, Nov. 2002, ISSN: 1530-6984. DOI: 10.1021/nl025694j. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/nl025694j> (visited on 12/04/2018).

- [ii30] R. Pratibha, W. Park, and I. I. Smalyukh, "Colloidal gold nanosphere dispersions in smectic liquid crystals and thin nanoparticle-decorated smectic films", *Journal of Applied Physics*, vol. 107, p. 063511, 2010.
- [ii31] A. Thanassoulas, E. Karatairi, G. Cordoyiannis, Z. Kutnjak, V. Tzitzios, I. Lelidis, and G. Nounesis, "CdSe nanoparticles dispersed in ferroelectric smectic liquid crystals: Effects upon the smectic order and the smectic- A to chiral smectic- C phase transition", *Phys. Rev. E*, vol. 88, no. 3, p. 032504, Sep. 2013. DOI: 10.1103/PhysRevE.88.032504. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.88.032504> (visited on 12/04/2018).
- [ii32] G. Cordoyiannis, S. Kralj, G. Nounesis, S. Žumer, and Z. Kutnjak, "Soft-stiff regime crossover for an aerosil network dispersed in liquid crystals", *Phys. Rev. E*, vol. 73, no. 3, p. 031707, Mar. 2006. DOI: 10.1103/PhysRevE.73.031707. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.73.031707> (visited on 12/04/2018).
- [ii33] T. Vimal, S. Kumar Gupta, R. Katiyar, A. Srivastava, M. Czerwinski, K. Krup, S. Kumar, and R. Manohar, "Effect of metallic silver nanoparticles on the alignment and relaxation behaviour of liquid crystalline material in smectic C^* phase", *Journal of Applied Physics*, vol. 122, no. 11, p. 114102, Sep. 2017, ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/1.5003247. [Online]. Available: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.5003247> (visited on 12/04/2018).
- [ii34] D. Kasyanyuk, P. Pagliusi, A. Mazzulla, V. Reshetnyak, Y. Reznikov, C. Provenzano, M. Giocondo, M. Vasnetsov, O. Yaroshchuk, and G. Cipparrone, "Light manipulation of nanoparticles in arrays of topological defects", en *Scientific Reports*, vol. 6, p. 20742, Feb. 2016, ISSN: 2045-2322. DOI: 10.1038/srep20742. [Online]. Available: <https://www.nature.com/articles/srep20742> (visited on 12/04/2018).
- [ii35] D. Lysenko, P. Pagliusi, C. Provenzano, Y. Reznikov, K. Slyusarenko, and G. Cipparrone, "Periodic defects lines in liquid crystal cell guided by polarization holograms at an aligning surface", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 15, p. 151913, Oct. 2013, ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.4824880. [Online]. Available: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4824880> (visited on 12/04/2018).
- [ii36] P. Rofouie, P. D., and R. A. D., "Nano-scale surface wrinkling in chiral liquid crystals and plant-based plywoods", *Soft Matter*, vol. 11, p. 1127, 2015.
- [ii37] J. S. Pendery, O. Merchiers, D. Coursault, J. Grand, H. Ayeb, R. Greget, B. Donnio, J.-L. Gallani, C. Rosenblatt, N. Felidj, Y. Borensztein, and E. Lacaze, "Gold nanoparticle self-assembly moderated by a cholesteric liquid crystal", *Soft Matter*, vol. 9, pp. 9366–9375, 2013.
- [ii38] B. Senyuk, J. S. Evans, P. J. Ackerman, T. Lee, P. Manna, L. Vigderman, E. R. Zubarev, J. van de Lagemaat, and 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, pp. 955–963, 2012.
- [ii39] B. Senyuk, D. Glugla, and I. I. Smalyukh, "Rotational and translational diffusion of anisotropic gold nanoparticles in liquid crystals controlled by varying surface anchoring", English, *Phys. Rev. E*, vol. 88, no. 6, p. 062507, Dec. 2013, WOS:000328696000006, ISSN: 1539-3755. DOI: 10.1103/PhysRevE.88.062507.
- [ii40] P. J. Ackerman, H. Mundoor, I. I. Smalyukh, and J. van de Lagemaat, "Plasmon-Exciton Interactions Probed Using Spatial Coentrapment of Nanoparticles by Topological Singularities", *ACS Nano*, vol. 9, no. 12, pp. 12392–12400, 2015.
- [ii41] H. Kikuchi, M. Yokota, Y. Hisakado, H. Yang, and T. Kajiyama, "Polymer-stabilized liquid crystal blue phases", English, *Nature materials*, vol. 1, pp. 64–68, 2002.

- [ii42] H. Yoshida, Y. Tanaka, K. Kawamoto, H. Kubo, . Tsuda, A. Fujii, S. Kuwabata, H. Kikuchi, and M. Ozaki, "Nanoparticle-stabilized cholesteric blue phases", English, *Applied physics express*, vol. 2, p. 121 501, 2009.
- [ii43] M. Ravnik, G. Alexander, J. Yeomans, and S. Zumer, "Three-dimensional colloidal crystals in liquid crystalline blue phases", *Proc Natl Acad Sci USA*, vol. 108, pp. 5188–5192, 2011.
- [ii44] E. Karatairi, B. Rozic, Z. Kutnjak, V. Tzitzios, G. Nounesis, G. Cordoyiannis, J. Thoen, C. Glorieux, and S. Kralj, "Nanoparticle-induced widening of the temperature range of liquid-crystalline blue phases", *Physical Review E*, vol. 81, p. 041 703, 2010.
- [ii45] M. A. Gharbi, S. Manet, J. Lhermitte, S. Brown, J. Milette, V. Toader, M. Sutton, and L. Reven, "Reversible Nanoparticle Cubic Lattices in Blue Phase Liquid Crystals", *ACS Nano*, vol. 10, no. 3, pp. 3410–3415, 2016.
- [ii46] G. Cordoyiannis, V. S. R. Jampani, S. Kralj, S. Dhara, V. Tzitzios, G. Basina, G. Nounesis, Z. Kutnjak, C. S. P. Tripathi, P. Losada-Perez, D. Jesenek, C. Glorieux, I. Musevic, A. Zidansek, H. Ameinitsch, and J. Thoen, "Different modulated structures of topological defects stabilized by adaptive targeting nanoparticles", en, *Soft Matter*, vol. 9, no. 15, pp. 3956–3964, 2013. DOI: 10.1039/C3SM27644A. [Online]. Available: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/sm/c3sm27644a> (visited on 12/04/2018).
- [ii47] J. Milette, S. Relaix, C. Lavigne, V. Toader, S. J. Cowling, I. M. Saez, R. B. Lennox, J. Goodby, and L. Reven, "Reversible long-range patterning of gold nanoparticles by smectic liquid crystals", English, *Soft Matter*, vol. 8, pp. 6593–6598, 2012.
- [ii48] D. Coursault, J. Grand, B. Zappone, H. Ayeb, G. Lévi, N. Félidj, and E. Lacaze, "Linear Self-Assembly of Nanoparticles Within Liquid Crystal Defect Arrays", *Advanced Materials*, vol. 24, no. 11, pp. 1461–1465, Mar. 2012, ISSN: 1521-4095. DOI: 10.1002/adma.201103791. (visited on 11/27/2018).
- [ii49] J.-C. Géminard, C. Laroche, and P. Oswald, "Edge dislocation in a vertical smectic-a film: Line tension versus film thickness and burgers vector", *Phys. Rev. E*, vol. 58, pp. 5923–5925, 5 Nov. 1998. DOI: 10.1103/PhysRevE.58.5923.
- [ii50] L. Pelliser, M. Manceau, C. Lethiec, D. Coursault, S. Vezzoli, G. Lemenager, L. Coolen, M. DeVittorio, F. Pisanello, L. Carbone, A. Maitre, A. Bramati, and E. Lacaze., "Alignment of rod-shaped single photon emitters driven by line defects in liquid crystals", *Advanced Functionnal Materials*, vol. 25, no. under press, p. 1 719 726, 2015.
- [ii51] B. Rozic, J. Fresnais, C. Molinaro, J. Calixte, S. Umadevi, S. Lau-Truong, N. Felidj, T. Kraus, F. Charra, V. Dupuis, T. Hegmann, C. Fiorini-Debuisschert, B. Gallas, and E. Lacaze, "Oriented gold nanorods and gold nanorod chains within smectic liquid crystal topological defects", *ACS Nano*, 2017.
- [ii52] D. Coursault, J.-F. Blach, J. Grand, A. Coati, A. Vlad, B. Zappone, D. Babonneau, G. Lévi, N. Félidj, B. Donnio, J.-L. Gallani, M. Alba, Y. Garreau, Y. Borensztein, M. Goldmann, and E. Lacaze, "Towards a control of anisotropic interactions between soft nanospheres using dense arrays of smectic liquid crystal edge dislocations", *ACS Nano*, vol. 9, no. 12, pp. 11 678–11 689, 2015. DOI: 10.1021/acsnano.5b02538.

Chapter 2

Instrumentation et techniques d'analyse

2.1	Propriétés des nanoparticules d'or	44
2.1.1	Or massif	44
2.1.2	Nanoparticules d'or	46
	Nanoparticules sphériques	47
	Nanoparticules non sphériques	50
	Rôle de l'environnement	50
2.1.3	Nanoparticules en interaction	51
	Cas du dimère	51
	Cas des chaînes infinies	52
	Monocouches hexagonales infinies	54
2.1.4	Spectrophotométrie	54
	Spectrophotométrie en solution	56
2.2	Diffraction des rayons X	58
2.2.1	Bases de la diffraction des rayons X	58
2.2.2	Montage et expérience	59
2.2.3	Optique des rayons X	62
2.2.4	Principe du synchrotron	65
2.2.5	Diffraction des rayons X dans l'approximation de Born	67
2.2.6	Approximation de Born modifiée	74
2.3	References	77

Abstract

Une grande diversité de techniques expérimentales ont été nécessaires durant cette thèse pour l'étude de nos films de stries huileuses avec ou sans nanoparticules et également pour caractériser nos nanoparticules. L'étude de la structure des films minces de stries huileuses a notamment nécessité l'utilisation de la microscopie optique en lumière polarisée qui sera décrite au chapitre 3 et la microscopie à Force atomique pour le système à forte concentration en nanoparticules (chapitre 4). Dans ce chapitre, nous nous concentrerons sur deux techniques majeures et nous décrirons les concepts théoriques et expérimentaux derrière ces deux techniques :

- Les techniques de spectrophotométrie comprenant les mesures d'extinction des nanoparticules d'or en solution et les mesures de microspectrophotométrie permettant de déterminer la réponse optique des nanoparticules dans les stries huileuses.
- Les techniques de diffraction des rayons X au synchrotron appliquées à l'étude de la structure des couches smectiques dans les stries huileuses et des nanoparticules dans ces stries.

2.1 Propriétés des nanoparticules d'or

Comme nous l'avons vu dans les exemples précédents les propriétés optiques des nanoparticules d'or peuvent être modifiées en contrôlant leur organisation dans un cristal liquide. Cette particularité est due aux couplages électromagnétiques qui ont lieu entre les nanoparticules lorsque celles-ci sont suffisamment proches, conduisant à un déplacement de la résonance plasmon. L'étude du déplacement de la résonance plasmon de nanoparticules d'or permet de savoir comment elles s'organisent et comment elles interagissent dans le cristal liquide. En retour, avec le contrôle de la matrice smectique nous induisons une modification contrôlée des propriétés optiques de l'or en lien avec l'organisation contrôlée de ces dernières qui pourrait avoir un intérêt potentiellement appliqué. Il est donc primordial de comprendre l'origine des propriétés optiques des nanoparticules d'or et leur évolution lorsqu'elles interagissent entre elles.

2.1.1 Or massif

L'or a depuis longtemps été utilisé en bijouterie, dans les pièces de monnaie et plus récemment dans le domaine de la nutrition et des médicaments comme additif. Cependant, c'est l'or sous forme de nanoparticules qui nous intéresse dans notre cas. Celles-ci ont été utilisées à partir du 17^{ème} siècle pour la confection de verres de couleur rouge rubis couramment appelé « Pourpre de Cassius ». On peut lier en partie les propriétés optiques particulières des nanoparticules d'or aux effets relativistes importants dans le cas de l'or. En effet, lorsque le numéro atomique est suffisamment élevé il convient de traiter les électrons comme des particules relativistes, ce qui a pour conséquence d'entraîner une contraction de l'orbitale $6s$ et une expansion de l'orbitale $5d$ dans le cas de l'or qui présente une structure électronique $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$. Le gap entre les électrons $5d$ et le niveau de Fermi se retrouve donc réduit à $1,84 eV$ ce qui facilite l'observation des transitions interbandes dans le visible. Quand on considère l'or à l'état massif, la structure électronique passe de niveaux discrets à une structure de bande. On distingue la bande de valence qui est totalement remplie par les électrons et la bande de conduction qui n'est que partiellement remplie (fig 2.1). On constate que les transitions interbandes entre la bande de valence et la bande de conduction sont toujours possible dans le visible ($\sim 2,3 - 2,4 eV$). Nous verrons que le passage de l'or à l'état massif à une taille nanométrique modifie davantage les propriétés optiques. Cependant, afin de comprendre la réponse optique de nanoparticules d'or, il est d'abord nécessaire de comprendre celle de l'or massif.

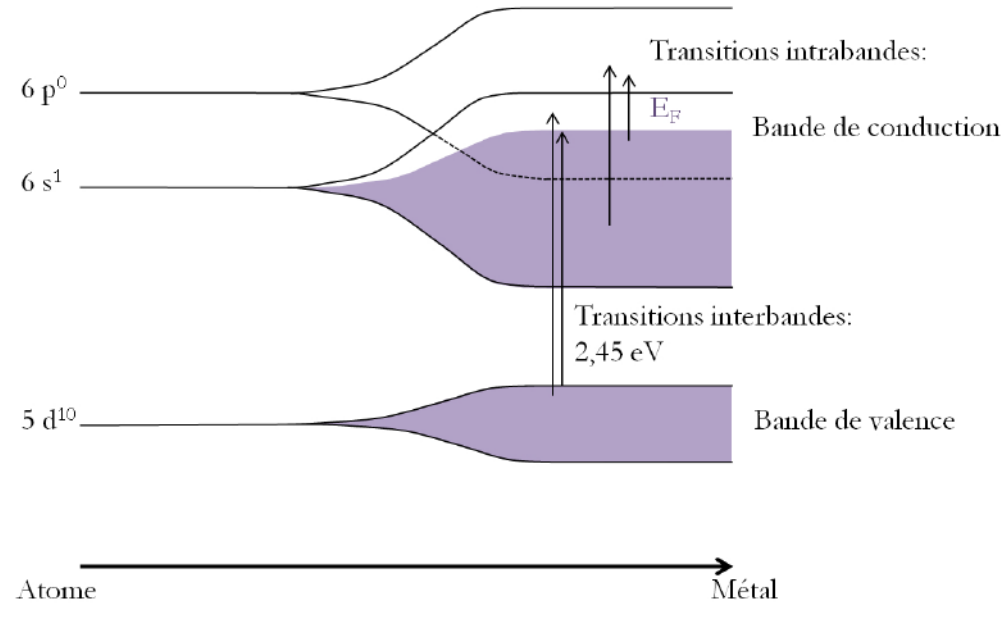


FIGURE 2.1: Evolution de la structure électronique de l'or atomique à l'or massif

Comme on peut le voir sur la figure 2.1, les transitions interbandes ne sont pas les seules transitions possibles dans l'or massif. En effet, il faut aussi tenir compte des électrons de la bande de conduction donnant lieu à des transitions intrabandes. Dans cette optique, le modèle de Drude décrit les électrons de la bande de conduction comme un gaz d'électrons libre entourant un réseau de cations. Les électrons pouvant se mouvoir librement au sein du réseau cristallin vont osciller sous l'action d'une onde électromagnétique. L'oscillation des charges va créer une polarisation \vec{P} que l'on peut relier au champ électrique externe \vec{E} grâce à sa fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ tel que :

$$\vec{P} = \epsilon_0(\epsilon(\omega) - 1) \vec{E} \quad (2.1)$$

La fonction diélectrique ϵ décrit la réponse optique d'un matériau et c'est donc celle de l'or massif que l'on cherchera à exprimer dans un premier temps. Dans le modèle de Drude les électrons libres en oscillation sont seulement soumis à des collisions élastiques avec le réseau ionique. Ainsi, si on exprime l'équation fondamentale de la dynamique pour un électron on obtient :

$$m \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} = -m_e \Gamma \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} - e \vec{E} \quad (2.2)$$

Γ correspond au taux de collision des électrons et dépend du libre parcours moyen l_{lpm} et de la vitesse de Fermi v_f tel que : $\Gamma = v_f / l_{lpm}$.

La résolution de cette équation donne la contribution des électrons de la bande de conduction à la fonction diélectrique :

$$\epsilon^{Drude} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma)} \quad (2.3)$$

ω_p correspond à la fréquence plasma et s'exprime comme : $\omega_p = \sqrt{\frac{n_c e^2}{m_e \epsilon_0}}$ où n_c décrit la densité d'électrons de conduction.

La contribution des électrons de la bande de valence est prise en compte en rajoutant une force de rappel à l'équation fondamentale de la dynamique. Cela revient à traiter les électrons de valence comme des oscillateurs harmoniques amortis tel que :

$$m_e \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} = -m_e \omega_0^2 \vec{r} - m_e \Gamma \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} - e \vec{E} \quad (2.4)$$

La résolution de cette équation nous donne la contribution des transitions interbandes à la fonction diélectrique de l'or massif :

$$\epsilon^{Lorentz} = 1 + \frac{\omega_p'^2}{\omega_0^2 - \omega(\omega + i\Gamma)} \quad (2.5)$$

où $\omega_p' = \sqrt{\frac{n_v e^2}{m_e \epsilon_0}}$. On calcule finalement la fonction diélectrique de l'or massif par ajustement des données expérimentales. Les mesures expérimentales de Johnson et Christy [iii1] sont les plus utilisées. Elles ont été obtenues par mesure des constantes optiques n et k . La partie "intra bande" de la fonction diélectrique est déterminée en ajustant les données expérimentales dans l'infra-rouge où les transitions interbandes sont négligeables. Cela permet de déterminer la masse effective des électrons m_e , le taux de collision Γ et d'en déduire la contribution des transitions interbandes. Maintenant que nous savons calculer la constante diélectrique de l'or massif, nous pouvons nous pencher sur le cas des nanoparticules.

2.1.2 Nanoparticules d'or

La principale modification à apporter dans le cas des nanoparticules intervient au niveau du taux de collision Γ . En effet, les électrons en oscillation sous le champ électrique externe vont subir des réflexions diffuses aux interfaces lorsque leur libre parcours moyen est inférieur au rayon de la particule ($R < l_{lpm}$). La dépendance du taux de collision des électrons par rapport à la taille des particules s'exprime selon :

$$\Gamma(R) = \Gamma_{bulk} + \frac{Av_f}{R} \quad (2.6)$$

Le paramètre A est utilisé à l'origine pour tenir compte de la taille et la forme de la particule. Cependant, il est souvent employé comme un paramètre empirique ajusté en fonction des données expérimentales. On peut alors écrire la fonction diélectrique d'une nanoparticule d'or :

$$\epsilon_{NP} = \epsilon_{bulk}^{JC} + \underbrace{\frac{\omega_p'^2}{\omega(\omega + i\Gamma_{bulk})}}_{1+\chi_{interbande}} - \underbrace{\frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i(\Gamma_{bulk} + \frac{Av_f}{R}))}}_{\chi_{intra bande modifie}} \quad (2.7)$$

On constate que le paramètre A n'intervient que dans la partie intrabande de la fonction diélectrique car les électrons de la bande de valence restent liés aux noyaux et ne modifie donc pas le taux de collision des électrons Γ dans une nanoparticule.

Nanoparticules sphériques

Nous avons vu que lorsque l'or est soumis à un champ électrique \vec{E} les électrons de la bande de conduction (transitions intrabandes) et de la bande de valence (transitions interbandes) vont entrer en oscillation. Dans le cas d'une nanoparticule, on considère généralement que sa taille est très faible devant la longueur d'onde ($R \ll \lambda$). C'est alors la totalité du nuage électronique de la particule qui est soumis à un champ électrique uniforme, c'est ce qu'on appelle l'approximation quasi-statique ou approximation dipolaire. L'oscillation collective des électrons va créer des charges de surface qui vont s'accumuler de chaque côté de la particule. Celle-ci va alors se comporter comme un dipôle qui va émettre un champ électrique opposé au champ exercé sur la particule. L'oscillation du dipôle induit par le champ externe sera caractérisée par une fréquence de résonance plasmon $\omega_{plasmon}$. La résonance plasmon ou LSPR ("Localized Surface Plasmon Resonance") des nanoparticules d'or se manifeste ainsi par une absorption de la lumière à la longueur d'onde de la résonance et également par une forte amplification du champ électromagnétique au voisinage de la particule. Nous verrons également que la LSPR des nanoparticules d'or est très sensible à leur environnement.

L'approximation quasi-statique permet d'exprimer les champs électriques à l'extérieur et à l'intérieur d'une particule sphérique de rayon R petit devant la longueur d'onde ($D \sim 20 \text{ nm}$) et soumise à un champ électrique polarisé linéairement (fig 2.2). Comme les électrons de la particule et le champ électrique exercé oscillent en phase, les charges au sein de la particule peuvent être considérées comme une distribution statique. Par conséquent, on peut appliquer l'équation de Laplace :

$$\Delta\Phi_{int} = 0 \text{ et } \Delta\Phi_{ext} = 0 \quad (2.8)$$

où Φ représente le potentiel électrique lié au champ électrique selon : $\vec{E} = -\vec{\nabla}\Phi$

La résolution de ces équations se fait en considérant les conditions aux limites du système dans les coordonnées sphériques (fig 2.2). Les solutions de l'équation de Laplace à l'extérieur et à l'intérieur d'une nanoparticule sont les suivantes [iii2] :

$$\Phi_{int} = -\frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} E_0 r \cos \theta \quad (2.9)$$

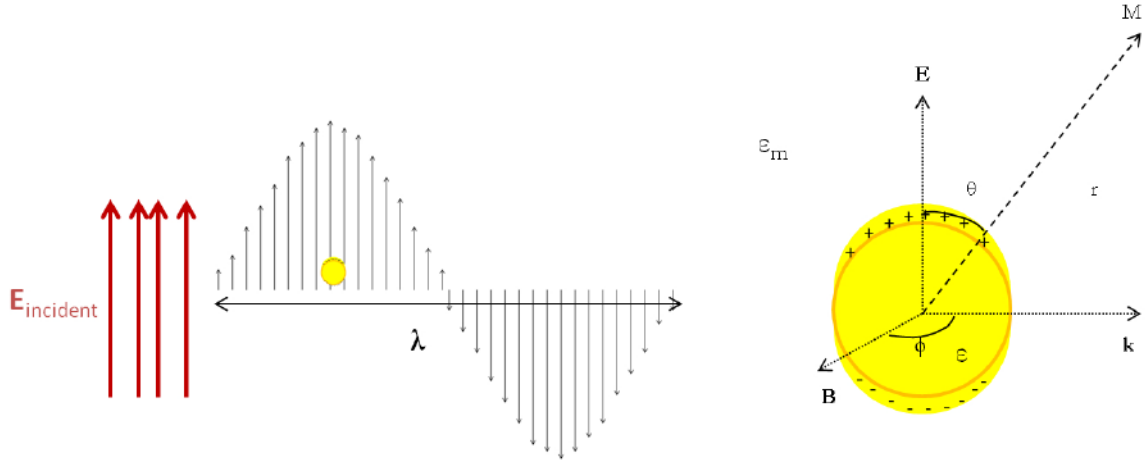


FIGURE 2.2: Représentation du champ électrique exercé sur une nanoparticule d'or (gauche) et de l'oscillation des charges dans une nanoparticule d'or en coordonnées sphériques

$$\Phi_{ext} = -E_0 r \cos \theta + R^3 E_0 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \frac{\cos \theta}{r^2} \quad (2.10)$$

où E_0 est l'amplitude du champ quasistatique incident, ϵ_m correspond à la fonction diélectrique du milieu, ϵ est celle de la nanoparticule, R est le rayon de la nanoparticule, θ décrit l'angle entre le point M où le champ électrique est mesuré et la direction de polarisation du champ électrique et r est la distance entre le centre de la nanoparticule et le point M . Le champ interne à la nanoparticule correspond à la somme du champ incident et d'un champ de dépolarisation E_{dep} tel que :

$$\vec{E}_{dep} = -\frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \vec{E}_0 \quad (2.11)$$

Le champ externe à la nanoparticule se décompose comme la somme du champ incident et du champ irradié par le dipôle induit de la particule. On peut alors écrire le potentiel électrique externe comme :

$$\Phi_{ext} = -E_0 r \cos \theta + \frac{p \cos \theta}{4\pi\epsilon_m r^2} \quad (2.12)$$

où la polarisation \vec{p} correspond à :

$$\vec{p} = 4\pi\epsilon_m R^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \vec{E}_0 = \epsilon_m \alpha \vec{E}_0 \quad (2.13)$$

On en déduit l'expression de la polarisabilité α d'une nanoparticule:

$$\alpha = 4\pi R^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \quad (2.14)$$

La polarisabilité d'une nanoparticule décrit la réponse optique de celle-ci lorsqu'elle est soumise à un champ électromagnétique. On peut considérer la polarisabilité comme la capacité des électrons de la nanoparticule à osciller sous le champ incident. Par conséquent, il est évident que lorsqu'on se trouve à la fréquence de résonance plasmon, la polarisabilité est maximale. Cela revient à dire que :

$$|\epsilon + 2\epsilon_m| \text{ est minimale}$$

Dans un milieu transparent, la condition de la résonance plasmon pour une nanoparticule sphérique dans l'approximation dipolaire est donc :

$$\text{Re}(\epsilon) = -2\epsilon_m \quad (2.15)$$

Cette condition de résonance peut laisser penser que la fréquence de la LSPR est fixée par l'indice optique du milieu ($\epsilon_m = n_m^2$) et pas par la taille de la nanoparticule. Cependant, il ne faut pas oublier que la fonction diélectrique de la nanoparticule dépend intrinsèquement du rayon de celle-ci à travers le taux de collision des électrons Γ qui augmente quand R diminue (formule 2.6) [iii3]. Pour un rayon R d'environ 5 nm et en choisissant $A = 1$ (cas idéal d'une sphère parfaite), on trouve que le terme $\frac{Av_f}{R} = 1,1 \cdot 10^{14} \text{ Hz} \sim \Gamma_{bulk}$. Ainsi, on peut voir dans l'insert de la figure 2.3 que la LSPR se trouve décalée vers les grandes longueurs d'onde lorsque la taille diminue pour un rayon inférieur à 5 nm . Entre 5 et 20 nm , la position de la LSPR n'évolue plus de manière visible car le terme $\frac{Av_f}{R}$ devient négligeable devant Γ_{bulk} . En revanche, l'évolution de la partie imaginaire de la fonction diélectrique ϵ_2 induit un élargissement et une diminution de l'intensité de la LSPR lorsque la taille décroît pour un rayon $R < 20 \text{ nm}$ en lien avec le taux de collision des électrons Γ qui augmente quand R diminue.

Dans le cas où $R > 40 \text{ nm}$, il faut tenir compte du fait que l'extinction des nanoparticules n'est plus dominée par l'absorption mais fait également intervenir une diffusion de plus en plus importante quant la taille augmente [iii4]. Ce phénomène entraîne généralement un red-shift et un élargissement de la LSPR. Ainsi pour des nanoparticules de 80 nm , une LSPR à 528 nm est mesurée tandis que la LSPR de nanoparticules de rayon compris entre 20 et 40 nm donne une LSPR typiquement à 520 nm dans l'eau. De plus, lorsque le rayon dépasse 100 nm l'approximation quasi-statique n'est plus valable et les nanoparticules ne peuvent plus être considérées comme des dipôles et des effets multipolaires interviennent. On observe ainsi pour des tailles croissantes de nanoparticules, un déplacement de la LSPR vers les grandes longueur d'onde.

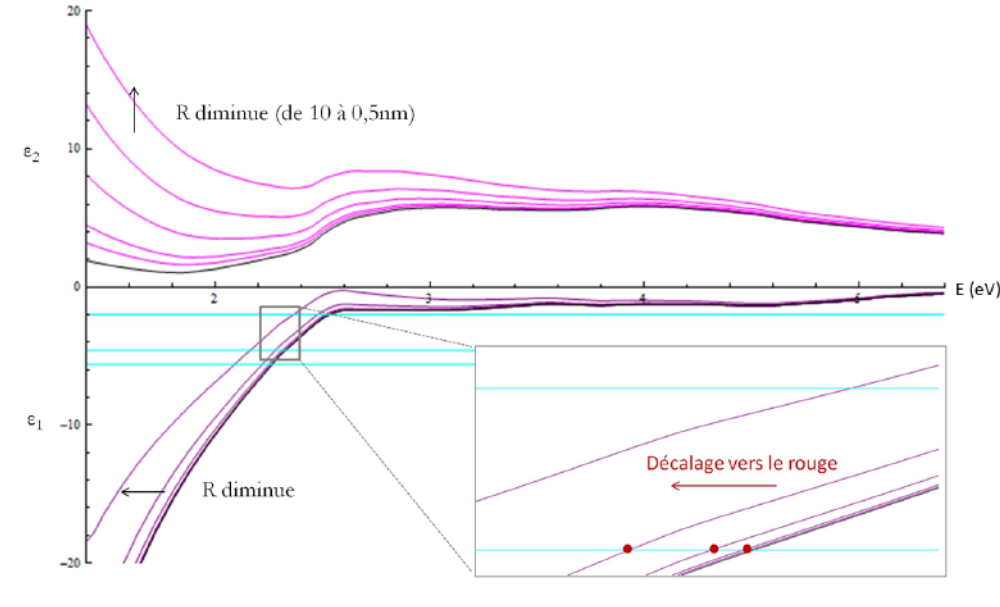


FIGURE 2.3: Evolution des parties imaginaires (courbes rose) et réelles (courbes violettes) en fonction de l'énergie (en eV) pour différents rayons de nanoparticules entre 0,5 et 10 nm . La courbe noire représente l'évolution de la fonction diélectrique de l'or massif d'après Johnson et Christy [iii1]. Les courbes bleues représentent la valeur de la fonction diélectrique ϵ pour différentes valeurs d'indice optique $n_m = 1, 1,52$ et $1,67$.

Nanoparticules non sphériques

Outre la taille des nanoparticules, leur forme joue également un rôle important sur la LSPR. Ainsi, nous avons vu que des nanorods d'or présentent deux modes de résonance correspondant à une oscillation des électrons perpendiculairement et parallèlement à l'axe des nanorods. Cela se traduit par l'observation de deux bandes d'absorption qui peuvent être excitées de manière sélective en jouant sur la polarisation de la lumière incidente. Il est également possible d'obtenir une absorption plus complexe comme dans le cas de nanoparticules cubiques. Noguez et al. ont en effet calculé qu'une nanoparticule d'argent de forme cubique présente 6 bandes de résonance[iii5].

Rôle de l'environnement

Enfin, il est possible de modifier la LSPR d'une nanoparticule sans changer sa taille ou sa forme. En effet, la condition de résonance montre clairement que la position de la LSPR dépend fortement de l'indice du milieu (fig 2.3). En plus de décaler la LSPR vers les grandes longueur d'onde [iii6], l'augmentation de l'indice optique induit une augmentation de la section efficace d'absorption. Cependant, cette dépendance est atténuée voire complètement annulée lorsque les nanoparticules sont enrobées d'une couche diélectrique. C'est généralement le cas si on veut empêcher l'agrégation des nanoparticules en solution. Dans notre cas, toutes nos nanoparticules sont stabilisées par divers ligands organiques. Il faut alors traiter les nanoparticules comme des particules coeur-coquille et modifier la polarisabilité en conséquence [iii7]:

$$\alpha = \frac{(\epsilon_{coque} - \epsilon_m)(\epsilon_{coeur} - 2\epsilon_{coque}) + (1 - g)(\epsilon_{coeur} - \epsilon_{coque})(\epsilon_m + 2\epsilon_{coque})}{(\epsilon_{coque} + 2\epsilon_m)(\epsilon_{coeur} + 2\epsilon_{coque}) + (1 - g)(2\epsilon_{coque} - 2\epsilon_m)(\epsilon_{coeur} - \epsilon_{coque})} \quad (2.16)$$

où g est la fraction volumique de la coquille. La condition de résonance devient:

$$\epsilon_{coeur} = -2\epsilon_{coque} \frac{g\epsilon_{coque} + (3-g)\epsilon_m}{(3-2g)\epsilon_{coque} + 2g\epsilon_m} \quad (2.17)$$

Dans notre cas, nos nanoparticules ont un diamètre de 6 nm et sont recouvertes d'une couche de dodécane-thiol d'environ 2 nm d'épaisseur, ce qui correspond à une fraction volumique $g = 0,78$. Si on applique la formule 2.17 à ce système sachant que l'indice optique du dodécane-thiol est de $1,458$ et que l'indice moyen du 8CB vaut $n_{8CB} = \frac{n_o + n_e}{2} = 1,595$, on trouve $\epsilon_{coeur} = -4,4$. En revanche, si l'on considère que la couche de ligands entourant les nanoparticules isole complètement du milieu alors on a : $\epsilon_{NP} = -2\epsilon_{dodecanethiol} = -4,2$. On constate donc que le fait de tenir compte de l'indice optique du milieu cristallin liquide et de la couche de ligand ne change pas grand chose. C'est pourquoi pour tous nos calculs réalisés dans l'approximation dipolaire, nous avons considéré que l'indice du milieu entourant les nanoparticules était celui de la couche de ligands.

2.1.3 Nanoparticules en interaction

En plus des molécules, il faut aussi tenir compte de l'influence des nanoparticules voisines. Nous avons vu qu'une nanoparticule d'or soumise à un champ électrique va émettre un champ électrique dans son environnement proche. Ainsi, si les nanoparticules sont suffisamment proches le champ émis par les nanoparticules voisines doit s'ajouter au champ incident comme un champ électrique "vu" par les nanoparticules.

Cas du dimère

Pour une lumière polarisée linéairement et parallèlement à l'axe du dimère (fig 2.4 a) cela se traduit par la relation [iii8]:

$$\vec{E}_{ext} = \left(1 + \frac{\alpha}{2\pi r^3}\right) \vec{E}_0 \quad (2.18)$$

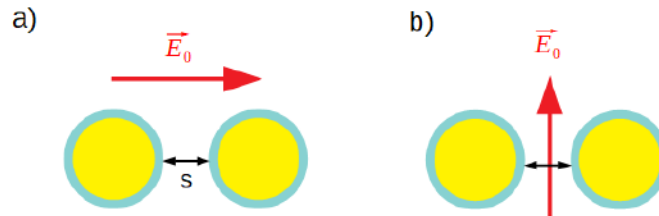


FIGURE 2.4: a) Dimère de nanoparticules soumis à un champ électrique polarisé parallèlement à l'axe du dimère. b) Dimère de nanoparticules soumis à un champ électrique polarisé perpendiculairement à l'axe du dimère.

où r est la distance entre une nanoparticule et le point où le champ est calculé. De manière similaire à la polarisabilité déterminée précédemment dans le cas d'une nanoparticule isolée, on déduit la polarisabilité effective dans le cas du dimère :

$$\alpha'_{\parallel} = \frac{\alpha}{1 - \frac{\alpha}{2\pi r^3}} \quad (2.19)$$

On peut alors exprimer la polarisabilité ainsi que la condition de résonance en fonction de la distance entre les particules :

$$\alpha'_{\parallel} = \frac{2\pi D^3(\epsilon - \epsilon_m)}{\epsilon(4 - \frac{D^3}{r^3}) + \epsilon_m(8 + \frac{D^3}{r^3})} \quad (2.20)$$

$$\epsilon_1 = \frac{-\epsilon_m(8(s/D + 1)^3 + 1)}{4(s/D + 1)^3 - 1} \quad (2.21)$$

avec D le diamètre des nanoparticules et s la distance bord à bord. Cette relation vérifie bien que lorsque les nanoparticules sont isolées, c'est-à-dire que $s \rightarrow \infty$, on retrouve la condition de résonance précédemment établie : $\epsilon_1 = -2\epsilon_m$. Il est également intéressant de noter qu'une diminution de la distance entre nanoparticules entraîne un décalage de la LSPR vers les grandes longueur d'onde et une augmentation de l'intensité.

En revanche, lorsque la lumière est polarisée perpendiculairement à l'axe du dimère, le champ externe s'écrit :

$$\vec{E}_{ext} = (1 - \frac{\alpha}{4\pi r^3})\vec{E}_0 \quad (2.22)$$

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

$$\alpha'_{\perp} = \frac{\alpha}{1 + \frac{\alpha}{4\pi r^3}} \quad (2.23)$$

Dans ce cas, on trouve que l'effet inverse est obtenu avec un décalage vers les UV. Cet effet est néanmoins plus faible que lorsque la polarisation de la lumière est parallèle à l'axe du dimère. En effet, sur la figure 2.3, on voit que lorsque l'on se décale vers les UV, la partie réelle de la fonction diélectrique atteint un plateau tandis que la pente observé lorsque l'on se déplace vers les infra-rouges conduira à un effet nettement plus fort.

Cas des chaînes infinies

On peut calculer la condition de résonance d'une chaîne infinie (fig 2.5) de la même manière que pour le dimère. Pour cela, il faut considérer que le champ ressenti par une nanoparticule au sein de la chaîne est égal au champ incident et aux champs irradiés par les nanoparticules voisines. On a donc :

$$\vec{E}_{ext} = \vec{E}_0 + \sum_{i \neq i_0} \frac{\zeta_i \vec{p}_i}{4\pi\epsilon_m r_i^3} \quad (2.24)$$

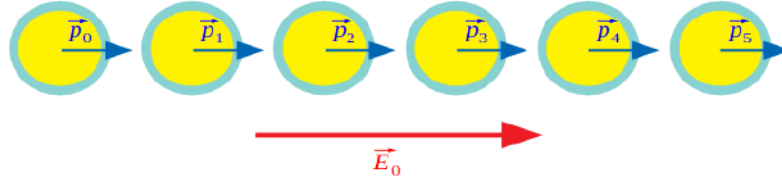


FIGURE 2.5: Chaîne infinie de nanoparticules soumise à un champ électrique polarisé parallèlement à l'axe de la chaîne

où $\zeta_i = 3 \cos \theta_{in} \cos \theta_{in+1} - \cos \theta_{in-in+1}$, θ_i correspondant à l'angle entre le dipôle de la nanoparticule i et l'axe de la chaîne. $\theta_{in-in+1}$ décrit l'angle entre les dipôles n et $n + 1$. Comme la chaîne est infinie on peut considérer que chaque nanoparticule au sein de la chaîne est équivalente et que tous les dipôles sont égaux. Ainsi, lorsque le champ est polarisé parallèlement à l'axe de la chaîne ($\theta_i = 0^\circ$, fig 2.5), on trouve que le champ ressenti par chaque nanoparticule s'exprime comme :

$$\vec{E}_{ext} = \vec{E}_0 + \frac{\vec{P}}{\pi\epsilon_m \epsilon R^3} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n^3} \quad (2.25)$$

On en déduit la polarisabilité effective:

$$\alpha'_{\parallel} = \frac{\alpha}{1 - \frac{\sum \alpha}{2\pi\epsilon_m R^3}} \quad (2.26)$$

avec $\sum = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2}{n^3} = 2,4$. On trouve finalement l'expression de la polarisabilité effective et la condition de résonance en fonction de la distance interparticulaire s :

$$\alpha'_{\parallel} = \frac{4\pi\epsilon_m \epsilon D^3 (\epsilon - \epsilon_m)}{\epsilon + 2\epsilon_m - 2\sum \frac{D^3}{r} (\epsilon - \epsilon_m)} \quad (2.27)$$

$$\epsilon_1 = \epsilon_m \frac{\sum + 8(s/D + 1)^3}{\sum - 4(s/D + 1)^3} \quad (2.28)$$

Ce résultat permet de mieux comprendre le rôle du couplage électromagnétique entre nanoparticules d'or. En effet, si on compare le cas du dimère et le cas de la chaîne infinie, on constate que si la taille des nanoparticules et la distance s entre nanoparticules sont identiques, la résonance aura lieu à une plus grande longueur d'onde dans une chaîne infinie. Comme pour le dimère, une diminution de la distance entre nanoparticules entraînera un décalage de la LSPR vers les grandes longueur d'onde. De plus, si on fixe la distance s dans une chaîne infinie et on augmente le diamètre D des nanoparticules on observera un

red-shift de la LSPR. Pour une chaîne infinie, la LSPR dépend donc de la distance s entre nanoparticules, leur diamètre D et de la fonction diélectrique du milieu ϵ_m . En revanche, pour une chaîne non infinie, le red-shift de la LSPR dépend en plus du nombre de nanoparticules impliquées dans la chaîne.

Par ailleurs, comme dans le cas du dimère, lorsque la lumière est polarisée perpendiculairement à une chaîne infinie, un blue-shift de faible amplitude est observé.

Monocouches hexagonales infinies

Lorsque les nanoparticules sont déposées sur un substrat sans cristal liquide, il est courant d'observer la formation de monocouches hexagonales compactes. Dans cette situation, le couplage électromagnétique devient isotrope et on exprime la polarisabilité pour une monocouche 2D hexagonale infinie comme :

$$\alpha'_{\parallel} = \frac{\alpha}{1 - \frac{\sum \alpha}{2\pi\epsilon\epsilon_m R^3}} \quad (2.29)$$

où $\sum = 2,7$ correspond cette fois à la somme infinie des dipôles dans une monocouche hexagonale infinie. Le couplage électromagnétique dans une monocouche hexagonale présente la même dépendance en fonction du nombre de nanoparticules, de la distance entre nanoparticules et de leur taille que dans une chaîne. Par ailleurs comme le terme \sum est supérieur pour la monocouche infinie par rapport à la chaîne infinie, pour un même diamètre et une même distance bord-à-bord, on trouve un red-shift supérieur pour la monocouche infinie.

2.1.4 Spectrophotométrie

La mesure de la LSPR de nanoparticules d'or permet donc de savoir beaucoup de choses sur leur organisation au sein du cristal liquide. C'est pourquoi la micro-spectrophotométrie constitue une des techniques principales utilisées dans cette thèse pour la caractérisation des auto-assemblages de nanoparticules d'or dans les stries huileuses. C'est également parce qu'un des buts poursuivis au cours de cette thèse est de comprendre comment contrôler la réponse optique des nanoparticules d'or par une matrice cristal liquide et que cette réponse est l'absorption de la lumière qui est précisément mesurée par spectrophotométrie. Pour cela, l'échantillon est illuminé par une lampe en transmission puis la lumière traversant l'échantillon est récupérée par un objectif en grossissement $\times 50$ (fig 2.6 et 2.7). La lumière traverse alors un analyseur et est collectée par une fibre optique faisant le lien avec le spectromètre. Afin de mesurer uniquement l'absorbance des nanoparticules et pas celle du cristal liquide on réalise d'abord une mesure sur un échantillon de cristal liquide pur dont l'épaisseur doit être la plus proche possible de l'échantillon avec nanoparticules. L'extinction se calcule selon :

$$Ext_{\parallel ou \perp} = -\log \frac{I_{\parallel ou \perp}}{I_{\parallel ou \perp}^0} \quad (2.30)$$

où I_0 correspond à l'intensité transmise par le cristal liquide pur et I est l'intensité transmise par le cristal liquide avec nanoparticules.

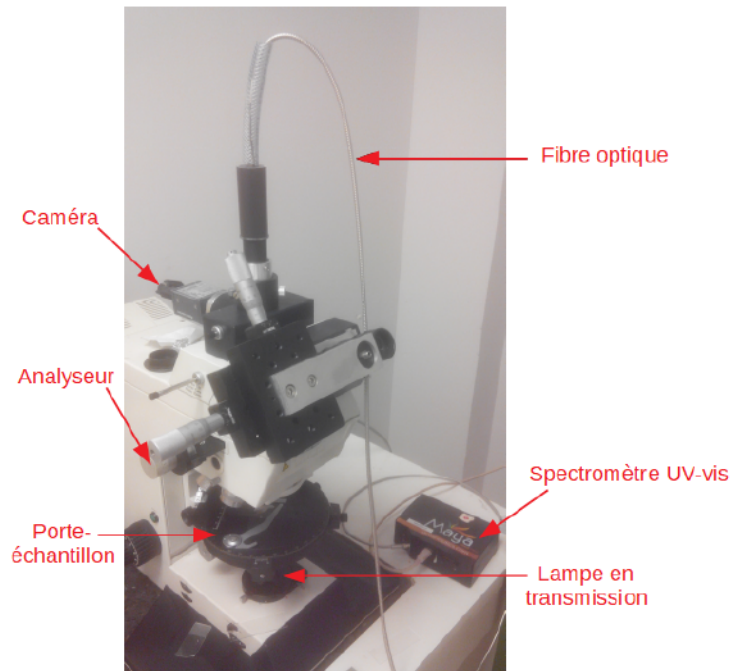


FIGURE 2.6: Montage expérimental de microscopie optique et de microspectrophotométrie

L'avantage de la micro-spectrophotométrie par rapport à la spectrophotométrie classique est qu'elle est couplée à un microscope optique, elle permet donc d'étudier en parallèle par microscopie optique précisément la zone où les mesures d'extinction sont effectuées. De plus, l'utilisation combinée d'un objectif $\times 50$ et d'une fibre optique d'ouverture numérique 0,22 permet de sonder l'échantillon de manière très locale sur une surface d'environ $40 \mu\text{m}^2$. Comme nous l'avons vu précédemment, il est possible avec ce dispositif, de déterminer l'anisotropie de l'auto-assemblage des nanoparticules en modifiant l'orientation de l'analyseur. Nous mesurons typiquement l'absorbance de nos échantillons pour une polarisation parallèle aux stries huileuses puis perpendiculaire en effectuant également une mesure en microscopie optique (en analyseurs parallèles puis croisés) de la zone étudiée.

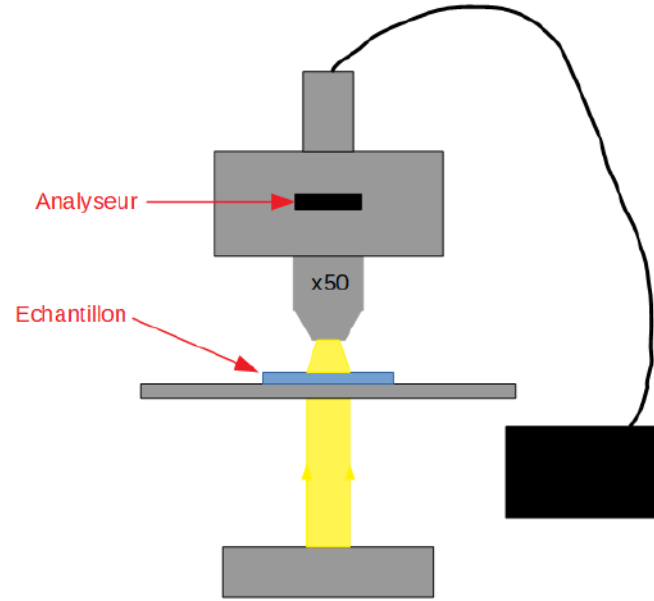


FIGURE 2.7: Schéma du montage expérimental utilisé pour les mesures de microspectrophotométrie

Spectrophotométrie en solution

Une fois que l'on a mesuré l'extinction de nos nanoparticules au sein du cristal liquide nous sommes ainsi capables d'en déduire leur organisation et notamment la distance qui les sépare. Pour cela, la 1ère étape consiste à mesurer le spectre d'absorbance UV-vis des nanoparticules en solution. Comme nos nanoparticules sont suffisamment petites pour négliger la diffusion, nous pouvons exprimer la section efficace d'extinction de nos nanoparticules grâce à l'expression de la polarisabilité d'une nanoparticule sphérique dans l'approximation dipolaire tel que [iii3] :

$$\sigma_{ext} = \frac{8\pi^2 R^3}{\lambda} \frac{\epsilon^{3/2} \epsilon_2(\omega)}{(\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} \quad (2.31)$$

L'ajustement du spectre d'absorbance expérimental des nanoparticules en solution nous permet alors de déterminer les paramètres A et ω_p . Comme nous l'avons vu précédemment, le paramètre A est un paramètre qui permet de tenir compte de la modification du taux de collision des électrons dans une nanoparticule d'or par rapport à l'or massif. Pour l'ajustement du spectre d'absorbance expérimental ce paramètre doit être modifié pour tenir compte des différents effets liés à la taille et à la forme des nanoparticules mais aussi à la cristallinité et la présence de ligands à leur surface [iii9], [iii10]. Ces effets qui conduisent à un amortissement de la LSPR jouent surtout sur la largeur de la bande d'absorbance et sont la raison pour laquelle la valeur de A change pour les différentes nanoparticules utilisées (tableau 2.1). Concernant la position du maximum de la résonance, aucun modèle théorique n'a été déterminé. Nous modifions donc la valeur de ω_p "à la main" afin d'ajuster la position de la LSPR. Comme nous ne changeons les paramètres A et ω_p que dans la partie intrabande de l'extinction, on constate que l'ajustement n'est pas parfait dans l'UV. En revanche, on obtient un accord raisonnable entre 500 et 650 nm (fig 2.8).

Nous sommes alors capable de calculer la valeur de la partie réelle ϵ_1 de la fonction diélectrique des nanoparticules d'or en fonction de la longueur d'onde et grâce aux formules précédentes on peut calculer

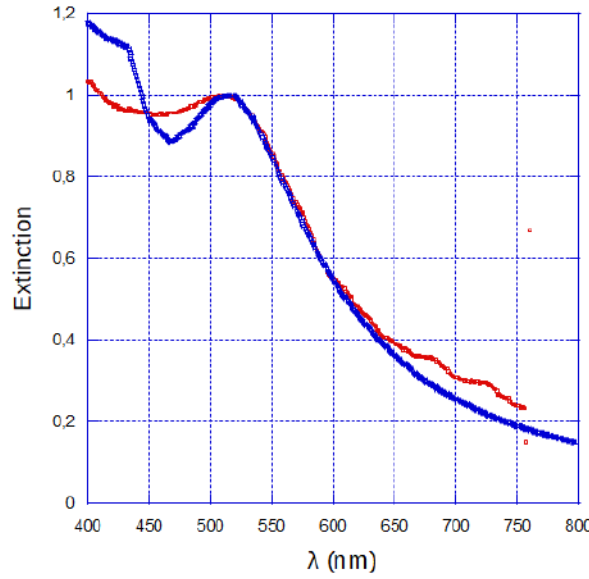


FIGURE 2.8: Spectre d'absorbance expérimental de nanoparticules d'or ($D = 5 \text{ nm}$) dans du toluène (rouge). La courbe bleu correspond au modèle.

la distance bord à bord s entre nanoparticules lorsqu'on peut de façon raisonnable faire l'hypothèse qu'on a une organisation infinie (chaîne infinie ou monocouche infinie) :

$$s = D \left[\left(\sum \frac{\epsilon_1 - \epsilon_m}{4\epsilon_1 + 8\epsilon_m} \right)^{1/3} - 1 \right] \quad (2.32)$$

Selon l'organisation suggérée par les mesures de micro-spectrophotométrie il faut choisir une valeur de Σ de 2,4 pour des chaînes infinies et 2,7 pour des monocouches infinies. Nous avons résumé les différentes nanoparticules utilisées dans cette thèse et leurs caractéristiques dans le tableau suivant :

TABLE 2.1: Liste des nanoparticules d'or utilisées et leurs caractéristiques ainsi que nos collaborateurs qui ont synthétisé et/ou nous ont fourni les nanoparticules. Les tailles ont été obtenues par microscopie électronique en balayage pour les nanoparticules de 7, 8,3 et 9,5 nm. Pour les nanoparticules de 5 et 6 nm la taille a été mesurée par des mesures de SAXS en collaboration avec Doru Constantin (LPS).

	Ligands	A	ω_p
Nanoparticules de $5 \pm 0,3 \text{ nm}$ de diamètre (E. Lhuillier)	dodécane-thiol	1,9	$9,5 \text{ eV}$
Nanoparticules de $6 \pm 0,5 \text{ nm}$ de diamètre (B. Pansu)	dodécane-thiol	1,57	$9,5 \text{ eV}$
Nanoparticules monocristallines de 7 nm de diamètre (N. Goubet)	oleylamine	1,2	$9,2 \text{ eV}$
Nanoparticules AuSA133 de $8,3 \pm 0,6 \text{ nm}$ de diamètre (B. Donnio)	L4	1,4	$9,15 \text{ eV}$
Nanoparticules AuSA134 de $9,5 \pm 0,7 \text{ nm}$ de diamètre (B. Donnio)	L2	1,3	$9,17 \text{ eV}$

2.2 Diffraction des rayons X

2.2.1 Bases de la diffraction des rayons X

Nous avons vu que les cristaux liquides smectiques sont constitués de couches moléculaires équidistantes perpendiculaires au directeur. Ainsi, du fait de sa structure lamellaire, la phase smectique se caractérise par une invariance par rapport aux translations discrètes de vecteur \vec{t} :

$$\vec{t} = la_0\vec{n}_0 \quad (2.33)$$

pour tout l entier, a_0 correspondant à l'épaisseur d'une couche smectique et n_0 désignant le directeur. Par conséquent, la densité électronique va varier de manière périodique dans la direction perpendiculaire aux couches. C'est cette propriété de la phase smectique qui va nous permettre de déterminer l'organisation des couches au sein des stries huileuses par diffraction des rayons X. Cette technique est en effet particulièrement sensible à la périodicité de la densité électronique du matériau analysé. Lorsqu'un matériau est irradié par des rayons X, les électrons vont entrer en oscillation et émettre une onde électromagnétique essentiellement par diffusion élastique (diffusion Thomson). On observe des phénomènes d'interférence destructives ou constructives entre les ondes émises par différents atomes selon la structure et l'orientation du matériau. On peut relier l'orientation de l'échantillon à la distance entre les ondes émises par les différents atomes (fig 2.9) grâce à la loi de Bragg :

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (2.34)$$

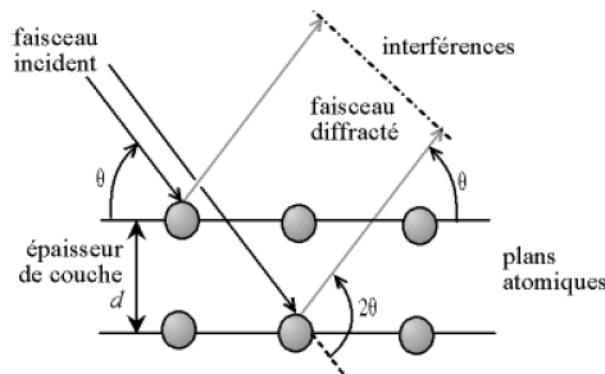


FIGURE 2.9: Schéma illustrant la diffraction de rayons X par une famille de plans atomiques d'un cristal

où 2θ est l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffusé, n est un nombre entier désignant l'ordre de la réflexion, d est la distance entre les plans atomiques et λ correspond à la longueur d'onde des rayons X. On observera des pics de diffraction pour des angles θ liés aux valeurs de d suivant la loi de Bragg. Si on applique cette formule à notre cristal liquide smectique il faudra prendre en compte l'épaisseur a_0 des couches à la place de d et qui a été mesurée à $3,16 \text{ nm}$ [iii11], ainsi que la longueur d'onde des rayons X utilisés ($\lambda = 0,0674 \text{ nm}$). On trouve alors un angle θ de l'ordre de $0,6$ degrés. Par ailleurs, si l'on souhaite limiter au maximum les signaux liés à la diffusion par le substrat il faut également être en réflexion de manière à ce que le faisceau soit en incidence rasante afin de réduire la quantité de matière

irradiée. De plus, dans notre cas, les objets diffusants (couches smectiques et nanoparticules) présentent une taille comparable à la période caractéristique de leur organisation. Cela a généralement pour effet d'entraîner une décroissance rapide du facteur de forme en q . Pour obtenir le maximum d'intensité sur le détecteur il faudra donc minimiser q_z . Nous devons donc nous placer dans une configuration de diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS en anglais). Or, il est connu que lorsque les angles d'incidence et de sortie du faisceau sont proches de l'angle critique de réflexion, les phénomènes de réflexion et de réfraction ne peuvent plus être négligés. C'est pourquoi nous allons nous intéresser à l'optique des rayons X dans le cadre de l'étude des films minces de 8CB.

2.2.2 Montage et expérience

Nos mesures de diffraction des rayons X ont été réalisées au synchrotron SOLEIL sur la ligne SIXS (Surface Interface X-ray Scattering) en collaboration avec Alessandro Coati, Yves Garreau, Andrea Resta et Alina Vlad. L'énergie du faisceau de rayons X est fixée à 18,4 keV, ce qui permet de minimiser l'absorption du verre. Nous limitons la taille du faisceau à $300 \times 300 \mu\text{m}$ grâce à un système de fentes ajustables. Une fois sorti du tube à vide, le faisceau de rayons X atteint l'échantillon que nous plaçons dans un porte-échantillon spécialement conçu au sein de notre équipe par Michel Goldmann et Denis Limagne pour ce montage (fig 2.10).

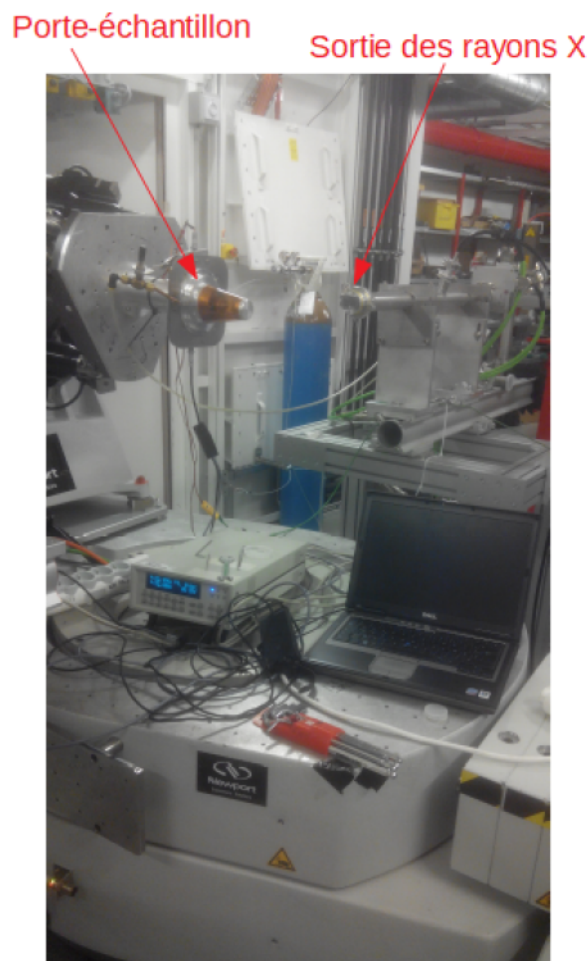


FIGURE 2.10: Montage expérimental

L'échantillon est fixé verticalement à une pièce en cuivre et un cône en kapton connecté à une bouteille d'hélium permet de placer l'échantillon sous atmosphère d'hélium afin de limiter la dégradation du cristal liquide tout en laissant passer les rayons X (fig 2.11).

Echantillon de cristal liquide déposé sur
une lame de verre

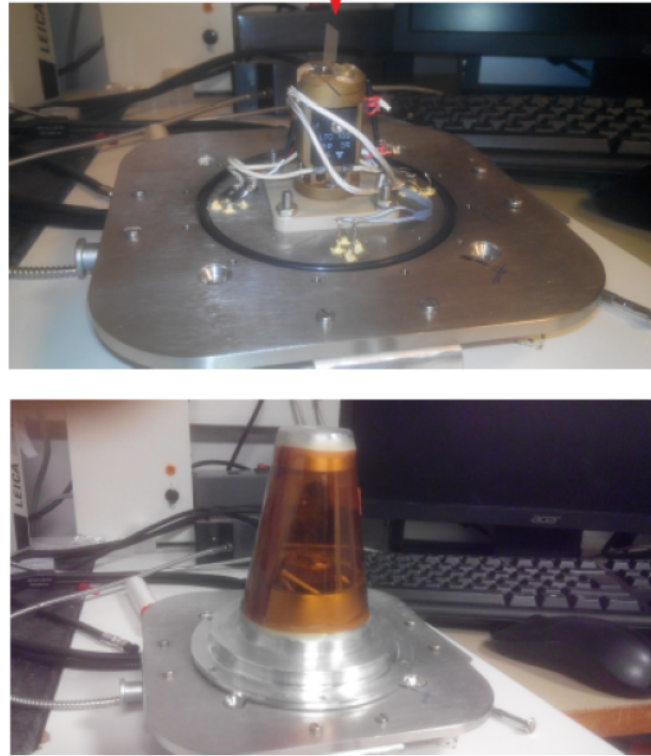


FIGURE 2.11: Photos du porte-échantillon utilisé pour nos mesures de diffraction de rayons X au synchrotron. L'échantillon est couvert par un cône en Kapton permettant de maintenir l'échantillon dans une atmosphère d'hélium pendant les mesures

Le porte-échantillon utilisé est connecté à un hexapode permettant de contrôler la position et l'orientation de l'échantillon par rapport au faisceau de rayons X. Nous avons ainsi pu étudier nos échantillons de cristal liquide dans deux configurations différentes (fig 2.12). La première configuration correspond à une configuration en réflexion de type GISAXS (fig 1.4.a) avec le faisceau orienté parallèlement aux stries huileuses, ce qui permet de sonder les couches smectiques tournantes (α allant de 15 à 80 degrés). Dans cette configuration, l'échantillon est mesuré sur une bande de $300\mu\text{m}$ de largeur et traversant tout l'échantillon. La seconde configuration correspond à une configuration en transmission de type TSAXS (fig 1.4.b) où seule une surface de $300\mu\text{m}^2$ est mesurée. Le faisceau est d'abord perpendiculaire à l'échantillon puis nous faisons tourner l'échantillon autour de l'axe z afin de sonder les couches smectiques situées au voisinage du substrat (α allant de 0 à 15 degrés).

Enfin, un détecteur bidimensionnel de type Eiger placée à une distance de 1530mm de l'échantillon récupère le signal diffusé par le cristal liquide et les nanoparticules (fig 2.13). L'utilisation de ce type de détecteur nous a permis d'avoir accès à une résolution plus importante que celle qui était obtenue par Delphine Coursault qui utilisait un détecteur de type XPAD.

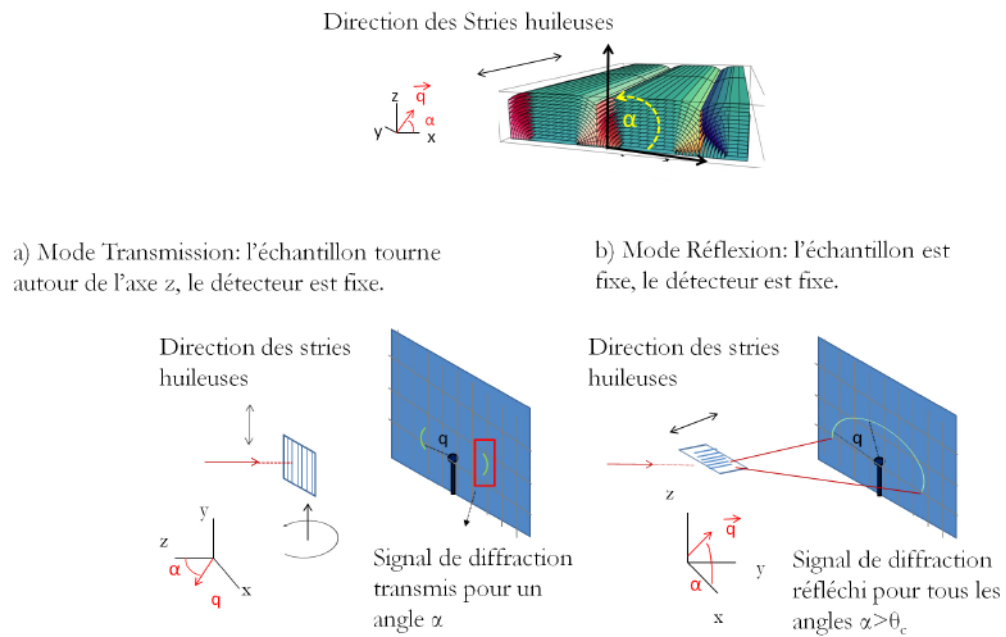


FIGURE 2.12: Configurations de diffraction: a) Configuration TSAXS. b) Configuration GISAXS

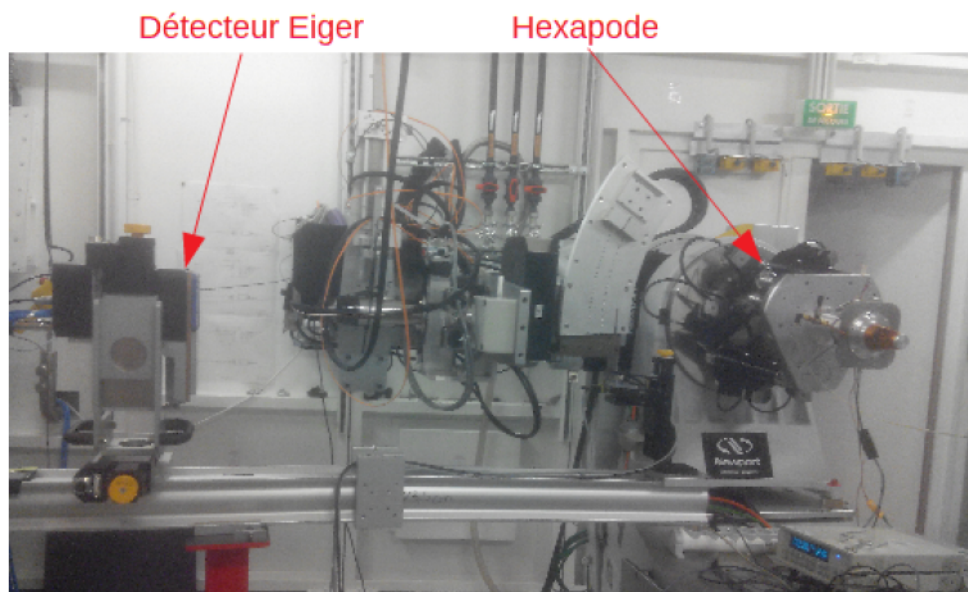


FIGURE 2.13: Montage expérimental

2.2.3 Optique des rayons X

Bien que la gamme de longueur d'onde des rayons X ne soit pas clairement définie, celle-ci est généralement comprise entre 0,05 et 0,25nm dans le cas des applications en cristallographie. Les rayons X se distinguent de la lumière visible par le fait que l'indice optique de la matière est inférieur à 1 d'après la formule :

$$n = 1 - \delta + i\beta \quad (2.35)$$

où β correspond à un terme d'absorption et $\delta = \frac{r_e \lambda^2 \rho_e}{2\pi} > 0$, avec r_e désignant le rayon classique de l'électron et ρ_e la densité électronique du matériau.

Du point de vue de l'optique géométrique, nos échantillons présentent deux dioptries plans, l'un entre l'air et le cristal liquide, l'autre entre le cristal liquide et le support de verre. En négligeant le terme d'absorption β on peut calculer l'indice optique du 8CB sachant que $r_e = 2,82 \times 10^{-15}m$ et $\rho_e = 4,2 \times 10^{29}m^{-3}$. On obtient alors $\delta = 8,57 \times 10^{-7}$. De même, les lames de verre borosilicaté ayant une densité de $2,23g/cm^3$, on en déduit une densité électronique $\rho_e = 6,41 \times 10^{29}m^{-3}$ et $\delta_{verre} = 1,3 \times 10^{-6}$. Les faibles valeurs de δ indiquent que les rayons X sont donc à priori peu sujet à la réfraction par la couche de 8CB. Néanmoins la réflexion ne doit pas être négligée dans une configuration de type GISAXS. Nous devons donc définir les lois géométriques de la réfraction et réflexion par un dioptre.

En partant du principe que le vecteur d'onde d'une onde le long de l'interface entre deux milieux diélectriques (fig 2.14) est continu, on a à l'interface :

$$\vec{k}_{i\parallel} = \vec{k}_{r\parallel} = \vec{k}_{t\parallel} \quad (2.36)$$

où $\vec{k}_{i\parallel}$, $\vec{k}_{r\parallel}$ et $\vec{k}_{t\parallel}$ désignent la projection du vecteur d'onde des ondes incidentes, réfléchies et transmises sur l'interface entre les deux milieux diélectriques.

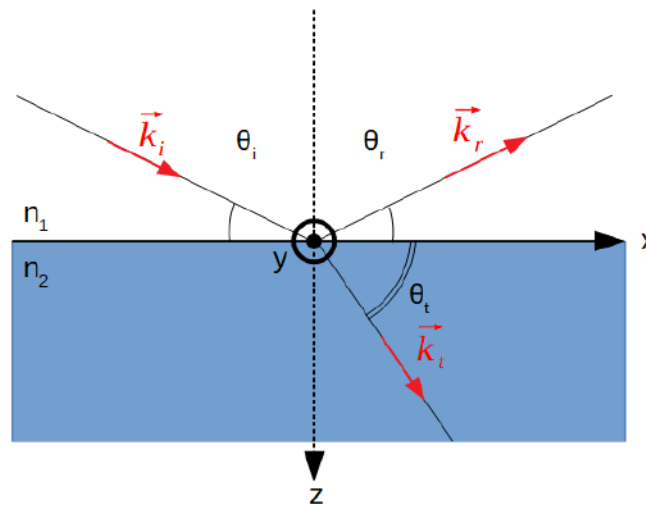


FIGURE 2.14: Réflexion et réfraction d'une onde à l'interface entre deux milieux diélectriques d'indice n_1 et n_2

On en déduit les lois de Snell-Descartes pour la réflexion:

$$|\vec{k}_r| = |\vec{k}_i| \quad (2.37)$$

d'où

$$\theta_r = \theta_i \quad (2.38)$$

et par définition de l'indice optique, la réfraction se caractérise par:

$$\frac{k_i}{n_1} = \frac{k_t}{n_2} \quad (2.39)$$

d'où

$$n_1 \cos \theta_i = n_2 \cos \theta_t \quad (2.40)$$

On peut définir à partir de ces lois un angle critique θ_{ic} pour lequel la réflexion sera totale. Dans le cas d'une interface entre l'air et le 8CB on a :

$$\cos \theta_{ic} = \frac{n_2}{n_1} = n_2 = 1 - \delta \quad (2.41)$$

d'où

$$\theta_{ic} \sim \sqrt{2\delta} \quad (2.42)$$

On trouve alors $\theta_{ic} = 0,075^\circ$ pour le dioptre air/8CB et $\theta_{ic} = 0,092^\circ$ pour l'ensemble des deux dioptres (air/8CB puis 8CB/verre). Bien que l'on souhaite avoir une incidence la plus rasante possible pour optimiser l'intensité mesurée, il faut donc que l'angle d'incidence soit supérieur à l'angle critique de réflexion totale du dioptre air/8CB afin que les rayons X puissent pénétrer dans le cristal liquide.

La continuité du champ électromagnétique à l'interface entre deux milieux diélectriques permet également de déterminer l'amplitude transmise $A_t = TA_i$ (avec A_i correspondant à l'amplitude incidente) et réfléchie $A_r = RA_i$ grâce aux formules de Fresnel :

$$T = \frac{A_t}{A_i} = \frac{2k_{i\perp}}{k_{i\perp} + k_{t\perp}} = \frac{2n_1 \sin \theta_i}{n_1 \sin \theta_i + n_2 \sin \theta_t} \quad (2.43)$$

$$R = \frac{A_r}{A_i} = \frac{k_{i\perp} - k_{t\perp}}{k_{i\perp} + k_{t\perp}} = \frac{n_1 \sin \theta_i - n_2 \sin \theta_t}{n_1 \sin \theta_i + n_2 \sin \theta_t} \quad (2.44)$$

où $k_{i\perp}$ et $k_{t\perp}$ représentent la projection du vecteur d'onde sur l'axe z pour les ondes incidentes et transmises. Cependant, si l'on veut vraiment comprendre les figures de diffraction obtenues, il est nécessaire de tenir compte du fait que notre système consiste en deux dioptries (air/8CB et 8CB/verre). Ainsi, en plus de la réflexion des rayons X incidents à l'interface entre l'air et le 8CB, il est important d'étudier le comportement des rayons X sortants par le dioptre 8CB/air. En effet, la formule 2.40 indique qu'il ne peut y avoir de rayons X sortant dans l'air avec un angle inférieur à l'angle critique de ce dioptre. Cela crée une surintensité du signal diffusé à l'angle critique appelé effet Yoneda (fig 2.15). Nous verrons dans le chapitre suivant que cela rend difficile l'interprétation de l'intensité diffusée aux faibles angles de sortie.

Les phénomènes d'absorption par le substrat sont aussi importants en incidence rasante. En effet, lorsque les rayons X pénètrent dans un matériau, les photons vont pouvoir être diffusés par les atomes mais peuvent aussi être absorbés et exciter les électrons des atomes, c'est l'effet photoélectrique. L'atome excité reviendra à l'état fondamental par émission d'électrons Auger ou par fluorescence. L'absorption décroît lorsque la longueur d'onde diminue, c'est pourquoi, si on veut travailler en transmission (configuration TSAXS) et en réflexion (configuration GISAXS), nous avons besoin du rayonnement synchrotron afin d'avoir accès à des rayons X de haute énergie (à 18,4 keV pour nos expériences). Par ailleurs, nous utilisons des lames de verre fines de $130\mu\text{m}$ d'épaisseur pour minimiser l'absorption des rayons X. En configuration TSAXS où le faisceau est orienté perpendiculairement à la lame de verre, on peut facilement calculer l'absorbance de cette lame selon la formule :

$$I = I_0 \exp(-kx) \quad (2.45)$$

où $k = 0,56\text{mm}^{-1} \sim \frac{1}{1,8}\text{mm}^{-1}$ décrit le coefficient linéaire d'absorption du matériau et x l'épaisseur. Pour une épaisseur de $0,130\text{mm}$, l'épaisseur de nos lames, on trouve que 7% de l'intensité lumineuse est absorbée par le verre en géométrie de transmission, ce qui est relativement faible.

En revanche, lorsque l'on est en incidence rasante, la longueur que parcourt la lumière dans la lame de verre est plus importante. Cependant, tous les rayons qui sont à moins de $1,8\text{mm}$ du bord de la lame sont atténués de moins de $\frac{1}{e} = 37\%$. Par conséquent, puisque la taille maximale de nos lames est de 18 mm, une estimation grossière de la transmission est de quelques %. Nous avons effectivement observé la présence d'un signal transmis sur toutes nos images (fig 2.15). Cette transmission due à des effets de bord a été étudié par Ocko et al. [iii12] et est particulièrement complexe à calculer car les calculs d'optique géométrique exposés précédemment ne s'appliquent pas puisqu'ils supposent des dioptries de longueur infinie.

Si l'on calcule les coefficients de réflexion et de transmission dans une lame de verre grâce aux formules précédentes, on obtient les courbes de la figure 2.16. L'évolution des coefficients de réflexion et de transmission en fonction de l'angle d'incidence montre que la réflexion domine aux faibles angles pour $\alpha < 3\alpha_c$ avec une diminution rapide au-dessus de α_c .

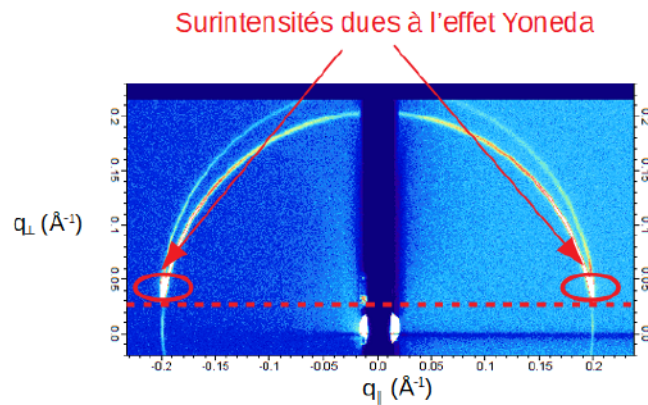


FIGURE 2.15: Figure de diffraction d'un échantillon de stries huileuses en configuration GISAXS. Les pointillés rouge désignent l'horizon de l'échantillon. Le signal observé au dessus des pointillés correspond ainsi au signal réfléchi et celui du dessous au signal transmis

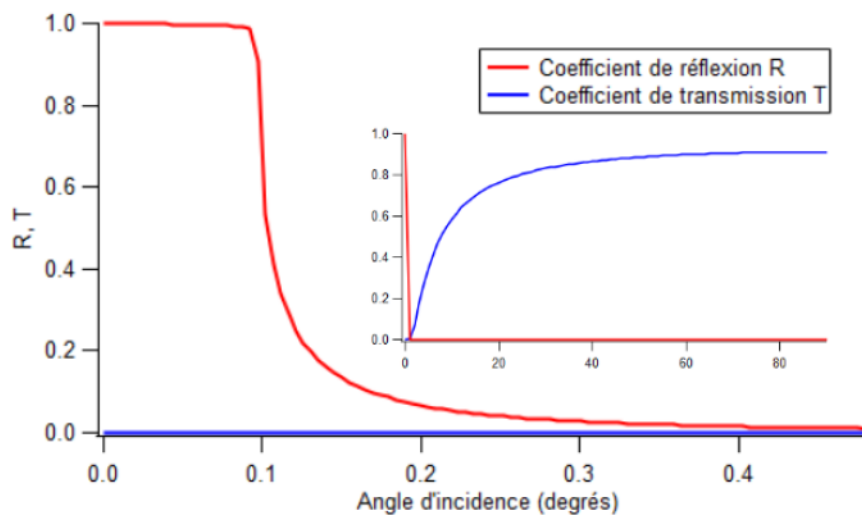


FIGURE 2.16: Evolution des coefficients de réflexion R et de transmission T en fonction de l'angle d'incidence du faisceau de rayons X sur une lame de verre de $130\mu\text{m}$ d'épaisseur. La courbe en insert correspond à la même évolution mais sur des angles d'incidence plus grands

2.2.4 Principe du synchrotron

Un accélérateur de particules de type synchrotron était initialement constitué d'aimants de courbure permettant de dévier les particules de leur trajectoire et de cavités accélératrices permettant de maintenir l'énergie des particules dans l'anneau. Lorsque des électrons sont déviés dans les aimants de courbure, l'accélération subie va entraîner l'émission d'une onde électromagnétique. Le synchrotron SOLEIL où nous avons mené nos expériences, est un synchrotron de troisième génération. Dans ce type de synchrotron, le rayonnement est plutôt créé dans les éléments d'insertion et non dans les éléments de courbure (synchrotron de seconde génération). Ces éléments d'insertion peuvent contenir des "Wiggler" consistant en une assemblée périodique d'aimants permettant de faire suivre une trajectoire sinusoïdale aux électrons (fig 2.17). A chaque changement de direction des électrons une onde électromagnétique est émise et ce sont ces multiples changements de direction qui expliquent que l'intensité du rayonnement synchrotron est plus importante dans les éléments d'insertion que dans les éléments de courbure. Il est possible de diminuer

l'amplitude des oscillations des électrons dans des onduleurs, ce qui donne lieu à des interférences conduisant à une distribution énergétique plus étroite et à une intensité de 3 à 4 ordres de grandeur plus grande que pour les "Wiggler".

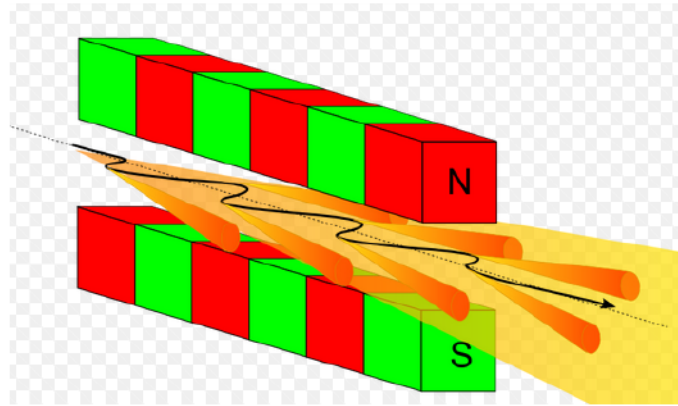


FIGURE 2.17: Schéma illustrant le principe des éléments d'insertion dans un synchrotron de 3ème génération

Du fait de la relativité des électrons, les photons émis seront concentrés dans une nappe très étroite tangente à la trajectoire des électrons (fig 2.18) [iii13]. On obtient ainsi une faible divergence d'émission dans le plan vertical (de l'ordre de 0,1 à 1 mrad), ce qui donne une brillance particulièrement importante au rayonnement synchrotron. Les électrons relativistes sont aussi caractérisés par un rayonnement dont la distribution en énergie s'étend de manière continue de l'infrarouge lointain jusqu'aux rayons X. Ce sont à la fois la forte brillance, les hautes énergies et la très bonne définition angulaire du rayonnement synchrotron qui sont primordiales pour l'étude de la structure de nos films minces de 8CB.

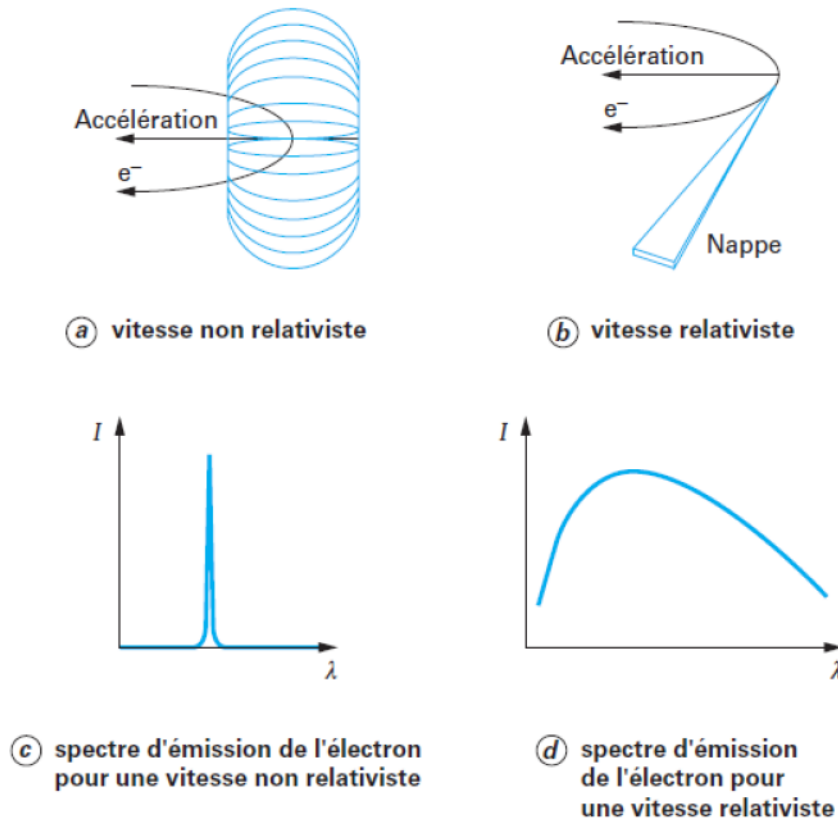


FIGURE 2.18: Schéma illustrant les différences entre l'émission d'un électron relativiste et non relativiste accéléré en orbite circulaire [iii13]

2.2.5 Diffraction des rayons X dans l'approximation de Born

La méthode la plus simple pour traiter le problème de la diffusion des rayons X correspond à l'approximation de Born. Il s'agit d'une théorie cinématique de la diffraction consistant à ignorer les effets de réfraction et de réflexion aux interfaces et à uniquement tenir compte de la diffusion des objets analysés. Afin de calculer l'intensité diffusée par une distribution de charges il faut d'abord s'intéresser à l'interaction d'une onde électromagnétique avec un électron. Nous avons vu qu'une onde électromagnétique $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\omega t - k_i x)}$ était capable de faire osciller un électron à la fréquence ω . En réalité, la diffusion élastique est toujours accompagnée par la diffusion Compton (inélastique) mais celle-ci est incohérente et varie linéairement avec le nombre d'atomes tandis que la diffusion élastique est cohérente et varie selon le carré du nombre d'atomes. Par conséquent, pour un nombre important d'atomes la diffusion Compton est négligeable.

Lorsqu'il est soumis à un champ électrique \vec{E} , un électron isolé va se comporter comme un dipôle oscillant émettant un champ qui s'exprime selon la formule de Thomson :

$$\vec{E}_e = \frac{e^2}{mc^2} \frac{\sin \theta}{r} e^{i(\omega t - \vec{k}_D \cdot \vec{r})} \vec{E}_0 \quad (2.46)$$

Si on s'intéresse maintenant à une distribution de charges de densité ρ , on peut alors exprimer le champ émis par un volume infinitésimal dE_d de masse m repéré par un vecteur r en un point M quelconque situé à une distance R de l'origine (fig 2.19):

$$dE_D = \frac{e^2 \rho(\vec{r}') dv \sin \theta}{mc^2 R'} e^{i(\omega t - \vec{k}_D(\vec{r}') \cdot \vec{R}')} E_0 e^{i(-\vec{k}_i \cdot \vec{r}')} \quad (2.47)$$

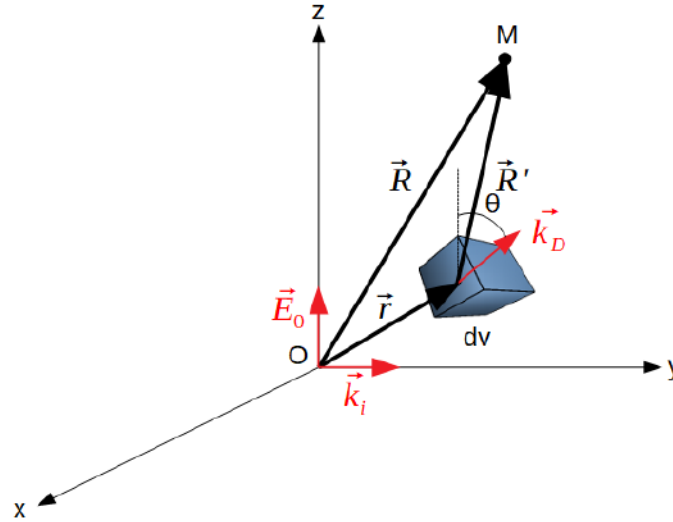


FIGURE 2.19: Schéma illustrant la diffusion par un volume infinitésimal dv : le champ dE_D est calculé en un point M quelconque

La distance séparant le point où le champ est calculé et le volume dv correspond à R' . Etant donné que $\vec{R}' = \vec{R} - \vec{r}'$ avec $r \ll R$ et R' , on obtient :

$$dE_D = \frac{e^2 \rho(\vec{r}') dv \sin \theta}{mc^2 R'} e^{i(\omega t - \vec{k}_D(\vec{r}') \cdot (\vec{R} - \vec{r}'))} E_0 e^{i(-\vec{k}_i \cdot \vec{r}')} \quad (2.48)$$

$$dE_D = \frac{e^2 E_0 \sin \theta}{mc^2 R} e^{i(\omega t - \vec{k}_D \cdot \vec{R})} \rho(\vec{r}') e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r}')} dv \quad (2.49)$$

$\vec{q} = \vec{k}_D - \vec{k}_i$ correspond au vecteur de transfert. On peut finalement exprimer l'amplitude de l'onde diffusée par l'ensemble de charges $\rho(\vec{r}')$ selon :

$$E_D = \int dE_D = \underbrace{\int \rho(\vec{r}') e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r}')} dv}_{TF(\rho)} \underbrace{\frac{e^2 E_0 \sin \theta}{mc^2 R} e^{i(\omega t - \vec{k}_D \cdot \vec{R})}}_{E_e} \quad (2.50)$$

Le premier terme correspond à la transformée de Fourier de la densité de charge $\rho(r)$ et est appelé le facteur de structure. Le second terme décrit le champ diffusé par un électron isolé d'après la formule 2.46. L'intensité diffusée s'exprime selon :

$$I_D = E_D \cdot E_D^* = |TF(\rho(\vec{r}))|^2 \cdot |E_e|^2 \quad (2.51)$$

On trouve alors que l'intensité diffusée par une distribution de charges est proportionnelle au carré de la transformée de Fourier de la densité de charge. Lorsque la densité de charge présente une périodicité comme c'est le cas dans un cristal, on peut exprimer la densité de charge dans le cas d'un atome par maille, comme:

$$\rho(\vec{r}) = Z \sum_{u,v,w} \delta(\vec{r} - (u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c})) \quad (2.52)$$

où \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} correspondent aux vecteurs de base dans l'espace direct, δ désigne la fonction delta de Dirac et Z est le numéro atomique en faisant l'approximation usuelle que tous les électrons sont de coeur et donc concentrés près du noyau.

Pour un cristal avec plusieurs atomes par maille cette expression devient:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{u,v,w} \sum_j Z_j \delta(\vec{r} - (u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}) - (x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c})) \quad (2.53)$$

La transformée de Fourier de la densité de charge $\rho(\vec{r})$ s'exprime alors comme:

$$TF(\rho(\vec{r})) = \sum_{u,v,w} \sum_j Z_j e^{i\vec{q}(u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}) + i\vec{q}(x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c})} \quad (2.54)$$

$$TF(\rho(\vec{r})) = \sum_{u,v,w} \sum_j e^{i\vec{q}(u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c})} Z_j e^{i\vec{q}(x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c})} \quad (2.55)$$

$$TF(\rho(\vec{r})) = \underbrace{\sum_{u,v,w} e^{i\vec{q}(u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c})}}_A \underbrace{\sum_j Z_j e^{i\vec{q}(x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c})}}_B \quad (2.56)$$

Le terme B caractérise la structure du cristal tandis que le terme A appelé facteur de forme, peut s'exprimer plus simplement si l'on considère que le cristal a une taille finie (U , V et W dans les directions de \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} respectivement) et qu'il a la même forme que la maille cristalline:

$$A = \sum_{u=0}^U e^{i\vec{q}u\vec{a}} \sum_{v=0}^V e^{i\vec{q}v\vec{b}} \sum_{w=0}^W e^{i\vec{q}w\vec{c}} \quad (2.57)$$

Dans la direction de \vec{a} , on a:

$$\sum^U e^{i\vec{q}\cdot u\vec{a}} = \frac{1 - e^{iU\vec{q}\cdot\vec{a}}}{1 - e^{i\vec{q}\cdot\vec{a}}} = \frac{\sin \frac{U}{2} \vec{q}\cdot\vec{a}}{\sin \frac{\vec{q}\cdot\vec{a}}{2}} e^{i(\frac{U-1}{2} \vec{q}\cdot\vec{a})} \quad (2.58)$$

Cette fonction présente des pôles pour la condition :

$$q_a = \frac{2h\pi}{a} = ha^* \quad (2.59)$$

où \vec{a}^* , \vec{b}^* , et \vec{c}^* désignent les vecteurs de base du réseau réciproque. Le cristal étant tridimensionnel, on a aussi les conditions: $q_b = \frac{2k\pi}{b} = kb^*$ et $q_c = \frac{2l\pi}{c} = lc^*$. Ainsi, cela montre que la diffraction par un cristal tridimensionnel se caractérise par des points situés au niveau des noeuds du réseau réciproque, c'est la forme vectorielle de la loi de Bragg. L'intensité diffractée s'écrit donc:

$$I = \left(\frac{\sin \frac{U}{2} \vec{q}\cdot\vec{a}}{\sin \frac{\vec{q}\cdot\vec{a}}{2}} \right)^2 * \left(\frac{\sin \frac{V}{2} \vec{q}\cdot\vec{b}}{\sin \frac{\vec{q}\cdot\vec{b}}{2}} \right)^2 * \left(\frac{\sin \frac{W}{2} \vec{q}\cdot\vec{c}}{\sin \frac{\vec{q}\cdot\vec{c}}{2}} \right)^2 \quad (2.60)$$

Chacun des termes a une intensité proportionnelle à U^2 , V^2 et W^2 , une largeur proportionnelle à $1/U$, $1/V$ et $1/W$ et donc une intensité intégrée proportionnelle à U , V et W . L'intensité intégrée totale est donc proportionnelle à $U * V * W$. Il s'agit du nombre total d'éléments diffuseurs dans le cristal.

Dans le cas d'un cristal bidimensionnel, la condition de diffraction ne s'applique plus dans une direction de l'espace réciproque, c'est pourquoi des tiges sont obtenues à la place des points pour un cristal 3D. Le résultat précédent sur l'intensité intégrée est conservé, elle est encore proportionnelle au nombre d'éléments diffuseurs.

Nos films de cristal liquide smectique consistent en un empilement de couches moléculaires qui tournent par rapport à l'axe des hémicylindres. Pour comprendre la diffraction que ce genre de matériau entraîne, nous pouvons d'abord nous intéresser à la diffraction par une famille de plans séparés par une distance d et présentant un ordre cristallin au sein de chaque plan. Ce genre de structure peut être assimilée à un cristal 3D et donnera donc lieu à des spots de diffraction. Lorsque le faisceau de rayons X est en incidence rasante par rapport aux plans, on observera notamment une série de pics de diffraction associés à l'empilement des plans à $q = \frac{2\pi}{d}$ en plus des autres pics de diffraction associés à l'ordre cristallin des plans (fig 2.20).

Dans les couches smectiques, les molécules ne présentent pas d'ordre cristallin. Par conséquent, dans la formule 2.60, deux des termes seront remplacés par des pics δ à l'origine et c'est pourquoi seuls les pics associés à l'empilement des plans et situés à $q_{\parallel} = \frac{2\pi}{d}$ seront observés (fig 2.21). Cela explique aussi le fait que l'intensité des rayons X diffractés par le cristal liquide est proportionnelle au nombre de couches smectiques correspondant au nombre U dans la formule. Nous avons vu que les stries huileuses consistaient en des couches smectiques empilées qui tournent autour de l'axe des hémicylindres. On peut donc les assimiler à des plans sans ordre cristallins dont l'orientation évolue. Lorsque le faisceau de rayons X est en incidence rasante et orienté parallèlement à l'axe des hémicylindres, on s'attend donc à observer un demi-cercle associé aux différentes orientations des couches smectiques (fig 2.22).

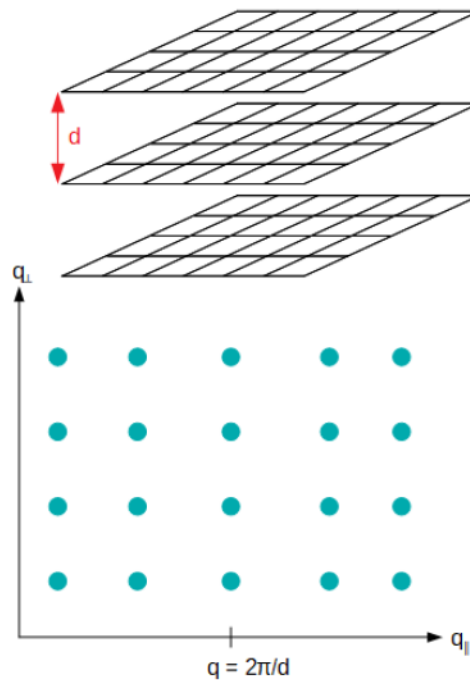


FIGURE 2.20: Schéma illustrant la diffraction sur le détecteur par un empilement ordonné de plans cristallins

Ces cercles étant situés dans un plan perpendiculaire au faisceau, l'intersection avec la sphère d'Ewald (sphère centrée sur l'échantillon et de rayon $\frac{1}{\lambda}$) ne devrait pas permettre d'observer un signal de diffraction. Cependant, pour les hautes énergies que nous utilisons (18,4 keV), le rayon de la sphère d'Ewald est très grand devant q et la sphère d'Ewald peut ainsi être considérée comme plate, c'est pourquoi nous observons bien un cercle en configuration GISAXS (fig 2.23) qui est l'équivalent du premier cercle de la figure 2.22.

En configuration TSAXS, le faisceau est orienté perpendiculairement à l'échantillon avec l'axe des stries parallèle à q_{\perp} . Dans ce cas, seules les couches situées à la base des hémicylindres et perpendiculaires au substrat sont mesurées, cela correspond donc à la situation d'une famille de plans sans ordre cristallin (fig 2.21). Les figures de diffraction obtenues en configuration TSAXS sur un échantillon de stries huileuses montrent effectivement la présence de deux pics de diffraction situés à $q = \pm \frac{2\pi}{d}$ (fig 2.24). On remarquera que le fait de n'observer que deux spots symétriques en configuration TSAXS qui par ailleurs n'évoluent pas en position quand on fait tourner l'échantillon autour de la direction des stries démontre bien une organisation des couches en hémicylindres.

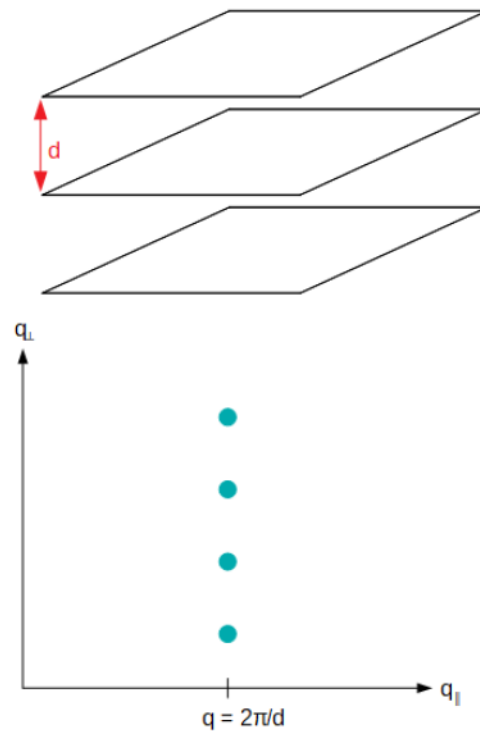


FIGURE 2.21: Schéma illustrant la diffraction sur le détecteur par un empilement ordonné de plans non cristallins

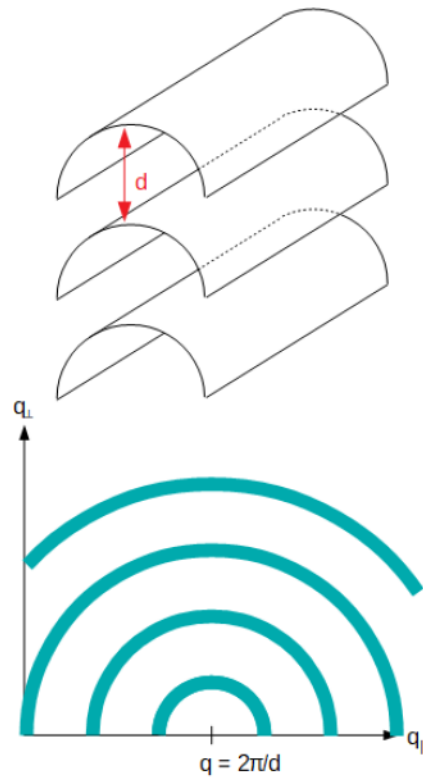


FIGURE 2.22: Schéma illustrant la diffraction sur le détecteur par un empilement ordonné de plans non cristallins tournants

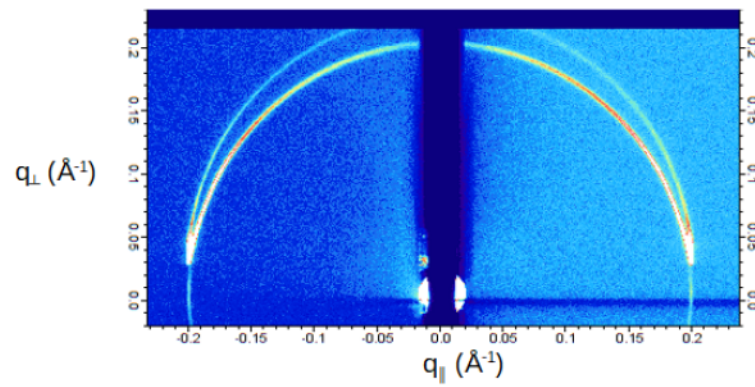


FIGURE 2.23: Figure de diffraction obtenue par mesure d'un échantillon de stries huileuses en configuration GISAXS

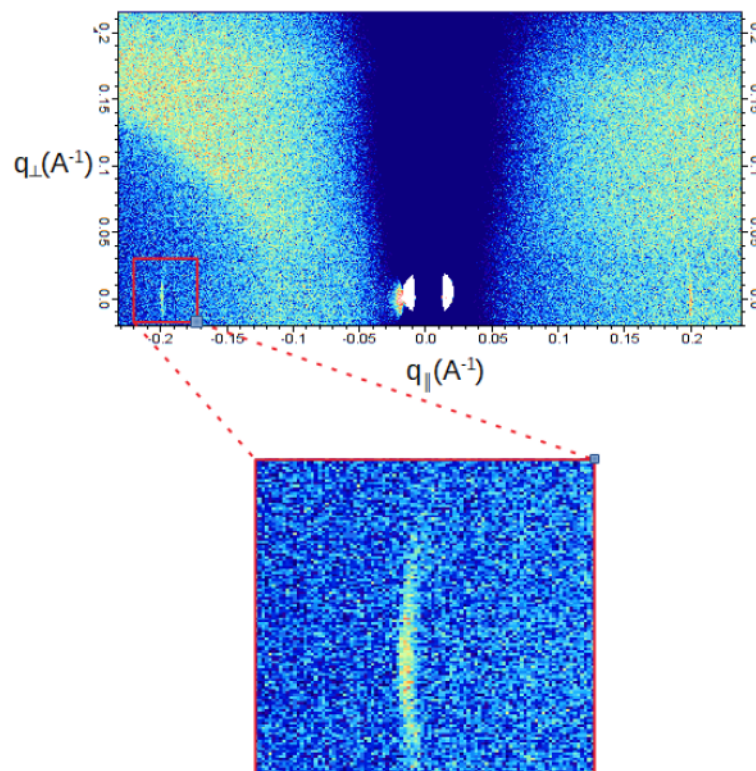


FIGURE 2.24: Figure de diffraction obtenue par mesure d'un échantillon de stries huileuses en configuration TSAXS

2.2.6 Approximation de Born modifiée

Nous nous sommes rendus compte qu'en incidence rasante, l'approximation de Born n'est pas suffisante pour interpréter les figures de diffraction obtenues et qu'il est nécessaire de tenir compte de l'optique des rayons X. En configuration GISAXS, en plus du demi-cercle, nous avons constaté l'apparition de 2 types "d'anomalies" sur nos images (fig 2.25) :

- Lorsque l'angle d'incidence était suffisamment faible, un second cercle se formait au dessus du cercle habituel.
- De plus, une surintensité caractéristique de l'effet Yoneda a été observée aux faibles angles.

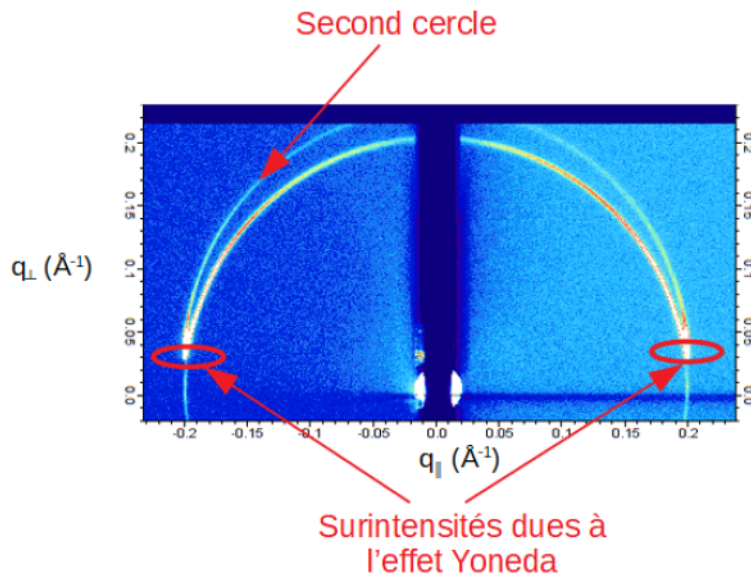


FIGURE 2.25: Figure de diffraction obtenue par mesure d'un échantillon de stries huileuses en configuration GISAXS

Tout cela nous a conduit à prendre en considération les différents phénomènes de réflexion et de réfraction décrits dans l'approximation de Born modifiée ou Distorted Wave Born Approximation (DWBA).

Ce travail a déjà été réalisé par d'autres groupes dont Lazzari et al. qui ont étudié la diffraction par un ensemble d'objets diffusants déposés sur un substrat à l'air libre, l'interface air/substrat ne constituant qu'un seul dioptre [iii14]. L'intensité diffusée s'exprime en fonction du facteur de structure $S(q)$ qui contient l'information sur l'organisation des particules et le facteur de forme $F(q)$ qui décrit la forme des particules comme : $I(q) = F(q)S(q)$. Dans le cadre de l'approximation de Born modifiée, les phénomènes de réflexion conduiront à une modification du facteur de forme selon 4 cas de figures (fig 2.26).

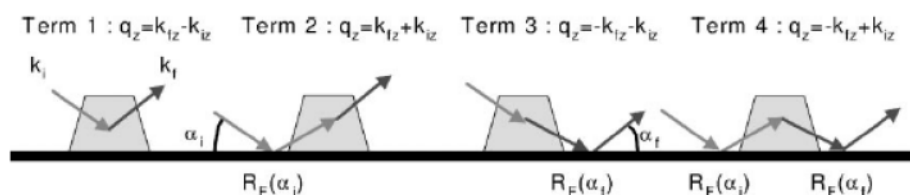


FIGURE 2.26: Illustration des 4 cas de figures pris en compte dans la DWBA. Le premier cas correspond à l'approximation de Born [iii14]

Le premier terme correspond à l'approximation de Born, le second terme décrit la réflexion du faisceau suivie de la diffusion par une particule, le troisième terme décrit la diffusion du faisceau par une particule suivie de la réflexion sur le substrat et la dernier terme décrit la réflexion puis la diffusion et une deuxième réflexion du faisceau sur le substrat. Le facteur de forme original est conservé mais on rajoute des termes supplémentaires liés aux 3 nouveaux cas de figure [iii14]. Ces termes sont pondérés par les coefficients de Fresnel de réflexion pour les faisceaux incidents $R_F(\alpha_i)$ et pour les faisceaux diffusés $R_F(\alpha_f)$ selon :

$$\Im(q_{\parallel}, k_i^z, k_f^z) = F(q_{\parallel}, k_f^z - k_i^z) + R_F(\alpha_i)F(q_{\parallel}, k_f^z + k_i^z) + R_F(\alpha_f)F(q_{\parallel}, -k_f^z - k_i^z) + R_F(\alpha_i)R_F(\alpha_f)F(q_{\parallel}, -k_f^z + k_i^z) \quad (2.61)$$

Dans notre cas, la situation est d'une part plus complexe parce que le système comporte deux dioptries correspondants à l'interface air/cristal liquide et à l'interface cristal liquide/substrat (verre) mais elle est d'autre part plus simple car la diffusion traitée par les auteurs précédents est remplacée par de la diffraction soit par les couches smectiques soit par les arrangements réguliers de nanoparticules. On peut ainsi bien séparer les principaux termes de l'approximation DWBA et expliquer les principaux détails de nos figures de diffraction.

- Les surintensités que l'on constate aux faibles angles d'élévation sont liées à la sortie du faisceau diffracté à l'interface air/cristal liquide et à l'effet Yoneda comme expliqué dans la partie 2.2.3 [iii15]. Tous les faisceaux sortant par le dioptre cristal liquide/air sous un angle faible sont sujets à l'effet Yoneda.

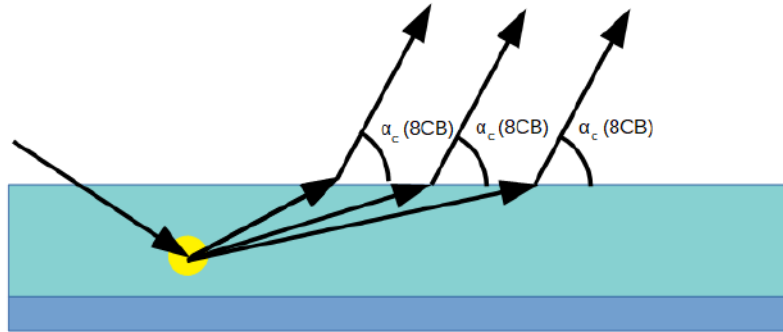


FIGURE 2.27: Schéma illustrant l'effet Yoneda lors de la sortie des rayons X du film de cristal liquide

- Le premier cercle correspond au premier terme de l'équation 2.61.
- On peut montrer que le lieu de la diffraction lié au deuxième terme est le même que celui lié au troisième terme. La formation du second cercle est due à deux événements différents. La partie du second cercle se situant aux faibles angles s'explique par la réflexion sur le verre du faisceau diffracté par les couches smectiques lorsque l'angle d'incidence α sur le substrat est inférieur à l'angle critique caractéristique du verre (fig 2.28), troisième terme de l'équation 2.61. Le fait que ce signal ne soit observé qu'aux faibles angles s'explique par la rapide diminution du coefficient de réflexion lorsque $\alpha > \alpha_c$.

Le second cercle complet n'est observé que lorsque l'angle du faisceau incident sur le verre est inférieur à l'angle critique, ce qui entraîne une réflexion totale sur le verre suivie d'une diffraction par

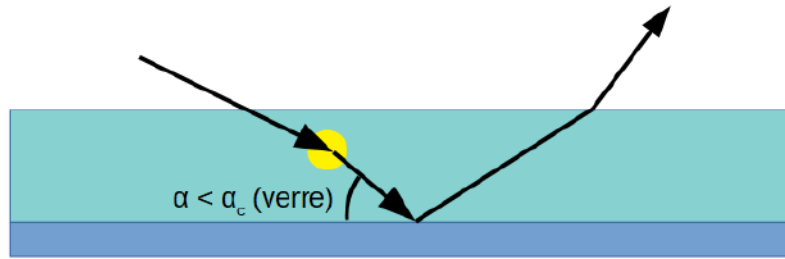


FIGURE 2.28: Schéma illustrant l'événement responsable de l'observation du début du second cercle aux faibles angles

les couches smectiques (fig 2.29), deuxième terme de l'équation 2.61. Comme l'angle critique sur le verre ($0,092^\circ$) est supérieur à l'angle critique sur le 8CB ($0,075^\circ$), il y a bien une plage d'angle d'incidence où le faisceau pénètre le 8CB mais à une orientation critique pour le verre induisant l'apparition du second cercle. Par ailleurs, étant donné que la réflexion des faisceaux de rayons X sur le verre ne dépend pas des objets diffusants, le faisceau réfléchi se comporte comme un nouveau faisceau incident d'orientation différente. La diffraction de ce faisceau réfléchi conduit donc à des figures de diffraction identiques à celles correspondant au premier terme mais translatées d'un angle égal à deux fois l'angle d'incidence. On observera alors un second cercle identique au cercle principal mais dont le centre est décalé.

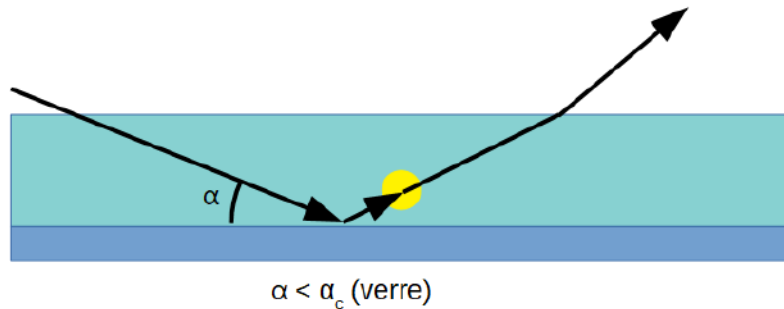


FIGURE 2.29: Schéma illustrant l'événement responsable de l'observation du second cercle complet

Nous verrons au chapitre suivant comment nous analysons le signal obtenu par étude GISAXS de nos films de stries huileuses au synchrotron en tenant compte des effets optiques observés. Nous montrerons que l'analyse de l'intensité du premier demi-cercle ainsi que du second cercle nous permet de calculer la forme du joint de grain tournant et de construire un modèle pour la structure des stries huileuses.

2.3 References

- [iii1] P. B. Johnson and R. W. Christy, "Optical constants of the noble metals", *Physical Review B*, vol. 6, pp. 4370–4379, 12 1972.
- [iii2] D. Coursault, "Décoration de réseaux linéaires de défauts smectiques par des nanoparticules d'or", thesis, Paris 6, Jan. 2013. [Online]. Available: <http://www.theses.fr/2013PA066080> (visited on 11/27/2018).
- [iii3] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, en. John Wiley & Sons, Sep. 2008, Google-Books-ID: ib3EMXXIRXUC, ISBN: 978-3-527-61816-3.
- [iii4] C. Louis and O. Pluchery, *Gold Nanoparticles for Physics, Chemistry and Biology*, English. Singapore: World Scientific Publ Co Pte Ltd, 2012, WOS:000336551100015, ISBN: 978-1-84816-807-7 978-1-84816-806-0.
- [iii5] C. Noguez, "Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment", English, *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 10, pp. 3806–3819, Mar. 2007, WOS:000245006100002, ISSN: 1932-7447. DOI: [10.1021/jp066539m](https://doi.org/10.1021/jp066539m).
- [iii6] S. Underwood and P. Mulvaney, "Effect of the Solution Refractive-Index on the Color of Gold Colloids", English, *Langmuir*, vol. 10, no. 10, pp. 3427–3430, Oct. 1994, WOS:A1994PN28700011, ISSN: 0743-7463. DOI: [10.1021/la00022a011](https://doi.org/10.1021/la00022a011).
- [iii7] P. Mulvaney, "Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles", English, *Langmuir*, vol. 12, no. 3, 788–800, FEB 7 1996, ISSN: 0743-7463. DOI: [10.1021/la9502711](https://doi.org/10.1021/la9502711).
- [iii8] P. K. Jain and M. A. El-Sayed, "Plasmonic coupling in noble metal nanostructures", English, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 487, no. 4-6, pp. 153–164, Mar. 2010, WOS:000274587900001, ISSN: 0009-2614. DOI: [10.1016/j.cplett.2010.01.062](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.01.062).
- [iii9] H. Hövel, S. Fritz, A. Hilger, U. Kreibig, and M. Vollmer, "Width of cluster plasmon resonances: Bulk dielectric functions and chemical interface damping", *Phys. Rev. B*, vol. 48, no. 24, pp. 18 178–18 188, Dec. 1993. DOI: [10.1103/PhysRevB.48.18178](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.18178). [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.48.18178> (visited on 12/04/2018).
- [iii10] U. Kreibig and M. Vollmer, *Optical properties of metal clusters*, ser. Springer series in materials science v. 25. Springer, 1995, ISBN: 9780387578361.
- [iii11] A. Leadbetter, J. Durrant, and M. Rugman, "Density of 4 Normal-Octyl-4'-Cyano-Biphenyl (8cb)", English, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 34, no. 10, pp. 231–235, 1977, WOS:A1977DL09300002, ISSN: 0140-6566. DOI: [10.1080/15421407708083712](https://doi.org/10.1080/15421407708083712).
- [iii12] X. Lu, K. G. Yager, D. Johnston, C. T. Black, and B. M. Ocko, "Grazing-incidence transmission X-ray scattering: Surface scattering in the Born approximation", *J Appl Cryst*, vol. 46, no. 1, pp. 165–172, 2013.
- [iii13] J. Doucet and J. Baruchel, "Rayonnement synchrotron et applications", *Techniques de l'ingénieur*, pp. 1–27, 2011.
- [iii14] R. Lazzari, "IsGISAXS: A program for grazing-incidence small-angle X-ray scattering analysis of supported islands", *J Appl Cryst*, vol. 35, no. 4, pp. 406–421, 2002.
- [iii15] Y. Yoneda, "Anomalous Surface Reflection of X Rays", *Phys. Rev.*, vol. 131, no. 5, pp. 2010–2013, 1963.

Chapter 3

Etude de la structure des stries huileuses de 8CB pur

3.1	Rappels des travaux réalisés et des résultats obtenus par Delphine Coursault	80
3.2	Analyse par microscopie optique en lumière polarisée	84
3.2.1	Biréfringence	84
3.2.2	Teintes de Newton	87
3.2.3	Evolution de la période des stries	88
3.3	Etude des stries huileuses par diffraction des rayons X	90
3.3.1	Traitement des données	90
	Description du traitement des données en configuration GISAXS	90
	Calibration	91
	Extraction de l'intensité diffractée en mode GISAXS	92
	Description du traitement des données en configuration TSAXS	95
3.3.2	Analyse des données	98
	Evolution de l'intensité du signal en réflexion pour un film mince	98
	Evolution de l'intensité du signal en transmission	99
	Estimation du joint de grain tournant	101
	Calculs à la base de l'estimation	101
	Evolution de la période des couches smectiques en fonction de leur orientation	107
	Evolution de la structure du film quand l'épaisseur augmente	109
3.4	Conclusion	113
3.5	References	115

Abstract

Maintenant que nous avons décrit les différentes techniques expérimentales utilisées au cours de ces travaux de thèse, nous montrerons comment les techniques à base de diffraction des rayons X au synchrotron nous permettent d'en savoir plus sur la structure des stries huileuses. Après avoir présenté les résultats et le modèle de stries huileuses construit par Delphine Coursault, nous détaillerons notre méthode d'analyse des stries huileuses d'abord par microscopie optique puis par diffraction des rayons X au synchrotron. Le traitement des données expérimentales sera expliqué suivi de leur interprétation dans l'optique de proposer un nouveau modèle de stries huileuses. Cela nous permettra de mieux comprendre l'organisation des couches smectiques dans les stries huileuses ainsi que celle des défauts topologiques responsables de l'organisation des nanoparticules d'or.

3.1 Rappels des travaux réalisés et des résultats obtenus par Delphine Coursault

Le dispositif expérimental que nous avons utilisé pour les expériences de diffraction des rayons X au synchrotron a été testé et amélioré au cours des nombreuses campagnes d'expériences de Delphine Coursault sur la ligne SIXS du synchrotron SOLEIL [iv1]. Ce montage était fait d'un faisceau de rayons X d'une taille de $300\mu\text{m}^2$ et ayant une énergie de $18,4\text{keV}$, qui atteint un échantillon de cristal liquide déposé sur une lame de verre de $130\mu\text{m}$ d'épaisseur fixée au même porte-échantillon que celui que nous avons utilisé. L'échantillon est placé sous atmosphère d'hélium afin d'éviter la dégradation du cristal liquide exposé aux rayons X. La principale différence avec notre montage concerne le détecteur qui était de type XPAD dans le cas des travaux de Delphine Coursault. Ce détecteur donne un signal assez sensible à la diffusion de l'air sur le passage du faisceau entre l'échantillon et le détecteur. C'est pourquoi un tube rempli d'hélium a dû être placé à ce niveau du montage (fig 3.1).

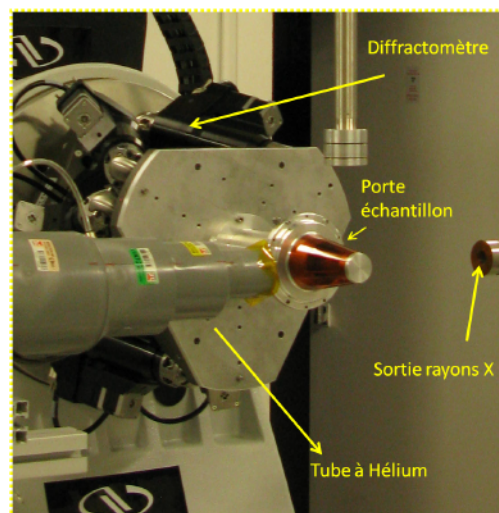


FIGURE 3.1: Montage expérimental

Avant la mesure en diffraction des rayons X, une caractérisation détaillée de la totalité de l'échantillon a été faite par microscopie optique en lumière polarisée. Ce travail a notamment permis de connaître

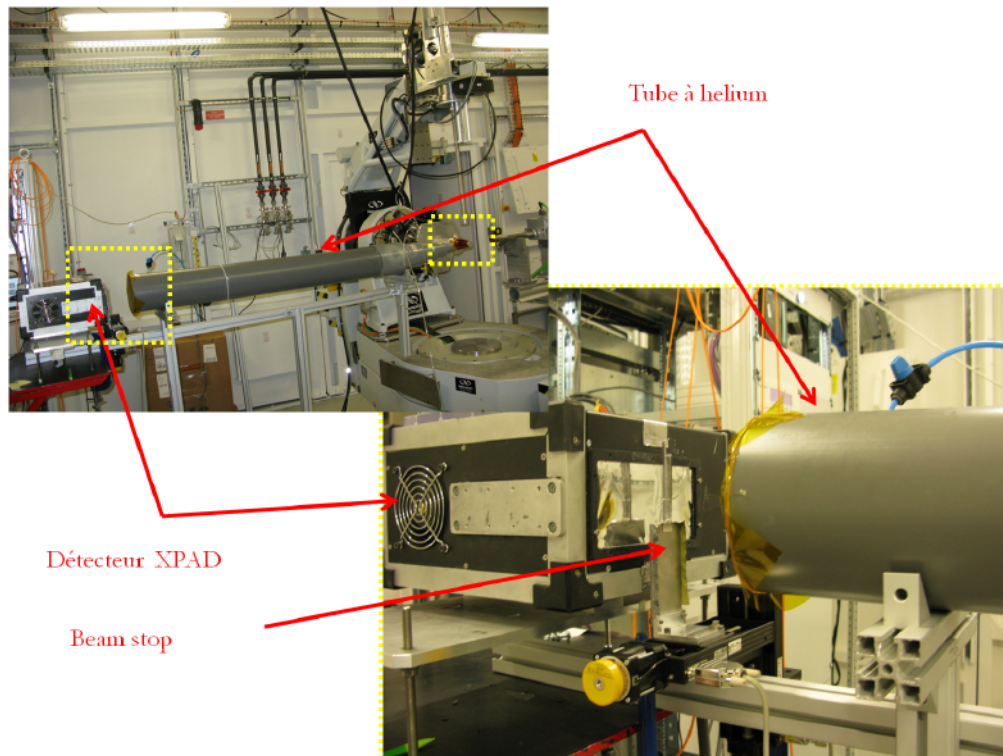


FIGURE 3.2: Montage expérimental. Le cadre en pointillés de gauche correspond à un zoom sur le détecteur XPAD tandis que le cadre de droite correspond à un zoom sur le porte-échantillon (fig 3.1)

l'épaisseur de chaque zone de l'échantillon en analysant les couleurs observées en analyseur/polariseur parallèles. Ainsi, deux types d'échantillons ont pu être mesurés par diffraction des rayons X au synchrotron:

- un échantillon fin ayant une épaisseur de 100nm .
- un échantillon épais ayant une épaisseur de 230nm .

Les données des mesures en configuration GISAXS et en configuration TSAXS ont été extraites en utilisant un programme Python. En configuration GISAXS, ce programme permet de calculer l'intensité intégrée dans une bande délimitée par deux arcs centrés sur la position du faisceau direct. L'intensité est ainsi mesurée dans une bande située au niveau du cercle de diffraction des couches smectiques et dans une bande située à proximité du cercle et dont on déduit le bruit de fond. Le signal lié aux couches smectiques pour chaque orientation est alors calculé en soustrayant le signal brut au bruit de fond. En configuration TSAXS, la procédure est similaire sauf que l'intensité est mesurée dans un rectangle entourant les "virgules" pour des angles d'incidence variant de -10 à 30° pour l'échantillon mince mesuré sur SIXS à SOLEIL et de -10 à 70° pour l'échantillon épais mesuré sur D2AM à l'ESRF.

Le raccordement des courbes d'évolution de l'intensité en fonction de l'angle du vecteur de transfert (vecteur perpendiculaire aux couches smectiques) en réflexion et en transmission a permis d'obtenir les courbes suivantes pour les deux épaisseurs de cristal liquide (fig 3.3).

Comme nous l'avons expliqué au chapitre 1, la diminution de l'intensité à petite épaisseur (proportionnel au nombre de couches smectiques pour une orientation donnée) lorsque l'angle α augmente indique que les couches tournantes sont progressivement remplacées par des couches planes (fig 3.3.a). Ce résultat démontre ainsi la présence d'un joint de grain tournant séparant les couches planes situées au centre des hémicylindres et les couches tournantes. A grande épaisseur (fig 3.3.b)), la courbe est plus plate en lien

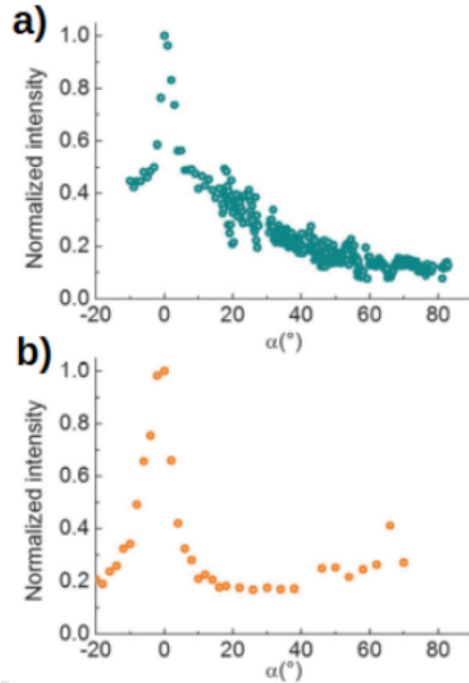


FIGURE 3.3: Figure de diffraction d'un échantillon de stries huileuses de 100 nm d'épaisseur en configuration GISAXS. a) Evolution de l'intensité intégrée normalisée pour un échantillon fin de 100 nm d'épaisseur en combinant des mesures TSAXS et GISAXS. b) Evolution de l'intensité intégrée normalisée pour un échantillon épais de 230 nm d'épaisseur obtenue en configuration TSAXS. [iv1]

avec un joint de grain qui joue un rôle moins important. La forme du joint de grain a été calculée pour la petite épaisseur et confirmée pour la grande épaisseur grâce aux courbes d'intensité et aux formules (3.10). Dans le cas de l'échantillon fin (100 nm d'épaisseur), un joint de grain présentant des valeurs de $y_0 = 40 \text{ nm}$ et $\omega = 30^\circ$ (fig 3.4) a été obtenu tandis que des valeurs de $y_0 = 40 \text{ nm}$ et $\omega = 50^\circ$ ont été obtenues pour une épaisseur de 230 nm. Il a ainsi été mis en évidence que la forme du joint de grain évolue peu selon l'épaisseur du cristal liquide comme on l'attend. Dans les deux cas, les résultats montrent que des dislocations de vecteur de Burgers de 6 ou 7 sont concentrées au sommet du joint de grain et sont séparées d'environ 30 nm [iv1].

Par ailleurs, il est intéressant de constater que l'intensité mesurée en transmission pour l'échantillon fin à 0° (couches perpendiculaires au substrat) est environ égale au double des couches tournantes. Cela peut s'expliquer par le fait que pour un angle $\alpha = 0^\circ$, les deux cotés de l'hémicylindre sont pris en compte. En revanche, pour l'échantillon épais, l'intensité à 0° est plus grande, ce qui suggère que des couches perpendiculaires supplémentaires doivent se former lorsque l'épaisseur augmente. Des mesures d'ellipsométrie ont permis de montrer qu'à grande épaisseur une zone de couches perpendiculaires se formait au niveau du substrat afin de satisfaire les conditions d'ancrage sur le PVA. Ces couches perpendiculaires seraient séparées des couches parallèles par un défaut central éventuellement fondu en phase nématique. Finalement, grâce à ces nombreuses informations obtenues par diffraction des rayons X au synchrotron et ellipsométrie, Delphine Coursault a pu établir les modèles suivants pour un échantillon fin et un échantillon épais (fig 3.5 et 3.6 respectivement) [iv1]. Notons que par rapport au modèle initial établi par Coursault et al., la présence supplémentaire d'un autre défaut topologique, une disinclinaison, a été proposée en haut du mur de courbure [iv2] et est indiquée sur le modèle de la figure 3.6. Il est néanmoins probable qu'il existe une épaisseur minimale, a priori inconnue, à partir de laquelle ce défaut se forme effectivement. On peut penser effectivement que l'angle définissant le haut du plan de courbure, ω , doit être

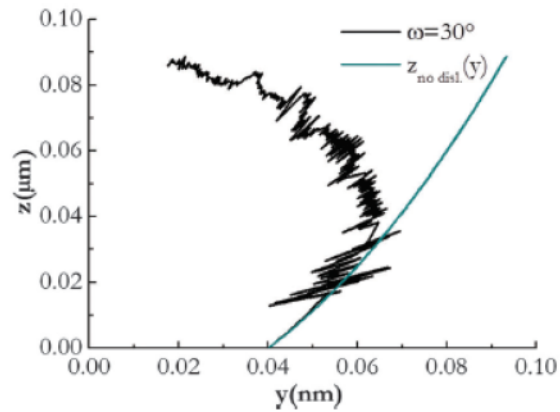


FIGURE 3.4: Forme du joint de grain calculée pour un échantillon fin de stries huileuses avec $y_0 = 40\text{nm}$ et $\omega = 30^\circ$

suffisamment grand pour permettre la mise en place du défaut qui sera en fait caractérisé par la présence de quelques couches smectiques continues déposées par dessus le plan de courbure. Nous n'avons donc indiqué la présence de disinclinaison que pour le film épais (fig 3.6):

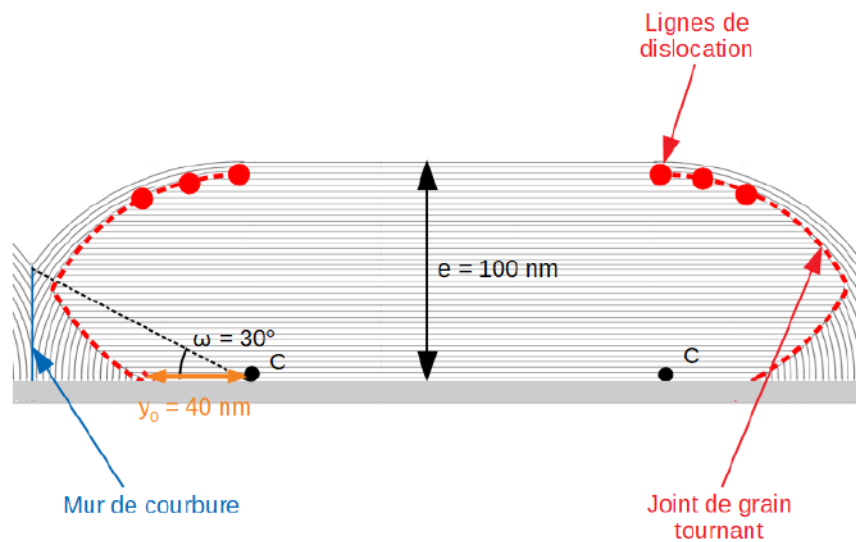


FIGURE 3.5: Modèle de stries huileuses pour un échantillon de faible épaisseur ($e = 100\text{nm}$). Le point C représente les centres de courbure des hémicylindres

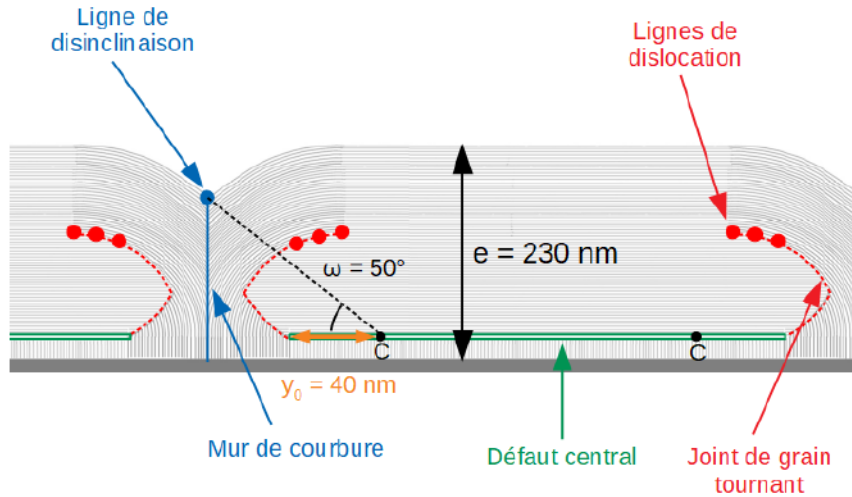


FIGURE 3.6: Modèle de stries huileuses pour un échantillon de grande épaisseur ($e = 230\text{nm}$). Le point C représente les centres de courbure des hémicylindres

3.2 Analyse par microscopie optique en lumière polarisée

3.2.1 Biréfringence

Comme nous l'avons mentionné au chapitre 1, la microscopie optique en lumière polarisée est la principale technique que nous utilisons pour caractériser nos films de stries huileuses. Étant donné que ces stries peuvent présenter une période allant de $0,4$ à $1,5\mu\text{m}$, nous utilisons un microscope LEICA avec un objectif $\times 50$. L'échantillon est éclairé en lumière blanche par une lampe halogène puis la lumière réfléchie est récupérée par une caméra CCD SONY.

C'est la biréfringence des cristaux liquides qui fait que la microscopie optique en lumière polarisée est la technique la plus utilisée pour caractériser leur structure. En effet, on observera deux indices optiques différents en fonction de la direction de la polarisation de la lumière par rapport au directeur \vec{n} . Par exemple, dans le cas de la molécule de 8CB, pour une polarisation parallèle à \vec{n} , la lumière se propagera avec un indice optique dit "extraordinaire" qui vaut $n_e = 1,673$ (fig 3.7). Lorsque la lumière est polarisée perpendiculairement à \vec{n} , celle-ci se propagera avec l'indice "ordinaire", $n_o = 1,518$.

C'est la différence entre ces deux indices qui définit la biréfringence $\delta n = n_e - n_o$ du matériau. Afin de savoir comment la lumière polarisée sera modifiée après avoir traversé un cristal liquide, il faut décomposer le champ électrique en une projection parallèle à \vec{n} (axe x) et perpendiculaire à \vec{n} (axe y). Ainsi, pour un échantillon de cristal liquide présentant une distribution plane et uniforme avec un angle β entre \vec{n} (fig 3.8) et la direction de la polarisation on a:

$$E_x = E_0 \cos \beta \quad (3.1)$$

et

$$E_y = E_0 \sin \beta \quad (3.2)$$

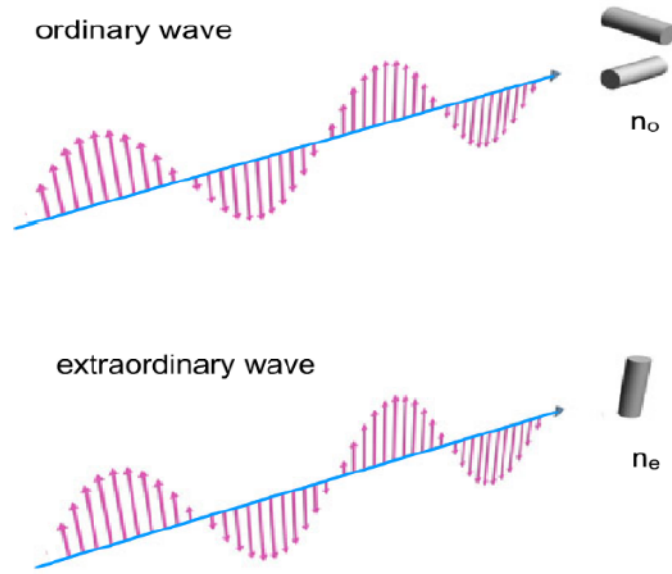


FIGURE 3.7: schéma illustrant la dépendance de l'indice optique selon l'orientation des molécules de cristal liquide par rapport à la polarisation de la lumière

En raison de la biréfringence du cristal liquide, les deux composantes de la lumière vont se propager à des vitesses différentes, ce qui va entraîner une différence de phase $\delta\phi = \frac{2\pi d}{\lambda_0}(n_e - n_o)$ où d correspond à l'épaisseur du cristal liquide et λ_0 à la longueur d'onde de la lumière incidente. Les deux composantes de la lumière sortant du cristal liquide s'exprime alors comme:

$$E_x = E_0 \cos \beta \cos\left(\omega t - \frac{2\pi}{\lambda_0} n_o d\right) \quad (3.3)$$

et

$$E_y = E_0 \sin \beta \cos\left(\omega t - \frac{2\pi}{\lambda_0} n_e d\right) \quad (3.4)$$

En analyseur/polariseur croisés, l'intensité de la lumière passant à travers l'analyseur s'exprime comme [iv3]:

$$I = I_0 \sin^2 2\beta \sin^2 \left[\frac{\pi d}{\lambda_0} (n_e - n_o) \right] \quad (3.5)$$

Cette formule explique pourquoi les stries huileuses ne sont pas visibles lorsqu'elles sont orientées parallèlement ou perpendiculairement à la direction du polariseur. En effet, dans la partie centrale des hémicylindres les molécules sont majoritairement orientées dans la direction de propagation de la lumière, ces zones ne présentent donc pas de biréfringence et apparaissent noires en analyseur/polariseur croisé quelle que soit l'orientation de l'échantillon. De même, si les stries sont orientées parallèlement à la polarisation de la lumière alors les zones où les couches tournent ne présenteront toujours pas de biréfringence. En revanche, ces zones présenteront une biréfringence lorsque les stries sont orientées perpendiculairement à la direction de la polarisation mais comme l'angle $\beta = 90^\circ$, la formule 3.5 montre qu'il y a extinction de

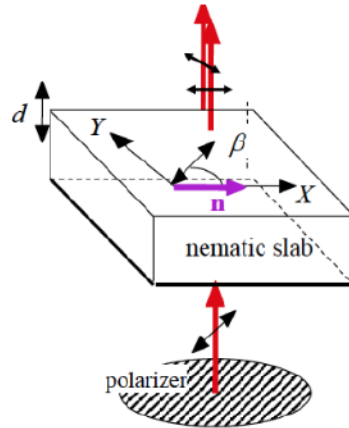


FIGURE 3.8: Schéma illustrant la différence de phase induite lorsque la lumière traverse un cristal liquide nématique dont le directeur fait un angle β avec la polarisation de la lumière incidente

la lumière sortante. Cette formule montre également que ce sera pour un angle de 45° entre les stries et le polariseur que l'intensité sortante des zones biréfringentes sera la plus élevée. Nous nous plaçons donc dans cette configuration afin d'obtenir le meilleur contraste entre le centre des hémicylindres (zones non biréfringentes) et les bords des hémicylindres qui correspondent aux quarts de cylindre et apparaissent en blanc. Le fait que les images de microscopie optique mettent bien en évidence un réseau périodique de bandes noires et blanches (fig 3.9) confirme la structure proposée et permet de mesurer la période des stries. On remarquera sur la figure 3.9 la présence de quelques stries larges dont nous attendons qu'elles aient une structure différente des "stries fines" dont nous avons déterminé la structure et que nous essaierons donc au maximum d'éviter pour correctement relier nos observations à la structure des stries fines. Nous y reviendrons plus loin dans ce chapitre et au chapitre 4.

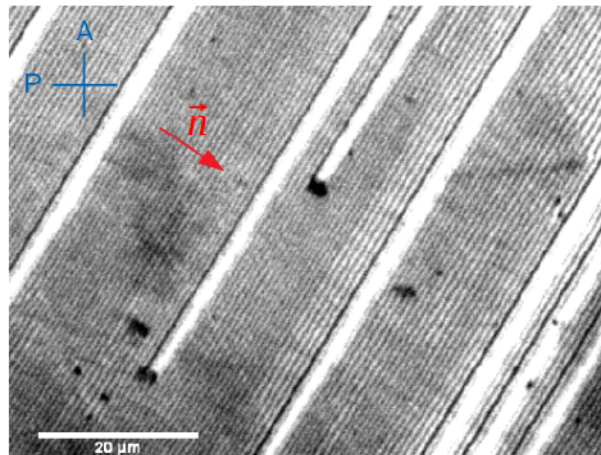


FIGURE 3.9: Image de microscopie optique en analyseur/polariseur croisés d'un échantillon de stries huileuses. Le directeur indiqué en rouge fait un angle de 45° avec le polariseur

On peut noter que dans les zones biréfringentes l'indice optique n'est pas exactement égal à n_e car comme les couches tournent autour de l'axe des hémicylindres, les molécules ne sont pas toutes orientées perpendiculairement à la direction de propagation de la lumière (fig 3.10) sauf pour les couches proches du substrat. L'indice optique lorsque le directeur fait un angle θ avec la direction de propagation de la lumière s'écrit comme:

$$\frac{1}{n^2} = \frac{\cos^2 \theta}{n_o^2} + \frac{\sin^2 \theta}{n_e^2} \quad (3.6)$$

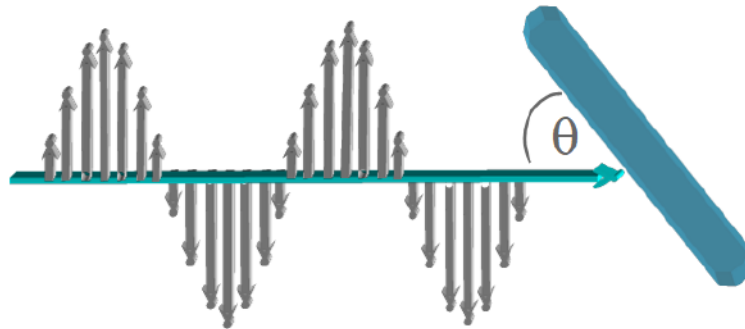


FIGURE 3.10: Schéma illustrant l'interaction de la lumière avec une molécule "tiltée" comme c'est le cas sur les bords des hémicylindres.

On devrait ainsi observer une variation de la biréfringence et de l'intensité lumineuse au niveau des quarts de cylindre. Cependant, il semble que la résolution de notre microscope ne soit pas suffisante pour mettre en évidence cette évolution.

3.2.2 Teintes de Newton

Lorsqu'un échantillon de stries huileuses est observé en analyseur/polariseur parallèles, on observe différentes couleurs (fig 3.11). Ces couleurs sont dues à des phénomènes d'interférence constructives ou destructives entre les ondes réfléchies à l'interface 8CB/verre et l'interface 8CB/air. C'est la différence de marche δ entre les ondes réfléchies qui est à l'origine de ces interférences et sont liées à l'épaisseur du cristal liquide et à son indice optique selon :

$$e = \frac{\delta}{2n} \quad (3.7)$$

Grâce aux couleurs observées en analyseur/polariseur parallèles, nous pouvons déterminer l'épaisseur de la couche de cristal liquide. Puisque l'indice optique varie entre $n_o = 1,518$ et $n_e = 1,673$, on trouve que cela n'entraîne qu'une variation de 10% dans l'estimation de l'épaisseur et pour estimer cette épaisseur nous choisissons donc d'utiliser la moyenne entre les indices ordinaires et extraordinaires $n = \frac{2n_o + n_e}{3} = 1,57$ [iv4]. L'abaque des couleurs observées en analyseur/polariseur parallèles en fonction de la différence de marche et de l'épaisseur est en annexe.

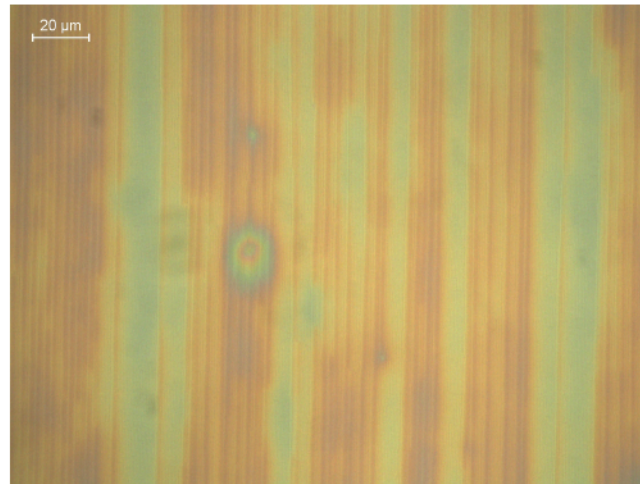


FIGURE 3.11: Image de microscopie optique en analyseur/polariseur parallèles d'un échantillon de stries huileuses

3.2.3 Evolution de la période des stries

L'utilisation de cet abaque nous a par ailleurs permis d'étudier l'évolution de la période des stries huileuses en fonction de l'épaisseur du cristal liquide. Ainsi de nombreuses images de microscopie optique sur différents échantillons à différentes épaisseurs ont été utilisées à la fois en A/P croisés pour mesurer précisément la période des stries et en A/P parallèles pour observer les couleurs et en déduire l'épaisseur. Delphine Coursault a ainsi pu mettre en évidence le fait que la période des stries augmentait de manière linéaire par rapport à l'épaisseur selon une droite de pente 1,54 et une ordonnée à l'origine de $0,3\mu m$ (fig 3.12). Dans notre cas, nous trouvons plutôt une pente de 2 et une ordonnée à l'origine de $0,3\mu m$ également (fig 3.13) en accord avec les résultats trouvés par Gryn et al. [iv5]. Le fait que la période des stries sur PVA soit supérieure au double de l'épaisseur montre que les hémicylindres sont aplatis et donc qu'un certain nombre de couche smectiques parallèles au substrat se situent au centre des hémicylindres.

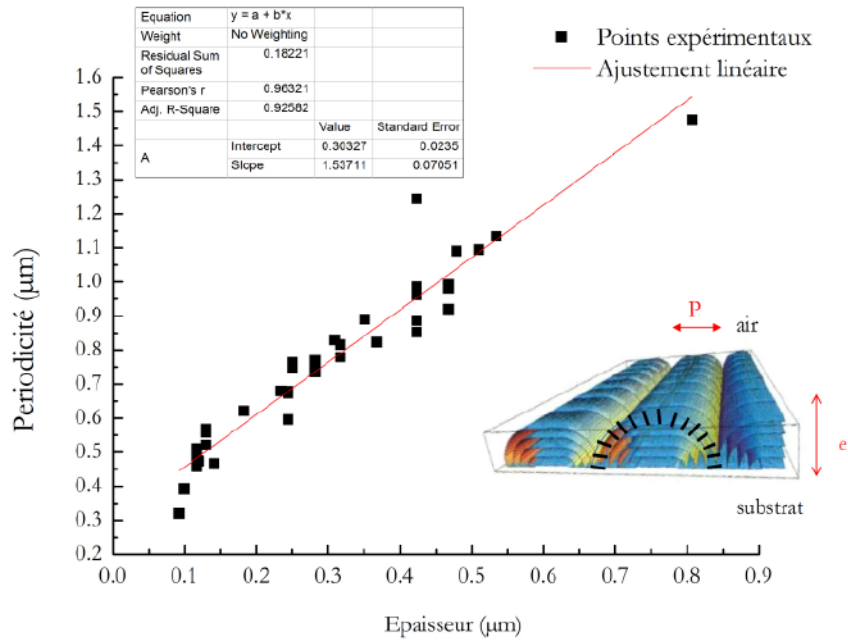


FIGURE 3.12: Evolution de la période P des stries huileuses en fonction de l'épaisseur e obtenue par Delphine Coursault [iv4]

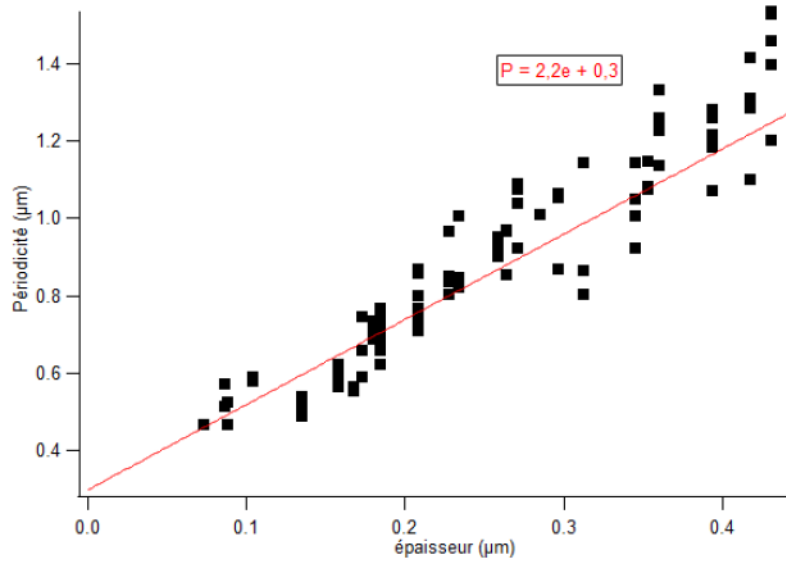


FIGURE 3.13: Evolution de la période P des stries huileuses en fonction de l'épaisseur e

3.3 Etude des stries huileuses par diffraction des rayons X

3.3.1 Traitement des données

Description du traitement des données en configuration GISAXS

Deux logiciels différents ont été utilisés pour le traitement des données. Nous avons commencé par utiliser un set de macros sur Igor Pro appelé "Nika" et spécialement conçu pour le traitement d'images 2D obtenues par des techniques de diffraction aux petits et grands angles. Néanmoins, ce logiciel ne permet pas de traiter directement les fichiers bruts issus des expériences qui sont au format HDF5. C'est pourquoi les données brutes ont d'abord été converties en images au format .tif grâce à une procédure que Doru Constantin (LPS Orsay) a développé sur Igor Pro.

Dans le cas des mesures en configuration GISAXS, nous rappelons que l'on obtient un cercle centré sur le faisceau direct et qui correspond à la diffraction des couches smectiques qui tournent autour de l'axe des hémicylindres. L'intensité du signal diffracté reflète donc directement l'évolution du nombre de couches smectiques pour un angle α variant d'environ 15 à 80° (fig 3.14). Le but du traitement des données en réflexion est donc d'extraire l'intensité diffractée par les couches smectiques le long du cercle pour chaque valeur de α .

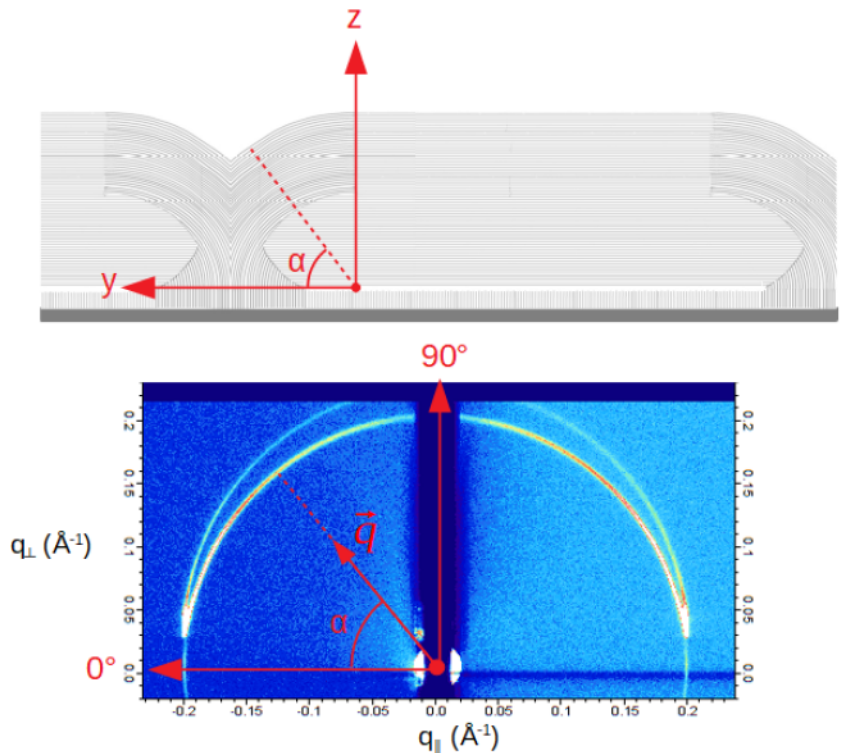


FIGURE 3.14: schéma illustrant la relation entre le signal diffracté en configuration GISAXS et l'orientation α des couches smectiques dans les stries huileuses

Calibration

Dans cette optique, le logiciel "Nika" permet de réaliser des profils en intensité pour différentes formes (ellipses, lignes droites ...) [iv6]. Cette méthode nécessite avant tout de calibrer les images grâce à nos conditions expérimentales, c'est-à-dire l'énergie des rayons X de $18,4\text{ keV}$, la distance entre l'échantillon et le détecteur de $1530,4\text{ mm}$, la taille des pixels de $(0,075 \times 0,075)\text{ mm}^2$ et la taille du faisceau de $300\mu\text{m}$. Enfin, il est nécessaire de connaître la position du faisceau direct sur le détecteur. En effet la position du faisceau direct correspond au centre du cercle de diffraction des couches smectiques et elle est nécessaire pour calculer les valeurs de q et de α associées. Afin de déterminer la position du faisceau direct sur le détecteur, nous avons fait des mesures en transmission sur un échantillon de poudre de LI34 déposé sur une lame de verre fine. Il s'agit d'un échantillon de silice mésoporeuse dont les pores forment un réseau hexagonal conduisant à la formation d'un cercle de diffraction parfait et centré sur le faisceau direct (fig 3.15).

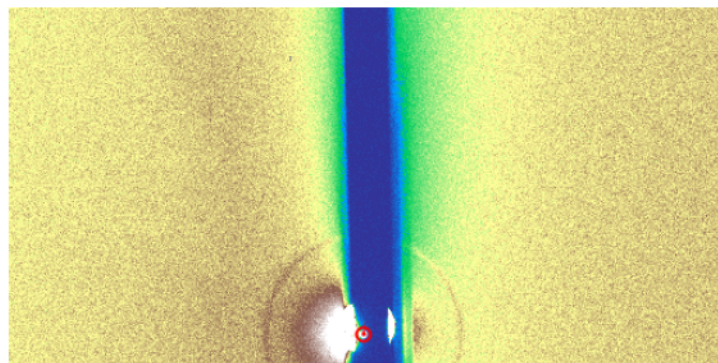


FIGURE 3.15: Cercle de diffraction d'un échantillon de LI34

En utilisant l'outil de calibration du faisceau direct inclus dans Nika, nous avons commencé par estimer la position du faisceau direct en traçant un cercle le plus proche possible du cercle de diffraction du LI34, ce qui constitue déjà une bonne estimation de la position du faisceau direct (fig 3.16).

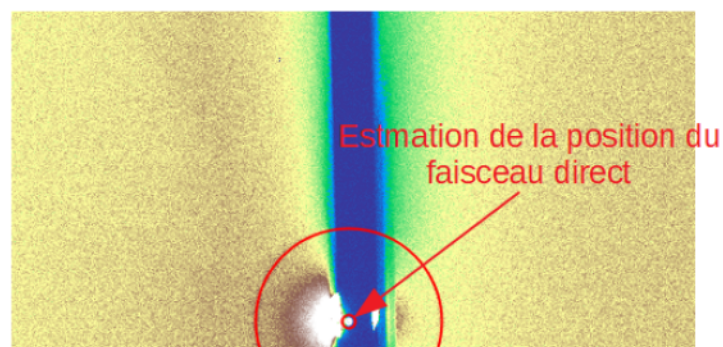


FIGURE 3.16: Première estimation de la position du faisceau direct par ajustement du cercle de diffraction du LI34

Ensuite, en connaissant la distance caractéristique du cristal ($d = 98,7269\text{ \AA}$ pour le LI34) il est possible d'affiner la position du faisceau direct ainsi que les paramètres géométriques de l'expérience comme l'inclinaison du détecteur par rapport au faisceau ou la distance entre l'échantillon et le détecteur. Pour cela, nous traçons une couronne centrée sur la position déterminée précédemment et un fit par une gaussienne

est réalisé le long du ruban (fig 3.17). C'est pourquoi il est nécessaire de choisir un ruban suffisamment large afin de tenir compte du bruit de fond lors du fit gaussien. On trouve finalement un faisceau direct positionné aux pixels 520 en x et 1020 en y.

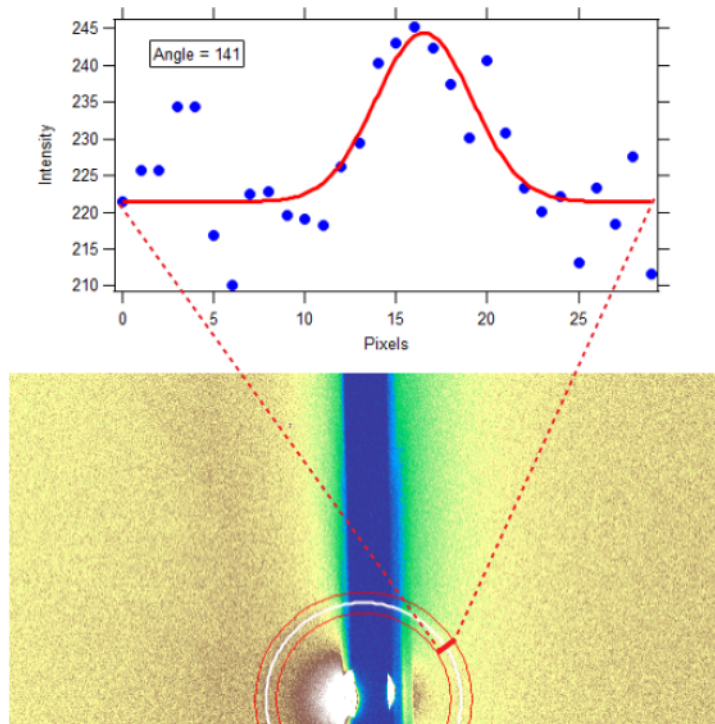


FIGURE 3.17: Calibration des paramètres expérimentaux

Extraction de l'intensité diffractée en mode GISAXS

Maintenant que nous avons calibré nos images de diffraction des rayons X, nous pouvons extraire l'intensité diffractée par les couches smectiques en traçant un ruban de forme circulaire au niveau du signal (fig 3.18), le ruban devant être suffisamment large pour prendre en compte toute l'intensité des couches smectiques. Nous avons constaté qu'utiliser un ruban circulaire ne permettait pas de suivre correctement la forme du signal des couches smectiques, c'est pourquoi nous avons plutôt utilisé un ruban de forme légèrement elliptique. Nous reviendrons sur l'origine de ce phénomène plus loin. L'intensité totale le long de la largeur du ruban est mesurée pour chaque angle α , mais nous devons éliminer le bruit de fond car cette méthode consiste à extraire l'intensité brute au sein du ruban et non pas à ajuster le signal par une gaussienne et de calculer l'intensité intégrée comme c'est le cas pour la seconde méthode que nous verrons plus loin. Afin de calculer ce bruit de fond, nous traçons un second ruban de même forme et de même largeur mais avec un rayon plus petit que le ruban des couches smectiques (fig 3.18). Finalement, nous soustrayons ce bruit de fond moyen à l'intensité brut mesuré en premier lieu pour obtenir l'intensité réellement diffractée par les couches smectiques en fonction de α (fig 3.19).

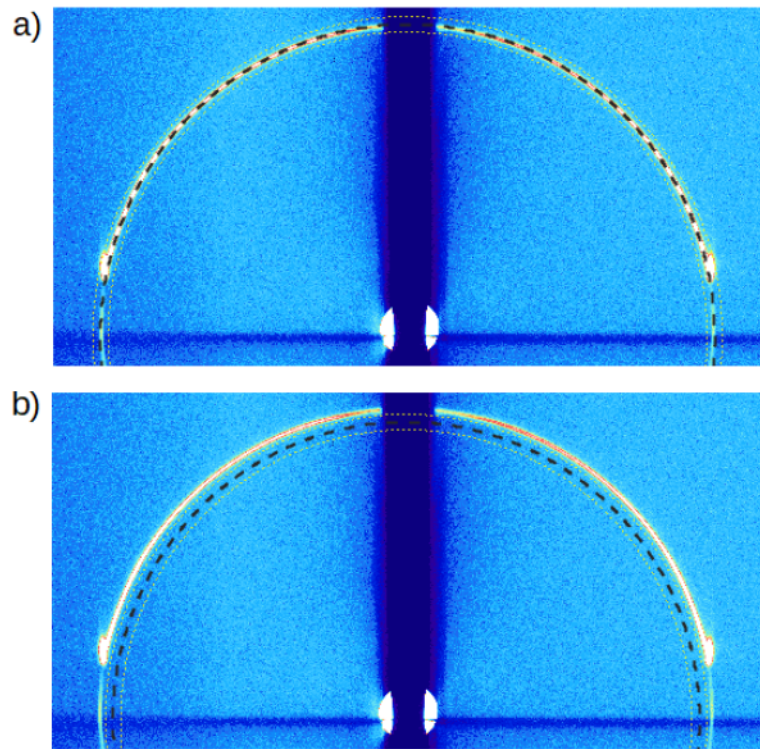


FIGURE 3.18: Traitement des images obtenues en configuration GISAXS avec "Nika". a) On délimite un ruban circulaire encadrant le signal. b) On extrait le bruit de fond en traçant un cercle de même largeur mais de rayons inférieur.

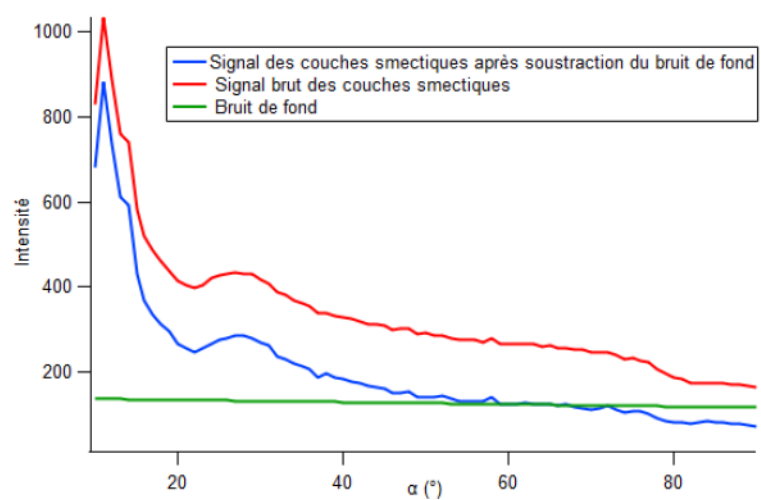


FIGURE 3.19: Evolution de l'intensité du signal diffracté par les couches smectiques en fonction de leur orientation α .

Un traitement alternatif des données de ces expériences de diffraction des rayons X a été élaboré avec l'aide de Bernard Crosset (INSP) qui a développé une procédure sur Mathematica dédiée au traitement des données en configuration GISAXS. Cette méthode permet d'extraire les données brutes au format HDF5 et de les rassembler dans un tableau donnant l'intensité de chaque pixel. Afin d'obtenir l'évolution de l'intensité en fonction de l'angle α , on commence par convertir l'image en coordonnées polaires puis, de manière similaire à ce qui a été fait pour affiner le position du faisceau direct, nous avons déterminé une zone en q contenant le signal des couches et une partie du bruit de fond et un fit par une gaussienne a été réalisé pour obtenir l'intensité intégrée, la position en q et la largeur du signal pour chaque valeur de l'angle α (fig 3.20).

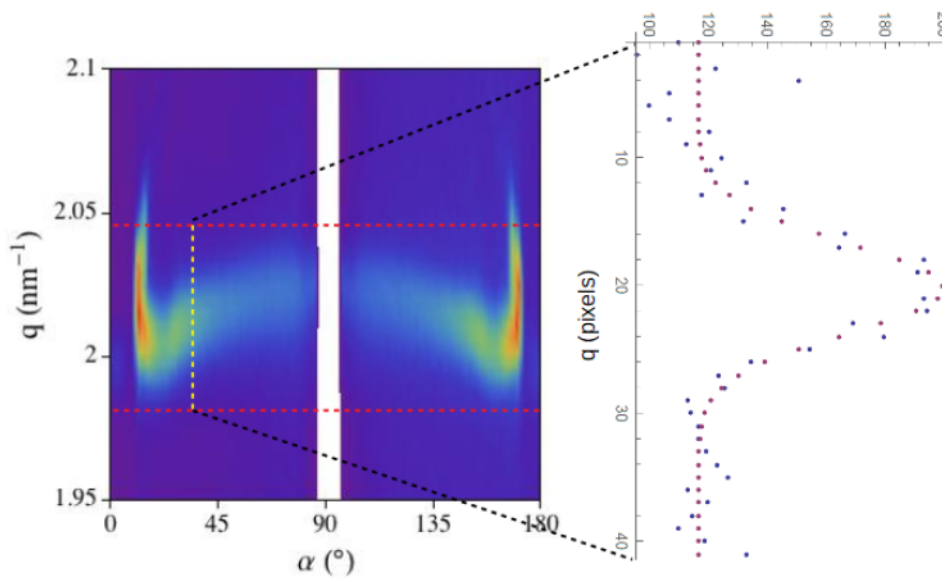


FIGURE 3.20: Traitement des images obtenues en configuration GISAXS par Mathematica. L'image est d'abord représentée en coordonnées polaires puis on choisit une bande encadrant le signal et on ajuste par une gaussienne pour chaque valeur de α .

Finalement, nous avons stocké dans un tableau les différents résultats du fit, en particulier l'intensité intégrée de la gaussienne qui nous donne l'évolution de l'intensité du signal diffracté en fonction de l'angle α . La figure 3.21 montre que cette méthode donne bien des résultats similaires à ceux obtenus avec "Nika".

L'avantage de cette méthode par rapport à celle utilisée avec "Nika" réside dans le fait que puisque le signal est ajusté par une gaussienne il n'est pas nécessaire d'extraire l'intensité du bruit de fond. De plus, l'évolution de la position de la gaussienne en fonction de l'angle α nous permet également de connaître l'évolution de la valeur moyenne de q et donc de la période des couches pour différentes orientations, ce qui n'était pas possible avec la méthode utilisée avec "Nika".

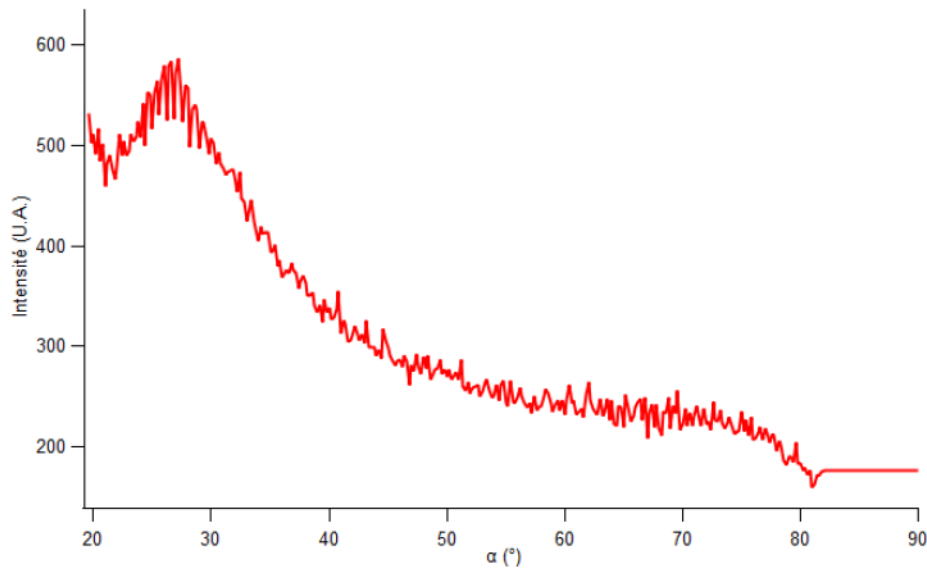


FIGURE 3.21: Evolution de l'intensité diffractée par les couches smectiques en configuration GISAXS obtenue après traitement avec Mathematica

Description du traitement des données en configuration TSAXS

En configuration TSAXS, l'échantillon est initialement orienté perpendiculairement au faisceau de rayons X avec les stries orientées parallèlement à l'axe z sur le détecteur (fig 3.22). Comme nous l'avons expliqué au chapitre 2, cela conduit à l'apparition de deux spots de diffraction en forme de virgules, situés de part et d'autre de la direction des stries. L'intensité de ces virgules est proportionnelle au nombre de couches perpendiculaires au substrat, c'est-à-dire pour $\alpha = 0^\circ$. Des mesures supplémentaires sont prises dans cette configuration en tournant l'échantillon autour de la direction des stries (fig 3.22) permettant d'obtenir l'intensité du signal diffracté par les couches smectiques pour $\alpha = 0 - 20^\circ$.

Afin d'extraire l'intensité des virgules ainsi que leur position en q , nous avons utilisé "Nika" pour obtenir l'intensité le long d'une bande rectiligne horizontale et située en $q_z = 0 \text{ nm}^{-1}$. Comme dans le cas du traitement du signal en réflexion, nous avons dû extraire le niveau du bruit de fond en traçant une bande identique mais située à une valeur de q_z plus élevée de manière à ce que la bande soit juste au dessus des virgules (fig 3.23). L'intensité réelle des couches smectiques est obtenue en soustrayant le bruit de fond en fonction de q_y à l'intensité brut des virgules (fig 3.24). Finalement, les pics observés vers $0,2 \text{ \AA}^{-1}$ sont ajustés par des gaussiennes et l'évolution de l'intensité intégrée et de la position des gaussiennes nous donne l'évolution de l'intensité diffractée et du q des couches smectiques au voisinage du substrat.

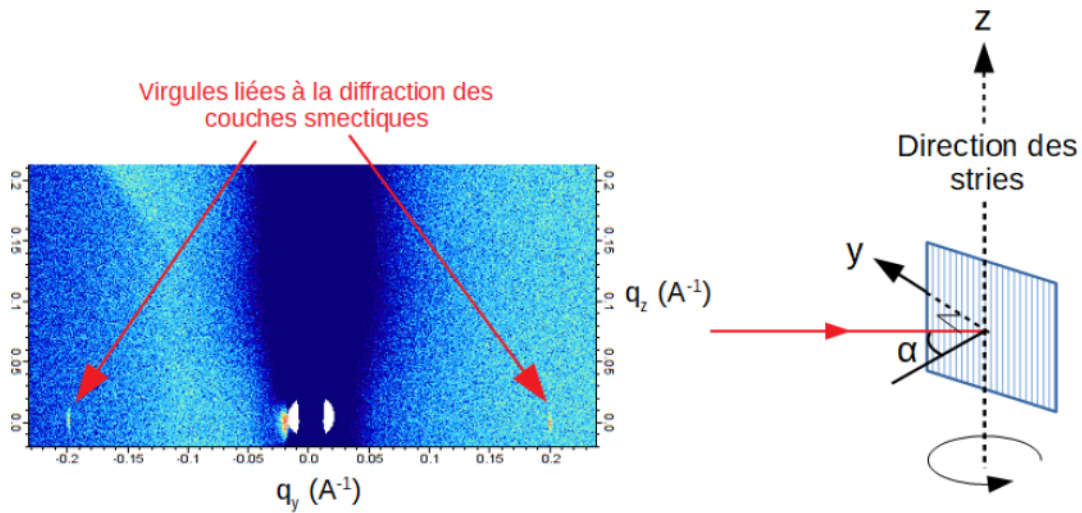


FIGURE 3.22: Schéma illustrant la relation entre l'orientation de l'échantillon de stries huileuses par rapport au faisceau direct en configuration TSAXS et le signal obtenu sur le détecteur. On observe les couches perpendiculaires au substrat pour $\alpha = 0^\circ$ (cas de la figure de gauche)

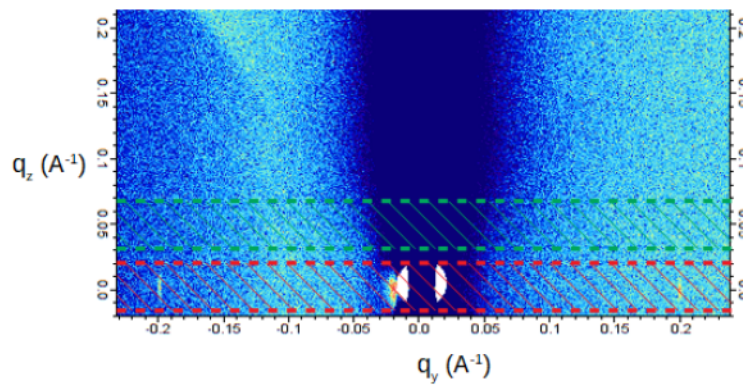


FIGURE 3.23: Traitement des images obtenues en configuration TSAXS avec "Nika". Le signal brut est extrait dans le ruban rouge et le bruit de fond est extrait dans le ruban vert.

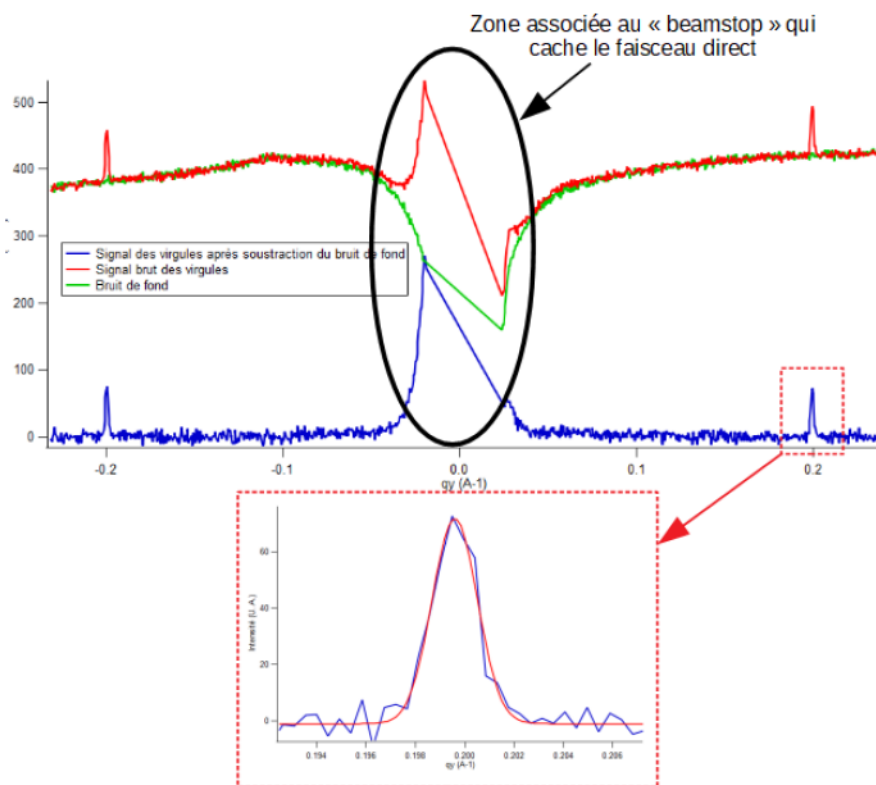


FIGURE 3.24: Evolution de l'intensité des couches en configuration TSAXS pour α donné en fonction de $q_y(\text{\AA}^{-1})$

3.3.2 Analyse des données

Evolution de l'intensité du signal en réflexion pour un film mince

Nous avons vu que l'intensité du signal diffracté par les couches smectiques en réflexion avait été extraite par deux méthodes avec "Nika" et Mathematica, donnant des résultats similaires. La figure 3.25 présente l'évolution de cette intensité en fonction de l'angle α pour un échantillon de cristal liquide pur déposé par spin-coating sur PVA frotté. Avant les mesures de diffraction aux rayons X, l'échantillon en question a été étudié au microscope optique en lumière polarisée afin de connaître l'épaisseur du film de 8CB selon les différentes zones. Les couleurs variant entre le bleu et l'orange mises en évidence par microscopie optique en analyseur/polariseur parallèles suggère une épaisseur variant entre 100 et 200nm. La courbe de la figure 3.25 montre une forte intensité pour des faibles valeurs de l'angle α comprises entre 0 et environ 20°. Cela s'explique par l'effet Yoneda que nous avons décrit au chapitre 2 et qui est inévitable lorsque ce type de système constitué de deux dioptries est observé en configuration GISAXS. Il est difficile de calculer l'influence de ce phénomène de manière quantitative afin de déterminer l'intensité réelle aux petits angles et c'est pour cela que nous étudions nos systèmes en transmission pour α proche de 0°.

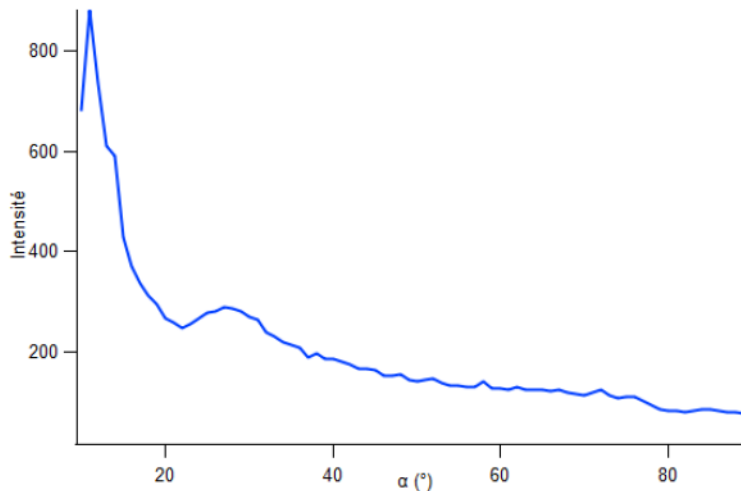


FIGURE 3.25: Evolution de l'intensité diffractée par un échantillon de film mince de stries huileuses en configuration GISAXS après traitement avec "Nika"

Il est néanmoins intéressant de remarquer que le second cercle que nous avons décrit au chapitre 2, peut s'avérer très utile par rapport à cette problématique. En effet, ce cercle a l'avantage d'avoir son centre décalé en q_z d'une valeur déterminée par l'angle d'incidence du faisceau incident soit $0,116nm^{-1}$, ce qui fait que l'intensité diffractée par les couches correspondant à des faibles valeurs de α est moins affectée par l'effet Yoneda. Afin de vérifier que ce second cercle était bien exploitable, Bernard Croset a extrait l'intensité de ce cercle en décalant la position du faisceau direct en q_z de $0,116nm^{-1}$ (fig 3.26). On constate d'abord que l'intensité de ce cercle est significativement plus faible que celle du cercle principal mais après normalisation des deux courbes on met bien évidence une évolution similaire de l'intensité pour les deux cercles, ce qui confirme que l'analyse du second cercle peut servir à accéder à l'intensité des couches de faible angle α . Cependant, l'intensité pour α compris entre 0 et 8° n'est toujours pas accessible en raison de l'effet Yoneda aux faibles angles. L'étude des échantillons en transmission reste donc nécessaire si l'on souhaite connaître la structure complète des stries huileuses.

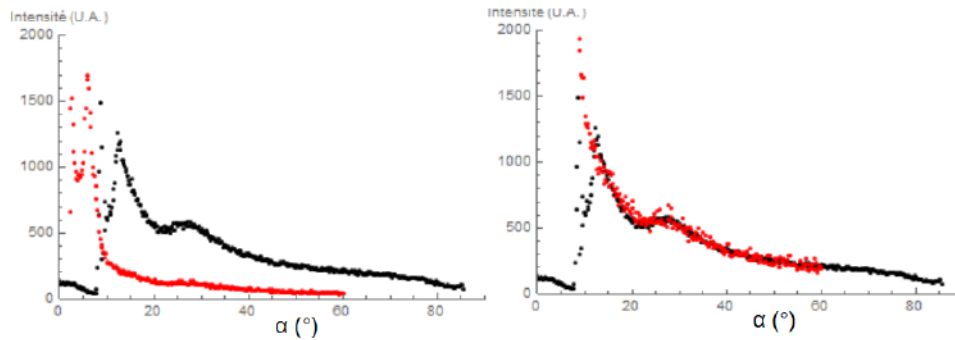


FIGURE 3.26: Comparaison entre l'évolution en α de l'intensité du signal GISAXS du premier et du second cercle. Le graphe de gauche représente les données brutes et celui de droite représente les données après normalisation de l'intensité du second cercle

Bien que le second cercle soit particulièrement intéressant du fait de l'accès à de faibles angles sans changer la configuration expérimentale, nous n'avons pas cherché à analyser davantage la courbe en intensité car nos images de microscopie optique en lumière polarisée ont révélé que la seule zone de l'échantillon donnant lieu à un second cercle complet était complètement recouverte d'une structure différente de stries huileuses que celle qui nous intéresse dans cette thèse et que nous appelons "stries larges". Nous discuterons un peu plus de cette structure au chapitre suivant. Comme il s'agit ici de préciser la structure des stries huileuses associées aux stries fines nous nous sommes concentrés sur cette structure. Néanmoins, il serait également intéressant pour de prochains travaux, d'étudier la structure des stries larges et leur rôle dans l'auto assemblage de nanoparticules. On constate notamment que l'évolution de l'intensité diffractée par les couches smectiques en configuration GISAXS est similaire entre les zones de stries large et de stries fines (fig 3.26 et fig 3.25 respectivement), ce qui suggère une structure semblable au niveau des couches qui tournent. En particulier, la diminution progressive de l'intensité lorsque l'angle α augmente montre que les stries larges sont également constituées d'un joint de grain tournant permettant la connexion entre les couches tournantes et les couches parallèles au substrat.

L'allure de la courbe de la figure 3.25 issue du cercle principal observé en réflexion est globalement similaire à celle obtenue par Delphine Coursault (courbe (a) de la fig 3.3) avec une diminution progressive de l'intensité lorsque l'angle α augmente. Nos mesures ont néanmoins révélé une différence majeure qui se caractérise par l'apparition d'une bosse entre 22 et 30°. On peut écarter l'hypothèse que cette "bosse" est un artefact de mesure en raison du fait que nous l'avons observée sur toutes les zones de l'échantillon mesuré, la "bosse" observée serait donc directement liée à la structure des hémicylindres. Le fait que cette caractéristique n'avait pas été mise en évidence durant les expériences réalisées par Delphine Coursault peut s'expliquer par la meilleure résolution du détecteur Eiger que nous avons utilisé par rapport au détecteur XPAD, effectivement confirmée par le bruit qu'on observe sur les mesures XPAD (fig 3.3) qui n'est pas présent sur les mesures Eiger (fig 3.25).

Evolution de l'intensité du signal en transmission

Etant donné que l'intensité mesurée en réflexion aux faibles angles est sujette à l'effet Yoneda, nous avons dû réaliser des mesures en transmission pour des angles α allant de -5 à 20° . Comme nous l'avons expliqué à la partie 3.3.1, nous avons tourné l'échantillon autour de la direction des stries afin d'obtenir ces mesures. De plus, sachant que seule une surface de $300\mu\text{m}^2$ est sondée en transmission alors que nous sondons toute la longueur de l'échantillon dans un ruban de $300\mu\text{m}$ de largeur en réflexion, nous avons

choisi de faire trois mesures à trois valeurs de y différentes (le long des stries) pour chaque valeurs de z (perpendiculairement aux stries) différentes (fig 3.22). Comme les mesures en réflexion sondent toute la longueur de l'échantillon dans la direction de l'axe y , nous avons fait la moyenne des intensités mesurées pour les trois valeurs de y , pour z donné. Les courbes ainsi obtenues révèlent un maximum en intensité à 0° , ce qui correspond à la diffraction par les couches perpendiculaires au substrat (fig 3.27). Ensuite, on observe une diminution de l'intensité et on constate en particulier que les intensités à -5° et 5° sont presque égales, ce qui est en accord avec la symétrie des hémicylindres.

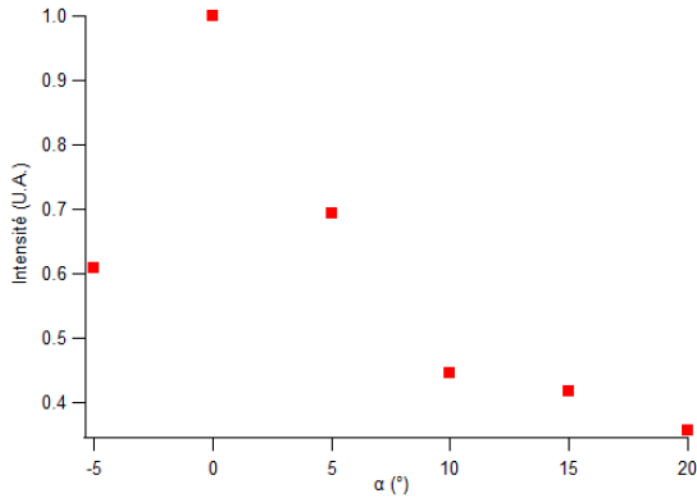


FIGURE 3.27: Evolution de l'intensité du signal en transmission en fonction de α

Ces données ne peuvent pas être raccordées directement à la courbe de l'intensité mesurée en réflexion car la configuration expérimentale est différente. L'absorption des rayons X en particulier est très différente, c'est pourquoi les intensités mesurées en réflexion et en transmission ne sont pas comparables. Afin de raccorder les deux courbes, nous avons normalisé la courbe en réflexion de manière à ce que l'intensité à 20° soit égale à celle mesurée en transmission (fig 3.28). En effet, à cette valeur de α l'intensité mesurée en réflexion n'est pas affectée par l'effet Yoneda et doit donc être égale à celle mesurée en transmission.

Il est également intéressant de noter que l'on commence à observer une forte diminution de l'intensité à partir d'une valeur située entre 5 et 10° et que l'intensité diffractée par ces couches est autour de 2 à $2,2$ fois plus faible que celle des couches smectiques perpendiculaires au substrat (mis en évidence sur 2 zones de z différents). Cela signifie que ces stries huileuses présentent une structure proche de l'échantillon de faible épaisseur (100nm d'épaisseur) mesurée par Delphine Coursault (chapitre 1) pour lequel l'intensité des couches smectiques perpendiculaires au substrat était deux fois plus grande que pour les couches à 10° . Dans ce dernier cas, le fait que le nombre de couches perpendiculaires soit égal au double du nombre de couches orientées à 10° traduit le fait que l'intensité mesurée à 0° tient compte des couches situées des deux côtés des hémicylindres tandis que lorsque α est non nul, seul un côté des hémicylindres est pris en compte. Cela signifie que le nombre de couches varie peu en réalité entre 0° et 10° , ce qui est accord avec des couches perpendiculaires uniquement situées au niveau du substrat au bord des hémicylindres (fig 3.5) tandis que la partie centrale est constituée de couches parallèles entraînant un ancrage défavorable sur le substrat (PVA frotté). De plus, le fait que l'intensité diminue progressivement lorsque l'angle α augmente, est aussi en accord avec les résultats obtenus par Delphine Coursault pour un échantillon de faible épaisseur. On trouve en particulier la même variation entre $\alpha = 10^\circ$ et $\alpha = 20^\circ$ sur la figure 3.28 ainsi que sur la figure 3.3. En revanche, la courbe beaucoup plus plate de 10° à 45° avait été observée à plus grande épaisseur en lien avec un joint de grain dont l'influence diminue à grande épaisseur [iv1], [iv4].

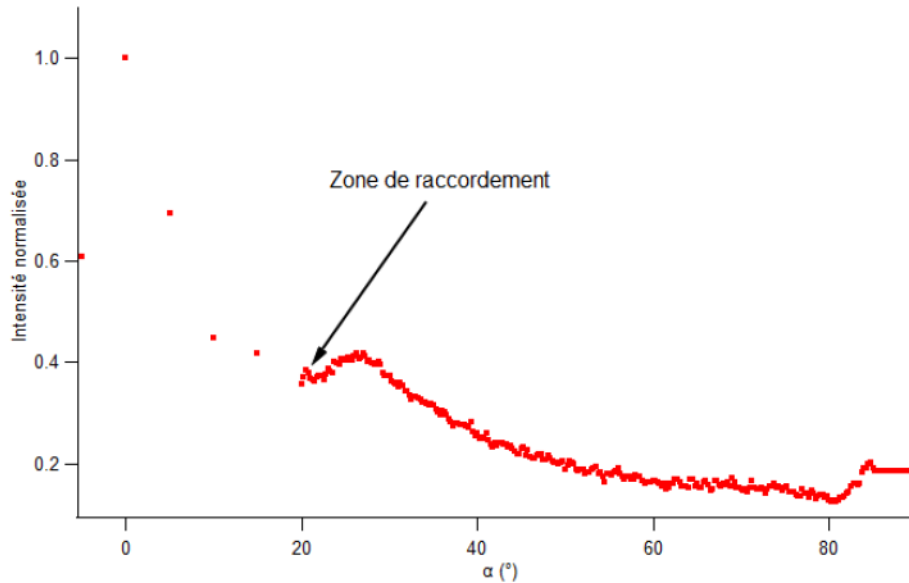


FIGURE 3.28: Raccordement des courbes en intensité en configuration GISAXS entre 20 et 80° et en configuration TSAXS entre -5 et 20°.

Estimation du joint de grain tournant

Calculs à la base de l'estimation

Nous avons vu que la diminution du nombre de couches smectiques lorsque α augmente s'expliquait par un remplacement d'un certain nombre de couches tournantes par des couches parallèles au substrat. En effet, plus les couches tournantes sont proches des centres de courbure plus la distorsion des couches est importante, il peut être alors plus favorable énergétiquement de remplacer ces couches par des couches parallèles au substrat et de former un joint de grain tournant séparant ces deux types de couches. Il est possible d'estimer le profil de ce joint de grain en mesurant l'évolution de l'intensité diffractée par les couches et donc leur nombre en fonction de leur orientation.

En partant du modèle décrit sur la figure 3.5, avec l'hypothèse que pour ces petites épaisseurs il n'y a pas de formation de disinclinaison au-dessus du mur de courbure, on peut calculer géométriquement la distance $r(\alpha)$ entre le joint de grain et le centre de courbure dans le plan perpendiculaire à la direction des stries. Comme l'intensité diffractée est proportionnelle au nombre de couches smectiques pour α donné, on peut exprimer l'intensité comme $I(\alpha) = A(N - n(\alpha))$ où A est un coefficient de proportionnalité, N correspond au nombre total de couches smectiques dans un hémicylindre sans joint de grain et $n(\alpha)$ décrit le nombre de couches smectiques remplacées par des couches parallèles au substrat pour α donné. Pour tenir compte des murs de courbure séparant les hémicylindres, il faut définir l'angle ω entre le sommet du mur de courbure et le substrat (fig 3.5 et 3.6). Pour $\alpha > \omega$, les couches sont uniquement influencées par le joint de grain tournant et l'intensité s'exprime simplement comme:

$$I(\alpha) = A(e - r(\alpha)) \quad (3.8)$$

Les autres couches sont affectées par la présence du mur de courbure et le nombre de couches pour une orientation α est de $N = \frac{e \cos \omega}{d \cos \alpha}$. L'intensité s'exprime alors comme:

$$I(\alpha) = A \left(e \frac{\cos \omega}{\cos \alpha} - r(\alpha) \right) \quad (3.9)$$

On peut alors exprimer le profil du joint de grain tournant comme:

$$r(\alpha) = \begin{cases} \left(e \frac{\cos(\omega)}{\cos(\alpha)} - \frac{I(\alpha)}{A} \right) & \text{lorsque } \alpha \leq \omega \\ \left(e - \frac{I(\alpha)}{A} \right) & \text{lorsque } \alpha \geq \omega \end{cases} \quad (3.10)$$

Si l'on veut calculer quantitativement le profil du joint de grain tournant, nous avons plusieurs inconnues à déterminer: La constante A , l'angle ω associé à la hauteur du mur de courbure et l'épaisseur e . La constante A est liée à l'intensité pour $\alpha = 0^\circ$ selon la formule:

$$y_0 = r(\alpha = 0) = (e \cos \omega - I(\alpha = 0)/A) \quad (3.11)$$

où y_0 correspond à la base du joint de grain tournant (fig 3.5).

Afin de déterminer la valeur de $I(\alpha = 0^\circ) = I_0$, nous avons dû raccorder nos données obtenues en transmission à celles obtenues en réflexion comme nous l'avons expliqué dans la partie précédente. Concernant les données en réflexion, 4 cercles sur 8 obtenus à des positions (en z) différentes (tous les $500 \mu\text{m}$) se superposent quasiment et correspondent donc à une épaisseur moyenne très proche (fig 3.29). En revanche, certaines zones ont donné lieu à des cercles dont l'intensité n'était pas symétrique à cause du fait que le substrat n'est pas parfaitement plat. En effet, avant les mesures en configuration GISAXS, il est nécessaire de régler la position de l'échantillon par rapport au faisceau afin d'avoir un demi-cercle de diffraction droit et symétrique. Par conséquent, on observe souvent un cercle symétrique pour les zones proches de la zone où les réglages ont été faits tandis qu'au fur et à mesure que l'on s'éloigne de cette zone, les cercles perdent leur symétrie car l'échantillon change de forme. Pour le calcul du joint de grain, nous avons en particulier choisi des données en réflexion symétriques donnant des variations proches de celles obtenues par Coursault et al. [iv1] et nous avons raccordé aux mesures en transmission moyennées sur 3 zones de même z (correspondant à l'un des cercles de la fig 3.29) qui ont été mesurées sur les zones au niveau des 4 cercles qui se superposent. Notons que nos données en transmission sont moins précises car nous avons un point tous les 5° dans notre cas alors que une mesure en transmission tous les $0, 2^\circ$ a été faite au cours de l'expérience de Coursault et al..

Pour déterminer la valeur de I_0 nous ajustons la pente observée entre 10 et 20° par une droite et on prend l'ordonnée à l'origine de cette droite pour la valeur de I_0 (fig 3.30). Cela nous a permis de raffiner nos résultats et montrer que comme cela a été observé par Coursault et al. [iv1] pour un film de faible épaisseur, qu'on a un facteur 2 entre l'intensité à 0° et celle à 7° . Autrement dit on n'a pas de couches perpendiculaires supplémentaires dans nos films minces. Nous avons alors déterminé la valeur de $I_0 = 2225$ pour ensuite tracer le profil du joint de grain tournant en remplaçant l'intensité pour les valeurs de $\alpha < 20^\circ$ par une fonction linéaire d'ordonnée à l'origine I_0 (fig 3.31) en accord avec les données en transmission et celle obtenue par Coursault et al..

Les mesures de diffraction de rayons X au synchrotron de Delphine Coursault avaient été faites sur des échantillons dont l'épaisseur a été parfaitement déterminée et avaient permis de déterminer les valeurs de $y_0 = 40\text{nm}$ et $\omega = 30^\circ$ pour une épaisseur $e = 100\text{nm}$. Ces valeurs avaient été obtenues en ajustant le

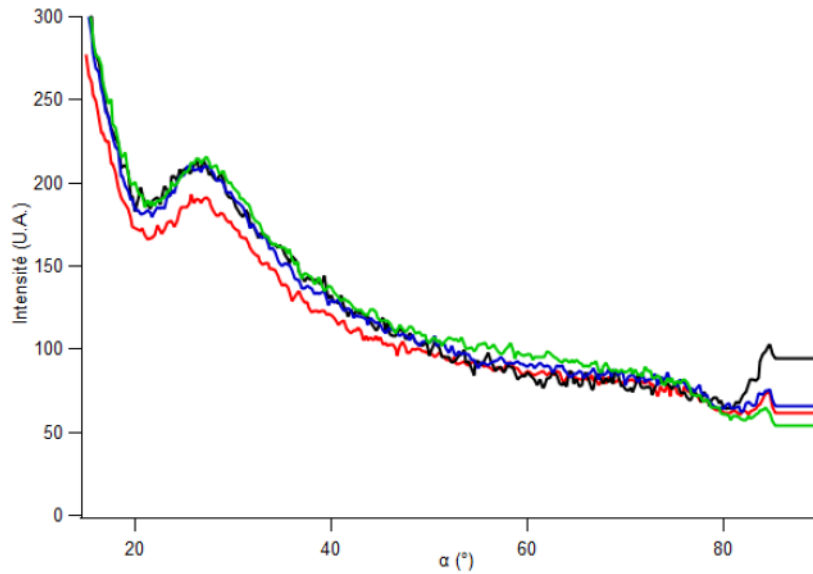


FIGURE 3.29: Evolution de l'intensité diffractée en fonction de α pour 4 zones différentes de l'échantillon

profil du joint de grain tournant par un joint de grain hypothétique sans dislocations. La forme de ce joint de grain hypothétique peut se calculer et s'exprime comme:

$$z_{no-disl}(y) = \frac{y^2 - y_0^2}{2y_0} \quad (3.12)$$

Nous avons donc choisi de nous baser sur ces valeurs pour dans un premier temps déterminer l'épaisseur qui effectivement correspond à un joint de grain sans dislocation à sa base.

Nous avons donc fixé la valeur de ω à 30° et celle de y_0 à $41nm$. Comme nous l'avons vu, l'allure des courbes d'intensité en transmission et en réflexion indiquent une épaisseur proche de l'échantillon fin étudiée par Delphine Coursault, c'est-à-dire $100nm$. Dans notre cas, nous trouvons un bon accord entre le bas du joint de grain tournant et le joint de grain hypothétique sans défaut situé à y_0 pour une épaisseur de $110nm$, ce qui confirme que l'épaisseur de nos échantillons est proche de celle de l'échantillon étudié par Coursault et al. (fig 3.32).

Nous avons également tracé les couches smectiques et estimé la localisation et le vecteur de Burgers des dislocations qui se forment dans le joint de grain tournant. Comme on s'y attend on ne trouve aucune dislocation dans la partie basse du joint de grain qui se superpose avec le joint de grain sans défaut (fig 3.33). Contrairement au joint de grain tournant calculé par Delphine Coursault, le joint de grain calculé à partir de nos données expérimentales présente une discontinuité aux faibles valeurs de α (3.32). Cette discontinuité est en fait liée à la bosse observée en GISAXS entre 20 et 35° . On constate sur la figure 3.33 qu'une dislocation apparaît au niveau de cette discontinuité. Cependant, on observe aussi que cette discontinuité donne lieu à une nouvelle portion de joint de grain qui n'avait pas été observée par Delphine Coursault et que l'on peut ajuster avec un autre joint de grain hypothétique sans dislocation situé à une nouvelle valeur $y'_0 = 39nm$. Comme la "bosse" située entre 20 et 35° n'avait pas été mise en évidence par Delphine Coursault, il est possible que la valeur de y_0 déterminée par celle-ci corresponde à une valeur intermédiaire entre nos valeurs de y_0 et y'_0 . Enfin, on constate que lorsque le joint de grain tournant s'éloigne du second joint de

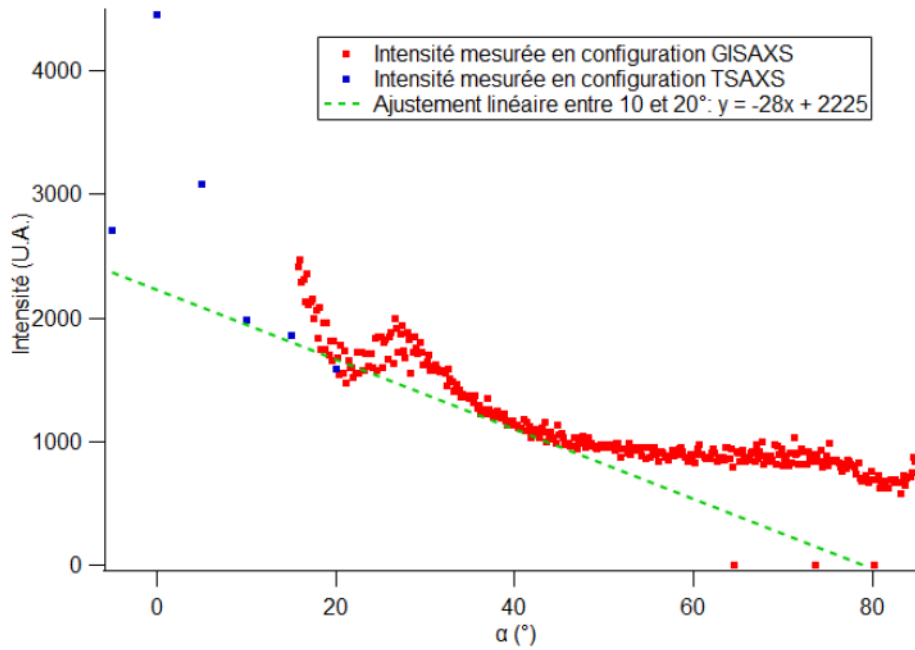


FIGURE 3.30: Raccord entre les données en réflexion et en transmission et ajustement linéaire entre 10 et 20° pour déterminer I_0

grain sans défaut, deux dislocations avec un vecteur de Burgers élevé (7 et 4) se forment au sommet du joint de grain.

Ensuite nous nous sommes intéressés à l'influence de la forme du joint de grain tournant sur la distribution des dislocations en jouant sur l'angle ω . Pour cela nous avons fixé l'épaisseur à 110nm et nous avons augmenté ω à 40°. Il faut alors diminuer y_0 à 35nm afin d'éviter les dislocations en bas du joint de grain, ce qui reste raisonnablement proche des valeurs de Delphine Coursault (fig 3.34). On constate maintenant que la deuxième partie du joint de grain sans dislocations est plus grande, ce qui suggère que cette forme de joint de grain est plus favorable d'un point de vue énergétique. En effet, dans le joint de grain tournant le coût en énergie est dominé par les dislocations [iv7]. On remarque que des dislocations de vecteur de Burgers élevé apparaissent toujours au sommet du joint de grain mais que la valeur globale des vecteurs de Burgers est moins élevé avec 6 et 3 en haut du joint de grain tournant.

Si l'on augmente davantage l'angle ω à 50°, il faut diminuer la valeur de y_0 à 28 nm, ce qui est trop éloigné de la valeur de y_0 déterminée par Coursault et al.. De plus, en accord avec Coursault et al. une valeur de ω à 50° doit correspondre à un échantillon de grande épaisseur (200 nm). En effet, afin de retrouver une valeur de y_0 à 41 nm, il est nécessaire d'augmenter l'épaisseur du film à 152 nm, qui est une épaisseur pour laquelle on pourrait s'attendre à observer l'apparition d'une zone de couches perpendiculaires supplémentaires au niveau du substrat [iv1]. Or nous avons vu que l'évolution de l'intensité mesurée en transmission permettait d'exclure cette possibilité. Nous pouvons donc écarter la formation d'un joint de grain tournant avec $\omega = 50^\circ$. Finalement, étant donné que le joint de grain formé pour $\omega = 40^\circ$ présente une zone sans dislocations de plus grande taille que pour $\omega = 30^\circ$, nous choisissons ce profil pour modéliser la structure des stries huileuses à faible épaisseur (110 nm). Le modèle que nous proposons confirme ainsi la présence de 3 dislocations au niveau du joint de grain tournant et nous apprend que deux de ces dislocations sont situées au sommet et ont un vecteur de Burgers élevé (6 et 3) tandis que la dernière dislocation est située à proximité du substrat avec un faible vecteur de Burgers de 2. Ces résultats confirment donc bien la possibilité d'induire la coexistence du joint de grain avec des dislocations quand l'angle définissant le joint de

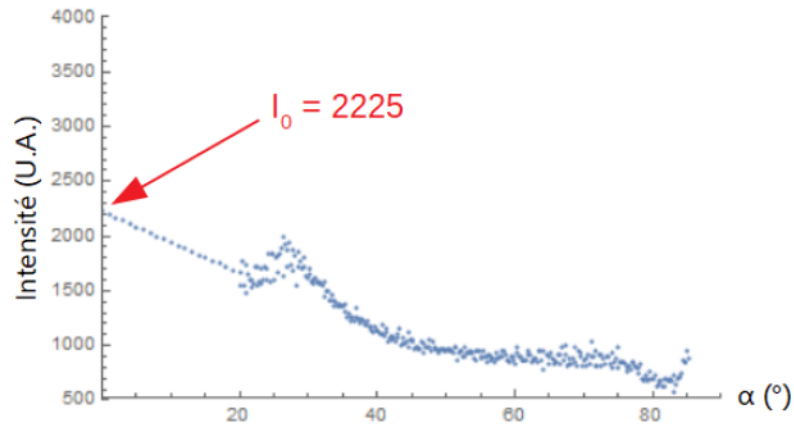


FIGURE 3.31: Courbe en intensité utilisée pour le calcul du profil du joint de grain tournant

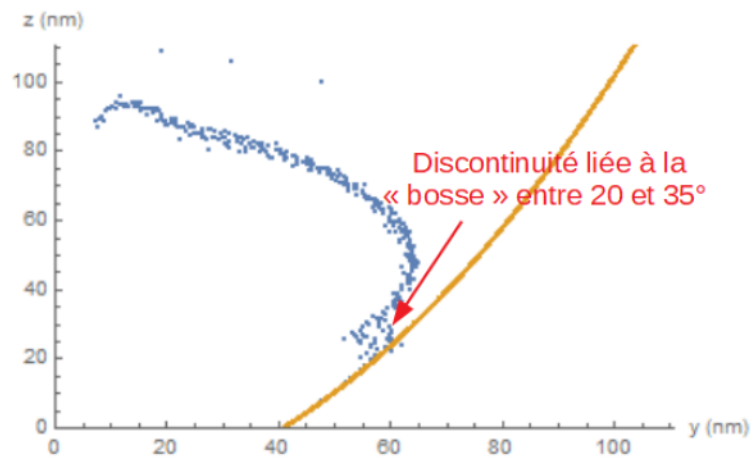


FIGURE 3.32: Profil du joint de grain tournant pour $y_0 = 41\text{nm}$, $\omega = 30^\circ$, $I_0 = 2225$ et $e = 110\text{nm}$. La courbe orange correspond au profil d'un joint de grain sans dislocations

grain est grand [iv8], mais montrent également que si le joint de grain est trop petit, il n'y a pas de coniques focales qui se développent, même pour des très grands angles de désorientation, entre 90° et 180° . Par ailleurs nous avons pu établir de façon précise comment ces dislocations se localisent sur le joint de grain et quel est leur vecteur de Burger exact. Cela nous permettra de faire le lien par la suite entre ce nouveau modèle de stries huileuses et l'auto-assemblage des nanoparticules d'or.

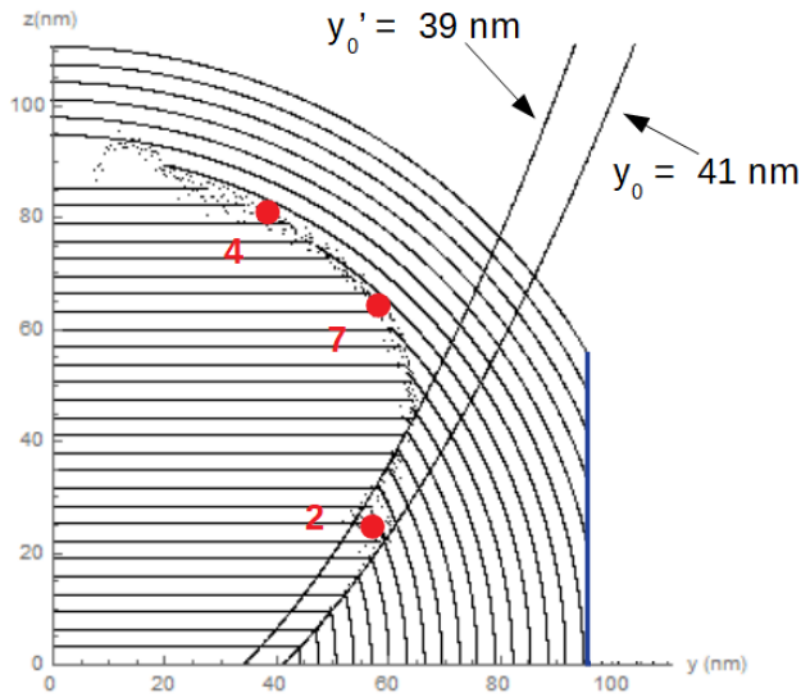


FIGURE 3.33: Profil du joint de grain tournant pour $y_0 = 41\text{nm}$, $\omega = 30^\circ$, $I_0 = 2225$ et $e = 110\text{nm}$. Les dislocations avec leur vecteur de Burgers associé sont indiquées en rouge

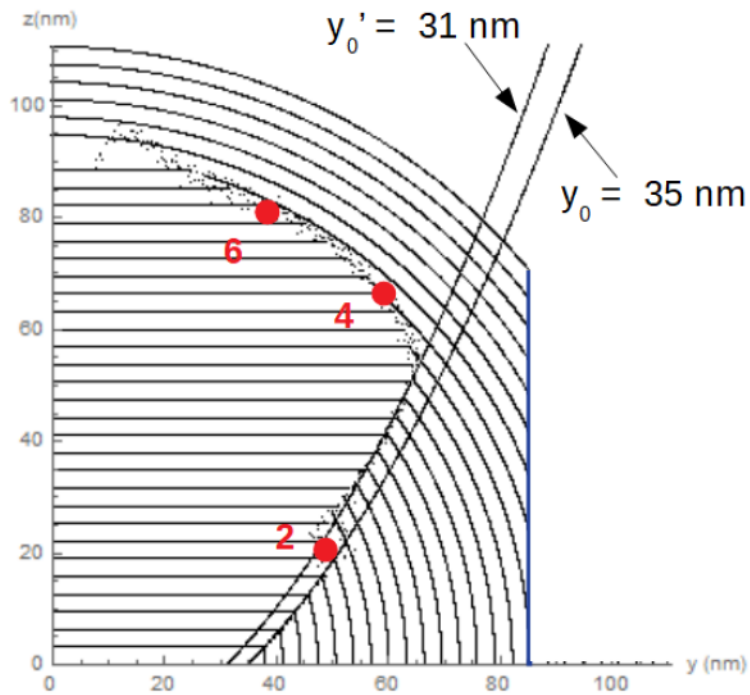


FIGURE 3.34: Profil du joint de grain tournant pour $y_0 = 35\text{nm}$, $\omega = 40^\circ$, $I_0 = 2225$ et $e = 110\text{nm}$. Les dislocations avec leur vecteur de Burgers associé sont indiquées en rouge

Evolution de la période des couches smectiques en fonction de leur orientation

Comme nous l'avons dit précédemment, le cercle de diffraction obtenu en configuration GISAXS n'est pas parfaitement circulaire. Ceci signifie que la valeur de q et donc de l'épaisseur des couches n'est pas constante selon l'orientation des couches, il y a une déformation des couches en "dilatation". Le traitement des données en réflexion par Mathematica nous a permis d'extraire l'évolution de q en fonction de l'angle α entre 20 et environ 80° (fig 3.35). Pour les valeurs de q entre 0 et 20°, nous avons également traité les données en transmission. Contrairement à l'intensité diffractée qui dépend fortement de la configuration expérimentale, la valeur de q ne devrait pas changer selon que l'on se trouve en réflexion ou en transmission. Ainsi, on s'attend à la même valeur de q pour $\alpha = 20^\circ$. Cependant, nous avons constaté que ce n'est pas le cas et que nous avons un écart systématique d'environ $0,03 \pm 0,005 \text{ nm}^{-1}$ entre les mesures en réflexion et les mesures en transmission pour $\alpha = 20^\circ$. Nous n'avons pas clairement identifié les raisons de cet écart pour le moment mais nous pensons qu'il peut s'agir d'un problème de parallaxe étant donné que nous avons mis en évidence que cet effet est systématique quel que soit le film observé (nous avons observé l'effet également à plus grande épaisseur de film avec les mêmes variations de q).

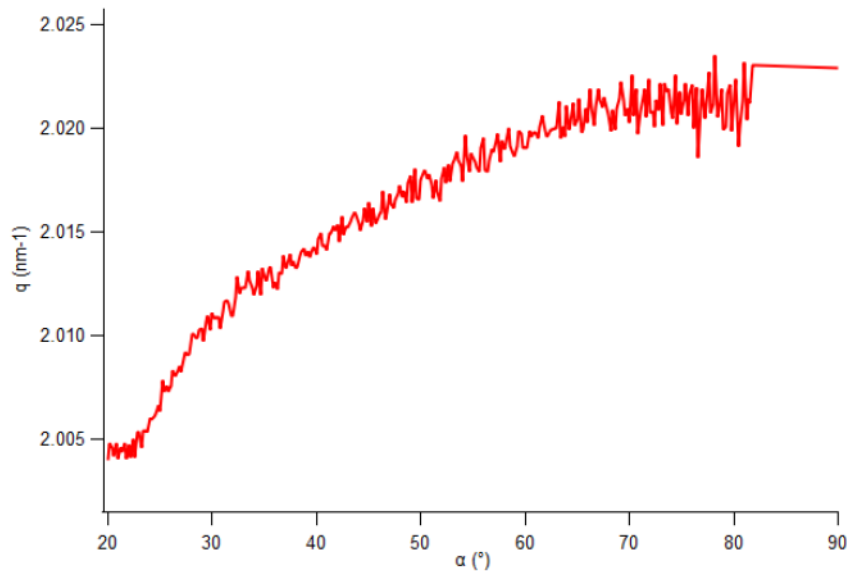


FIGURE 3.35: Evolution de la position en q du cercle de diffraction en réflexion pour l'échantillon de stries huileuses de faible épaisseur ($\sim 110 \text{ nm}$) décrit dans la partie précédente

On constate sur la figure 3.35 que pour toutes les valeurs de α comprises entre 20 et 80°, les valeurs de q mesurées en réflexion sont supérieures à $2,000 \text{ nm}^{-1}$ correspondant à la valeur de q pour une couche smectique sans compression ou dilatation [iv9]. Par conséquent, les mesures en réflexion suggèrent que les couches dont l'orientation est comprise entre 20 et 80° et qui sont proches du joint de grain tournant ont une épaisseur plus faible que des couches smectiques normales et sont donc comprimées dans les stries huileuses. Nous verrons que dans un échantillon de stries huileuses à grande épaisseur plus proche d'un échantillon de cristal liquide smectique bulk, la valeur de q est effectivement inférieure à celle mesurée dans l'échantillon fin, ce qui confirme l'hypothèse de compression des couches smectiques dans l'échantillon fin.

En plus de présenter une augmentation de q par rapport à un échantillon bulk, on remarque que cette augmentation est de plus en plus importante quand α augmente. On peut expliquer cela par le fait qu'en accord avec le modèle de joint de grain proposé dans la partie précédente (fig 3.34), des dislocations avec un fort vecteur de Burgers sont concentrées en haut du joint de grain et doivent donc notablement affecter les

couches smectiques à proximité du joint de grain pour les grandes valeurs de α . Par ailleurs la figure 3.34 montre clairement que le nombre de couches smectiques diminue lorsque α augmente en lien direct avec la faible épaisseur du film. Comme l'influence du joint de grain doit diminuer pour les couches les plus éloignées du joint de grain et que l'on mesure la valeur de q moyenne pour toutes les couches smectiques pour α donné, l'effet du joint de grain est le plus apparent pour les valeurs de α où le nombre de couches est le plus faible, ce qui correspond au sommet du joint de grain (fig 3.34). On notera ainsi qu'en haut du joint de grain, on mesure uniquement 3 à 4 couches en moyenne au plus près du joint de grain avec dislocations. Il est intéressant de constater que la variation de période induite par le joint de grain y est d'environ 1,5% si on considère la valeur bulk naturelle comme autour de $1,99 \text{ nm}^{-1}$. On reste avec des variations très faibles en lien avec les énergies de dilatations beaucoup plus fortes que celles de rotation, une caractéristique bien connue des structures smectiques [iv7].

En revanche, il est intéressant de noter qu'entre 20° et 26° , la position en q ne varie quasiment plus. Sur le modèle de stries huileuses proposé, on constate que ces valeurs de α correspondent aux couches situées au niveau de la discontinuité en bas du joint de grain (fig 3.36). Cette observation confirme la présence d'une discontinuité dans la structure et donc la présence d'une dislocation dans le joint de grain. Il est à noter que ces résultats de la figure 3.35 peuvent être complétés par ce qui peut être obtenu à partir de l'analyse du second cercle dont la variation d'intensité est présentée sur la figure 3.26. On observe la même évolution en position de q (fig 3.37) qui se prolonge aux petits angles de telle sorte que l'arrêt de la variation de q à 20° apparaît en fait comme un méplat, q continuant de diminuer à petits angles vers les valeurs plus proches de celles du bulk. Ces résultats suggèrent que plus que les dislocations, c'est le joint de grain qui induit une forte déformation élastique des couches smectiques et non seulement des couches smectiques qui s'y connectent, mais également de proche en proche sur une large distance.

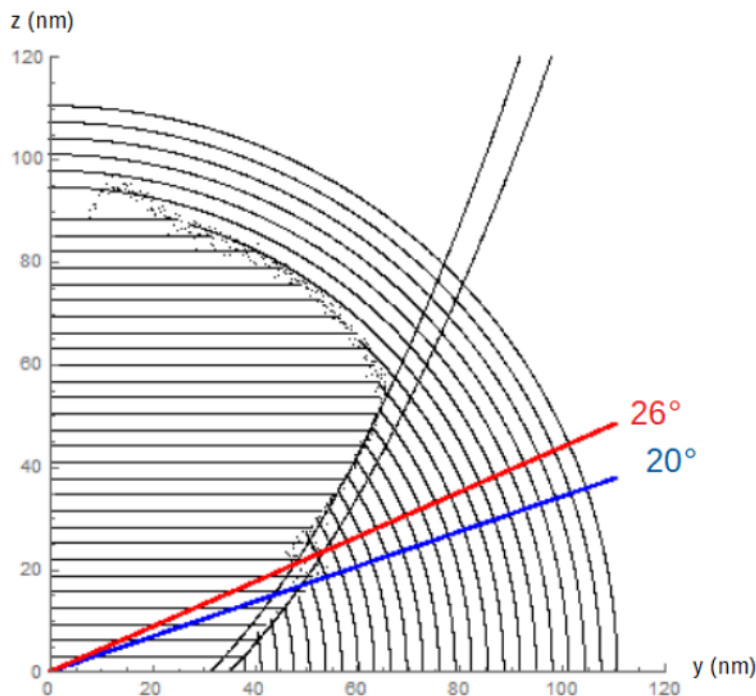


FIGURE 3.36: Schéma indiquant la zone où la valeur de q est minimale et constante sur le modèle de stries huileuses proposé

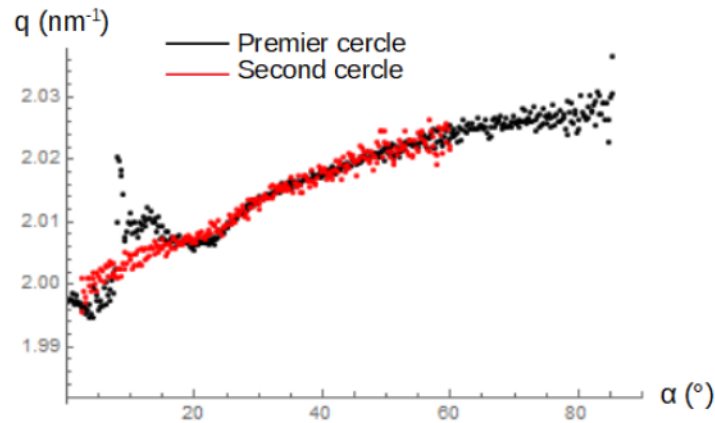


FIGURE 3.37: Evolution en q obtenue en configuration GISAXS sur la zone donnant lieu à deux de diffraction.

Evolution de la structure du film quand l'épaisseur augmente

Comme nous l'avons dit plus haut, on attend que les déformations des couches smectiques par le joint de grain diminuent lorsque les couches smectiques s'éloignent du joint de grain [iv10]. A partir d'un certain nombre de couches, celles-ci ne doivent plus être affectées par le joint de grain tournant et doivent donc avoir une épaisseur similaire à celle observée dans du 8CB bulk sans déformation. On est donc proche de cette situation lorsque l'épaisseur des films de stries huileuses augmente. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à l'évolution de la valeur de q pour un échantillon épais ($\sim 200\text{ nm}$ d'épaisseur d'après les images de microscopie optique). Il faut noter néanmoins que c'est un échantillon qui contient des nanoparticules, étant donné que c'est l'échantillon décrit dans l'étude de diffraction des rayons X du chapitre 4. Cependant nous avons mis en évidence que dans cet échantillon, les nanoparticules ne couvrent que 24% de la surface, de telle sorte qu'on peut considérer la majorité des couches smectiques comme non affectées par la présence des nanoparticules.

L'évolution de l'intensité diffractée en configuration GISAXS de ces échantillons (fig 3.38) est similaire à celle obtenue par Delphine Coursault sur des films épais de 230 nm . On constate en effet l'absence de la "bosse" mise en évidence entre 20 et 35° et une intensité quasiment constante entre 40 et 80° , ce qui suggère une faible influence du joint de grain tournant en lien avec un grand nombre de couches smectiques faiblement perturbées et situées autour et au-dessus dont le signal cache celui des couches au plus près du joint de grain.

Si on s'intéresse à l'évolution de la position en q pour l'échantillon épais, on constate effectivement que les valeurs mesurées sont inférieures à celles obtenues pour l'échantillon fin pour toutes les valeurs de α (fig 3.40). Ce résultat confirme donc le fait que de la compression a lieu pour toutes les orientations α . Dans le film épais, comme les déformations des couches smectiques s'atténuent au bout d'un certain nombre de couches, il est possible que les couches les plus éloignées du joint de grain tournant ne soient pas comprimées. Si on étudie la littérature, il est difficile de connaître la valeur exacte de q pour le 8CB, à 25°C , dont on sait seulement qu'elle est autour de 2 nm^{-1} [iv9]. Nous reviendrons dessus un peu plus loin mais il apparaît raisonnable de faire l'hypothèse que cette valeur est entre $1,98$ et $1,995\text{ nm}^{-1}$. En tenant compte de la largeur des gaussiennes issues du signal de film mince (variant entre $0,014\text{ nm}^{-1}$ et $0,018\text{ nm}^{-1}$), on peut en déduire que toutes les couches smectiques du film mince sont comprimées et que la longueur de pénétration des déformations créées par le joint de grain tournant est supérieure à l'épaisseur totale des couches en rotation dans le film mince pour α compris entre 20 et 80° . D'après le modèle proposé

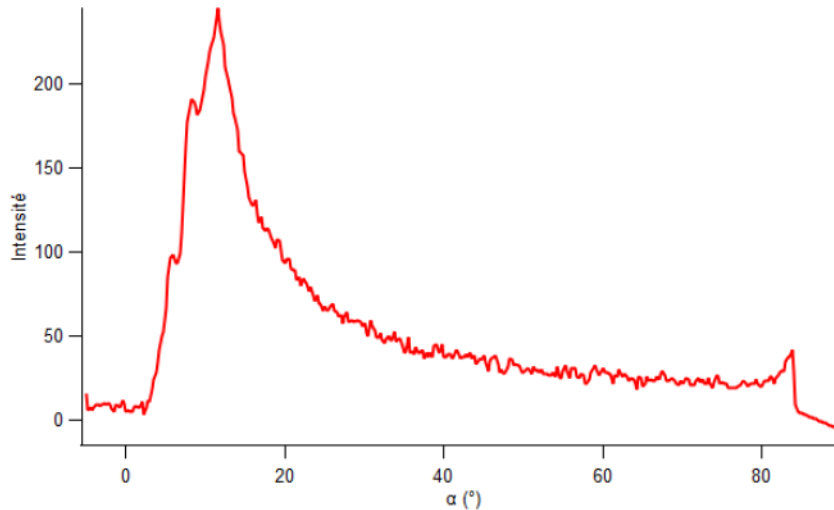


FIGURE 3.38: Evolution de l'intensité diffractée en configuration GISAXS par un échantillon de grande épaisseur en fonction de α

précédemment, le nombre de couche à 20° est de 11 d'après la formule $N - n(\alpha) = \frac{e \cos \omega}{d \cos \alpha} - \frac{r(\alpha)}{d} = \frac{110 \cos 40}{d \cos 20} - \frac{r(20)}{d} = 28 - 17 = 11$ où e correspond à l'épaisseur du film de stries huileuses (110 nm) et d décrit l'épaisseur d'une couche smectique ($3,16 \text{ nm}$), la compression des couches se propage donc sur plus de 11 couches smectiques.

En représentant l'image du cercle de diffraction en réflexion de l'échantillon épais en coordonnées polaires (fig 3.39) où l'abscisse représente l'angle α et l'ordonnée représente la valeur de q , nous avons ajusté pour chaque valeur de α l'intensité du signal par une gaussienne. Cependant, nous avons constaté qu'à partir de 26° la gaussienne présentait un épaulement puis se séparait en deux pics distincts que nous avons finalement ajusté par deux gaussiennes. Il semble donc que le signal se sépare en deux parties qui évoluent de manière totalement différente (fig 3.40) avec un signal large dont la position en q augmente légèrement avec α et un signal fin présentant des valeurs de q plus faibles et qui diminuent avec α . Ce résultat peut être interprété comme le fait que les stries huileuses de l'échantillon épais sont constituées de deux types de couches smectiques qui varient différemment avec α . Sur la figure 3.40 nous avons représenté la position moyenne en q des deux signaux, larges et fins, comparée à la position en q du signal de l'échantillon fin.

Le signal large indique une grande distribution en épaisseur de couches suggérant qu'elles sont situées au voisinage d'une zone de déformation. De plus, l'évolution en q bien que moins prononcée est similaire entre 27 et 60° à celle de l'échantillon de faible épaisseur. Ceci suggère que les couches smectiques liées à ce signal large correspondent aux mêmes couches comprimées par le joint de grain tournant. Nous avons vu que la longueur de pénétration de ces déformations dans l'échantillon fin dépassait l'épaisseur totale de couches tournantes, c'est pourquoi dans un échantillon plus épais la déformation peut se propager sur un plus grand nombre de couches smectiques et la moyenne en q des couches déformées doit donc être plus faible (le nombre de couches faiblement déformées augmente). De plus, on remarque que la largeur du signal large de l'échantillon épais est plus grande que celle de l'échantillon de faible épaisseur en accord avec un nombre de couches déformées différent (fig 3.41).

Le fait qu'en tenant compte de la largeur en q les signaux de l'échantillon épais et de l'échantillon fin se recouvrent de manière quasiment totale confirme que les couches smectiques liées au signal large du film épais sont celles qui sont situées au voisinage du joint de grain tournant et qui sont donc comprimées par celui-ci. Ainsi, en supposant que la valeur de l'angle ω augmente à 50° , en accord avec l'échantillon

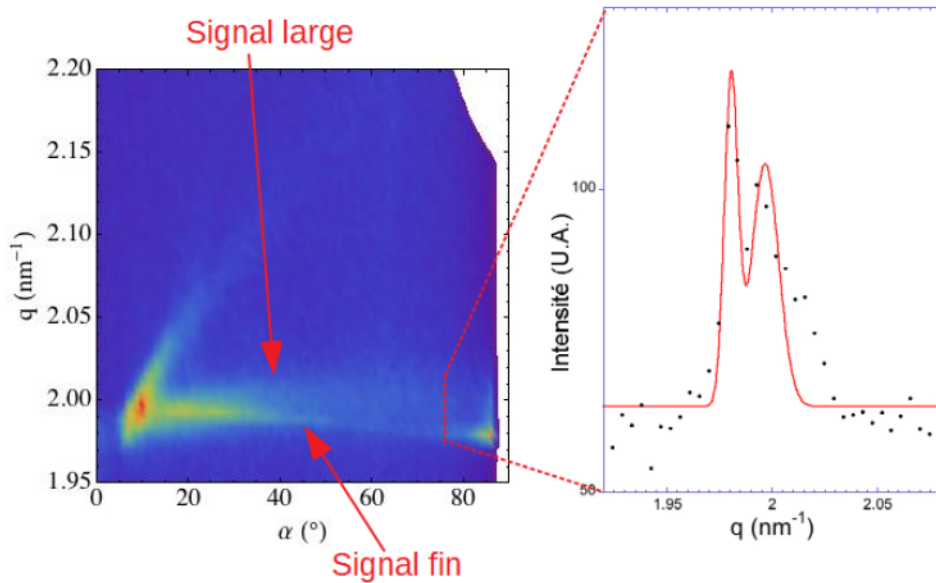


FIGURE 3.39: Images en coordonnées polaires de l'intensité diffractée par les stries huileuses en réflexion pour un échantillon épais

étudié en diffraction des rayons X par Delphine Coursault [iv1], et pour une épaisseur moyenne de 200nm (d'après la microscopie optique) on trouve que le nombre de couches smectiques pour $\alpha = 20^\circ$ est de $N(20) - n(20) = \frac{200}{d} \frac{\cos 50}{\cos 20} - \frac{r(20)}{d} = 43 - 17 = 26$ couches smectiques (comme la forme du joint de grain n'évolue pas en fonction de l'épaisseur, la valeur de $r(20^\circ)$ reste la même). Si on considère que dans cet échantillon épais, comme discuté au paragraphe suivant, il y a des couches smectiques non comprimées par le joint de grain, on peut en déduire que la longueur de pénétration des déformations du joint de grain pour $\alpha = 20^\circ$ est comprise entre 11 et 26 couches smectiques. Par ailleurs, on observe qu'à partir de 60° environ, la position moyenne du signal large se met à décroître comme on le voit sur la courbe bleu de la figure 3.40. Cette observation pourrait confirmer le résultat observé sur le film mince au niveau de la dislocation présente en bas du joint de grain : les distorsions élastiques au niveau des dislocations seraient moins fortes qu'au niveau du joint de grain tournant et finalement ces dislocations permettraient peut-être de relaxer les contraintes amenées par le joint de grain. En effet, on attend deux dislocations en haut du joint de grain, correspondant à des angles α supérieurs à 60° pour lesquels effectivement la compression des couches se met à diminuer. Si cet effet en haut du joint de grain n'a pas été vu sur le film mince c'est que, comme nous l'avons déjà souligné, il n'y a pas assez de couches smectiques au sommet du joint de grain en film mince de telle sorte que les couches hautement déformées dominent. On peut d'ailleurs en déduire que la déformation de la période autour de 1,5% en haut du joint de grain peut être plus élevée en l'absence de dislocation, par exemple en bas du joint de grain. Finalement on peut utiliser ces nouveaux résultats pour estimer l'énergie élastique stockée par le joint de grain tournant. Nous avons vu au chapitre 1 qu'elle s'exprime comme $B\gamma^2$, avec B la compressibilité du 8CB et γ sa dilatation relative. Pour le 8CB B est défini par $\lambda \sim \sqrt{K/B} = 3\text{nm}$ [iv11] avec $K = 7 \times 10^{-11}\text{J/m}$ [iv12] de telle sorte que $B = 7,78 \times 10^6\text{J/m}^3$. Si on considère que la compression s'étend sur n couches, donc $n \times 3,16\text{nm}$, avec une compression moyenne autour de 0,75%, répartie sur un joint de grain de longueur environ 150nm , on obtient une énergie élastique pour le joint de grain égale à $0,5 \times 7,78 \times 10^{-21} \times 0,0075^2 \times n \times 3,16 \times 150 = 4,43 \times 10^{-21}\text{J/nm}$, qui reste bien moins élevée que l'énergie moyenne trouvée par dislocation pour les dislocations obtenues le long du joint de grain, autour de $2,5 \times 10^{-19}\text{J/nm}$, confirmant que la perte de l'ordre cristal liquide est beaucoup

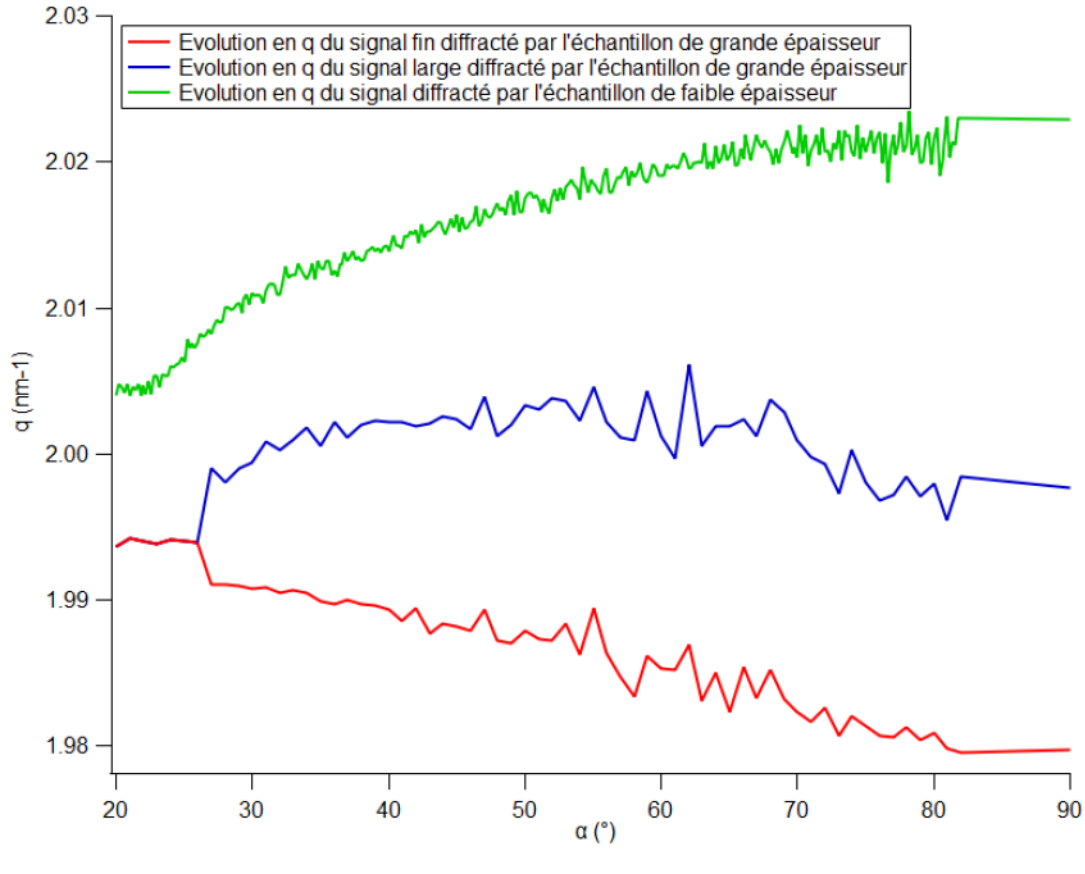


FIGURE 3.40: Comparaison de l'évolution en q entre un échantillon de faible épaisseur et un échantillon de grande épaisseur

plus coûteuse que les déformations élastiques, suggérant que ce qui domine nettement dans le coût d'une dislocation est son énergie de coeur. Notons que cela porte le doute sur les analyses qui ont pu être faites dans le passé, alors que ces énergies de coeur étaient encore mal connues. On s'attend finalement à ce que des dislocations ne se forment que très peu dans un joint de grain, si les conditions d'ancrage ne l'imposent pas, ce qui est le cas de nos systèmes où l'ancrage impose une rotation à 90° des couches smectiques et donc la présence de ce joint de grain enterré.

En plus de présenter une faible largeur, le signal fin donne une valeur de q proche de celle correspondant au 8CB bulk variant entre $1,995$ et $1,99 \text{ nm}^{-1}$. Cela suggère donc que le signal fin obtenu sur l'échantillon de grande épaisseur doit correspondre à des couches éloignées du joint de grain tournant et dont l'épaisseur pour α donné est proche de celle du volume. Ce qui est néanmoins très étonnant et que nous ne comprenons pas bien, est la variation observée de cette valeur de q quand l'orientation des couches varie, qui est du même ordre de grandeur que la variation moyenne du signal large. Notons que cet effet reste faible avec une variation de q de l'ordre de seulement 1% mais il est très net. On peut penser qu'il pourrait être lié à deux interfaces de nature différente, un substrat qui induirait plutôt de la compression et une interface avec l'air qui induirait plutôt de la dilatation ?

Il faut néanmoins noter qu'il est possible que les évolutions en q observées ne soient pas seulement dues à la structure et aux défauts topologiques des stries huileuses mais également à la présence de nanoparticules d'or dans l'échantillon de grande épaisseur. Cependant, comme nous le verrons au chapitre suivant, nous avons estimé que seulement 24% de la surface de cristal liquide est occupée par des nanoparticules, on s'attend donc à ce que la majorité du signal diffracté par les couches smectiques soit dominé par

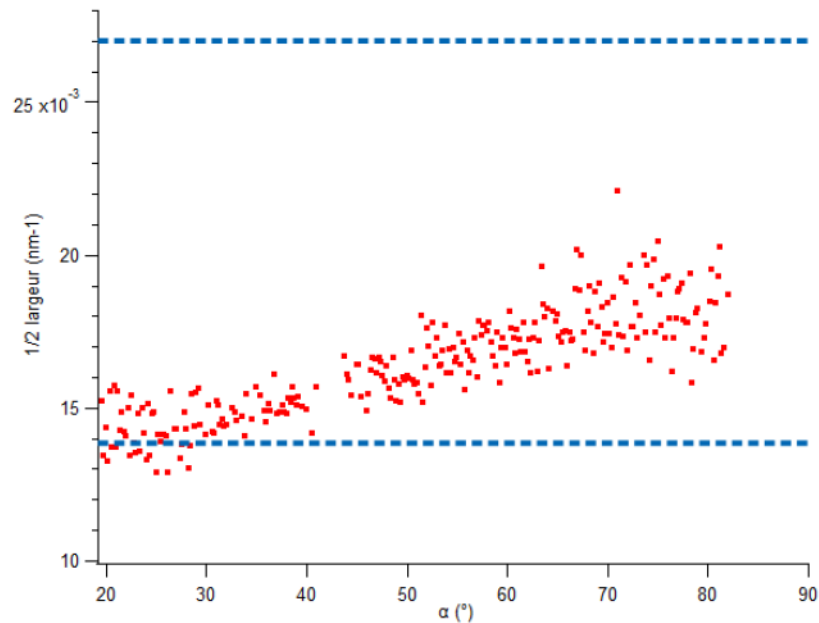


FIGURE 3.41: Evolution de la largeur du cercle de diffraction pour l'échantillon fin en fonction de l'angle α (points rouge). En raison de la faible intensité du signal et du recouvrement entre les deux gaussiennes pour l'échantillon épais, nous n'avons pas pu mesurer la largeur du signal large pour toutes les valeurs de α . Cependant, en mesurant la largeur du signal large pour des valeurs de α où les gaussiennes sont suffisamment séparées, nous pouvons déterminer les largeurs minimales et maximales (indiquées en bleu)

les zones de stries huileuses sans nanoparticules. Afin d'être définitivement fixé sur l'évolution de la structure des stries huileuses à grande épaisseur, il serait très intéressant maintenant de réaliser ces mesures de diffraction des rayons X au synchrotron sur des échantillons de stries huileuses de différentes épaisseurs et sans nanoparticules.

3.4 Conclusion

En conclusion, grâce à des mesures mieux résolues en lien probable avec l'utilisation d'un détecteur Eiger, nous avons précisément déterminé la nature et la localisation des dislocations le long du joint de grain tournant enterré au plus près du centre de courbure des couches smectiques en hémicylindres aplatis, caractéristiques des stries huileuses smectiques, 3 dislocations se succèdent, une au plus près du substrat de vecteur de Burger 2 et deux en haut du joint de grain tournant, de vecteurs de Burger 6 et 4. Par ailleurs une étude des valeurs de vecteurs de transfert en fonction de la désorientation des couches nous a permis d'aller plus loin et de montrer que la déformation en compression des couches est essentiellement liée à la présence du joint de grain et s'atténue au niveau des dislocations. On a ainsi pu estimer une compression maximale des couches au plus près du joint de grain autour de 1,5%, qui s'étend sur une vingtaine de couches tout en s'atténuant, pour mener à une énergie en compression du joint de grain tournant par unité de longueur qui reste un ordre de grandeur plus petite que celle des coeurs de dislocations. Par ailleurs, en film épais, nous mettons en évidence de façon surprenante que les couches non comprimées, donc éloignées du joint de grain tournant, sont au contraire dilatées, de façon variable avec l'orientation des couches (de plus en plus dilatées quand on s'approche des couches planes). L'origine de ce phénomène pourrait être liées à la nature du film mince, comprimé entre deux interfaces différentes, le substrat et l'air. Ces résultats sont d'une part importants dans le cadre des études fondamentales des structures des défauts topologiques

crystal liquide, à l'échelle nanométrique. Mais également, ils permettront d'appréhender plus finement les résultats en présence de nanoparticules, présentés dans les chapitres suivants.

3.5 References

- [iv1] D. Coursault, B. Zappone, A. Coati, A. Boulaoued, L. Pelliser, D. Limagne, N. Boudet, B. H. Ibrahim, A. de Martino, M. Alba, M. Goldmann, Y. Garreau, B. Gallas, and E. Lacaze, "Self-organized arrays of dislocations in thin smectic liquid crystal films", *Soft Matter*, vol. 12, pp. 678–688, 3 2016. DOI: [10.1039/C5SM02241J](https://doi.org/10.1039/C5SM02241J). [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C5SM02241J>.
- [iv2] I. Nemitz, I. Gryn, N. Boudet, R. Lemieux, M. Goldmann, B. Zappone, R. G. Petschek, C. Rosenblatt, and E. Lacaze, "Observations of a streak texture in the hybrid-aligned smectic-c phase", vol. 14, Jan. 2018.
- [iv3] I. Smalyukh, "Light in anisotropic media", 2018.
- [iv4] D. Coursault, "Décoration de réseaux linéaires de défauts smectiques par des nanoparticules d'or", thesis, Paris 6, Jan. 2013. [Online]. Available: <http://www.theses.fr/2013PA066080> (visited on 11/27/2018).
- [iv5] I. Gryn, E. Lacaze, R. Bartolino, and B. Zappone, "Controlling the Self-Assembly of Periodic Defect Patterns in Smectic Liquid Crystal Films with Electric Fields", English, *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, no. 1, pp. 142–149, Jan. 2015, WOS:000347242900015, ISSN: 1616-301X. DOI: [10.1002/adfm.201402875](https://doi.org/10.1002/adfm.201402875).
- [iv6] J. Ilavsky, "Nika: Software for two-dimensional data reduction", English, *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 45, pp. 324–328, Apr. 2012, WOS:000302808300021, ISSN: 0021-8898. DOI: [10.1107/S0021889812004037](https://doi.org/10.1107/S0021889812004037).
- [iv7] M. Kléman, *Points, lignes, parois dans les fluides anisotropes et les solides cristallins*, ser. Points, lignes, parois dans les fluides anisotropes et les solides cristallins vol. 1. Éditions de physique, 1977.
- [iv8] C. Williams and M. Kléman, "Dislocation, grain boundaries and focal conics in smectics a", *Journal de Physique Colloques*, vol. 36, pp. C1-315-C1-320, 1975. DOI: [10.1051/jphyscol:1975152](https://doi.org/10.1051/jphyscol:1975152).
- [iv9] D. Davidov, C. Safinya, M. Kaplan, S. Dana, R. Schaetzing, R. Birgeneau, and J. Litster, "High-Resolution X-Ray and Light-Scattering Study of Critical Behavior Associated with the Nematic-Smectic-a Transition in 4-Cyano-4'-Octylbiphenyl", English, *Phys. Rev. B*, vol. 19, no. 3, pp. 1657–1663, 1979, WOS:A1979GR34700040, ISSN: 0163-1829. DOI: [10.1103/PhysRevB.19.1657](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.19.1657).
- [iv10] P. O. et P. Pieranski, *Smectic and columnar liquid crystals : Concepts and physical properties illustrated by experiments*. Taylor and Francis, 2005.
- [iv11] M. Benzekri, T. Claverie, J. Marcerou, and J. Rouillon, "Nonvanishing of the Layer Compressional Elastic-Constant at the Smectic-a to Nematic Phase-Transition - a Consequence of Landau-Peierls Instability", English, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, no. 16, pp. 2480–2483, Apr. 1992, WOS:A1992HP80100019, ISSN: 0031-9007. DOI: [10.1103/PhysRevLett.68.2480](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.68.2480).
- [iv12] M. Bradshaw, E. Raynes, J. Bunning, and T. Faber, "The Frank Constants of Some Nematic Liquid-Crystals", English, *Journal De Physique*, vol. 46, no. 9, pp. 1513–1520, 1985, WOS:A1985AQU3400008, ISSN: 0302-0738. DOI: [10.1051/jphys:019850046090151300](https://doi.org/10.1051/jphys:019850046090151300).

Chapter 4

Piégeage de nanoparticules d'or : de la chaînes aux rubans

4.1	Evolution de l'auto-assemblage en fonction de la densité en nanoparticules dans le cristal liquide	118
4.1.1	Evolution de la LSPR	118
	Préparation des échantillons	118
	Mise en évidence des auto-assemblages de nanoparticules dans les stries huileuses	120
4.1.2	Rôle de la concentration en nanoparticules	126
4.2	Etude de la structure des rubans/monocouches par diffraction des rayons X au synchrotron	131
4.2.1	Monocouche sans cristal liquide	132
4.2.2	Structure des monocouche dans le cristal liquide	135
4.2.3	Orientation des monocouches de nanoparticules dans les stries huileuses	136
4.2.4	Taille moyenne des monocouches hexagonales	139
4.3	Auto-assemblage des nanoparticules dans les stries huileuses à forte concentration	142
4.4	Conclusion	144
4.5	References	146

Abstract

L'organisation des couches smectiques au sein des stries huileuses de 8CB pur a pu être mise en évidence lors de la thèse de Delphine Coursault. Cette structure avait été déterminée grâce à une combinaison de différentes techniques comme la microscopie optique, l'AFM et surtout la diffraction des rayons X au synchrotron. Il a été ainsi montré que la courbure des couches smectiques entraînait l'apparition de plusieurs défauts topologiques dans les hémicylindres. Grâce à nos mesures de diffraction de rayons X au synchrotron sur des échantillons de 8CB pur, nous avons pu proposer un modèle plus détaillé des stries huileuses en mettant en évidence la localisation des défauts topologiques et en estimant leurs vecteurs de Burgers respectifs. Les défauts linéaires comme les dislocations se sont révélés particulièrement efficaces pour le piégeage de nanoparticules d'or de 4 nm de diamètre et ont conduit à la formation de chaînes de nanoparticules orientées parallèlement aux stries huileuses [v1]. Une évolution de l'organisation des nanoparticules dans les stries huileuses avait été observée lorsque la concentration en nanoparticules augmentait avec la formation de rubans de nanoparticules toujours orientés selon la direction des hémicylindres. Dans ce chapitre, nous verrons qu'un comportement similaire est observé pour des nanoparticules légèrement plus grande (6 nm de diamètre) et que les rubans peuvent évoluer vers une structure 2D isotrope. Une étude par diffraction des rayons X au synchrotron d'échantillons de stries huileuses avec nanoparticules ont permis de montrer que cette structure 2D correspond à des monocouches hexagonales dont la direction (10) est orientée parallèlement aux stries huileuses en lien avec une orientation imposée les défauts linéaires ce qui permet de suggérer un mécanisme de la formation des rubans et monocouches quand la concentration augmente au-delà d'une valeur limite liée à la formation de chaînes.

4.1 Evolution de l'auto-assemblage en fonction de la densité en nanoparticules dans le cristal liquide

4.1.1 Evolution de la LSPR

Préparation des échantillons

Afin de rester cohérents avec les résultats obtenus durant la thèse de Delphine Coursault, nous avons également utilisé des nanoparticules d'or sphériques stabilisées dans du toluène par des ligands dodécane-thiol. L'avantage de ce type de nanoparticules réside dans le fait qu'elles sont très stables dans les solvants organiques comme le toluène, ce qui permet un mélange facile avec le 8CB. En effet, le 8CB étant très soluble dans le toluène nous préparons généralement des solutions de 8CB dans du toluène à une concentration de 0,02 M. Nous mélangeons généralement un volume d'environ 25 μL de 8CB dans du toluène à 0,02 M avec un certain volume de solution de nanoparticules selon la densité en nanoparticules que l'on souhaite obtenir. Le mélange est alors placé dans un bain à ultrason à température ambiante pendant environ 2 minutes afin de s'assurer que les nanoparticules soient bien dispersées dans la solution.

Avant le dépôt, les lames de verre que nous utilisons sont recouvertes par une couche mince de PVA (alcool polyvinylique, $M_w \sim 31000 - 50000 \text{ g/mol}$). Pour cela, on prépare d'abord une solution aqueuse de PVA à 0,5 % volumique. On dépose alors par spin coating 50 μL de cette solution sur une lame de verre de 1,8 cm^2 et on met les lames à l'étuve à 140°C pendant 2 heures pour éliminer toute trace d'eau. Enfin,

les lames recouvertes par le PVA sont frottées par un tissu en velours. Ce procédé est critique si l'on veut orienter toutes les molécules dans la même direction à la surface du substrat.

Le mélange 8CB/nanoparticules d'or est alors déposé par drop-casting, ce qui conduit après évaporation du solvant à un film mince dont l'épaisseur varie entre 80 et 400 nm. Le dépôt par spin-coating du mélange 8CB/nanoparticules d'or avait été utilisé par Delphine Coursault dans le cas des dépôts sur MoS₂. Cependant, bien que cette technique permette d'obtenir une épaisseur très homogène, le fait qu'une quantité importante de nanoparticules soient éjectées au cours du spin-coating rend difficile de contrôler la densité surfacique finale de l'échantillon. Grâce au dépôt par drop-casting on connaît exactement la quantité totale de nanoparticules déposées sur chaque échantillon. En revanche, l'épaisseur obtenue n'est généralement pas homogène et on observe l'effet tache de café avec une faible épaisseur au centre de la goutte et une grande épaisseur sur les bords de la goutte. La conséquence des variations d'épaisseur est que la densité surfacique en nanoparticules n'est pas non plus uniforme sur l'échantillon et suit l'évolution de l'épaisseur.

Plusieurs problèmes ont été rencontrés de manière récurrente en ce qui concerne la préparation des échantillons. Tout d'abord, nous avons pu observer par microscopie optique que lorsque l'on dépose une solution de 8CB sur PVA frotté, une autre structure se forme en plus des stries huileuses que nous étudions. Il s'agit d'une structure que nous appelons " stries larges " et dont on ne connaît pas la nature exacte (fig 4.1). La présence de cette structure secondaire n'est pas gênante dans le cas des mesures de micro-spectrophotométrie car on peut choisir précisément une zone suffisamment petite pour considérer que les stries huileuses sont majoritaires. En revanche, dans le cas des mesures de diffraction des rayons X, les zones mesurées sont trop grandes pour négliger la présence des stries larges. Nous avons donc dû trouver un moyen de limiter la formation de la structure secondaire. Pour cela nous nous sommes basés sur l'hypothèse que l'apparition de cette structure était liée à des conditions d'ancrage modifiées par des molécules d'eau ou des impuretés. En effet, nous avons constaté que le nombre de stries larges était plus important lorsque les solutions de 8CB dans le toluène étaient âgées de plusieurs mois. Nous avons alors pris la précaution de stocker toutes nos solutions de 8CB et de nanoparticules sous vide afin de les protéger de l'humidité de l'air. De plus, avant chaque dépôt, nous mettons les lames de PVA à l'étuve à 140°C pour limiter l'adsorption des molécules d'eau sur le PVA. Après avoir pris toutes ces précautions, nous avons effectivement constaté une diminution de la quantité de stries larges sur nos échantillons.

Par ailleurs, nous avons également pu observer que l'ajout de nanoparticules aux stries huileuses entraînait leur disparition dans certains cas. Nous avons alors suggéré que ce phénomène était dû à la contamination du cristal liquide par les molécules de ligand libres dans la solution de nanoparticules. Pour vérifier cette hypothèse, les solutions de nanoparticules dans le toluène ont été purifiées par plusieurs cycles de précipitation dans l'éthanol et de centrifugation (9000 rpm pendant 10 minutes) au laboratoire PHENIX -Sorbonne Université, en collaboration avec Jérôme Fresnais. Les échantillons de stries huileuses avec nanoparticules après lavage ont révélé que les stries huileuses n'étaient plus déstabilisées. Cela confirme le fait que l'absence de molécules de ligand libres dans les films minces de cristal liquide est critique pour la formation des stries huileuses.

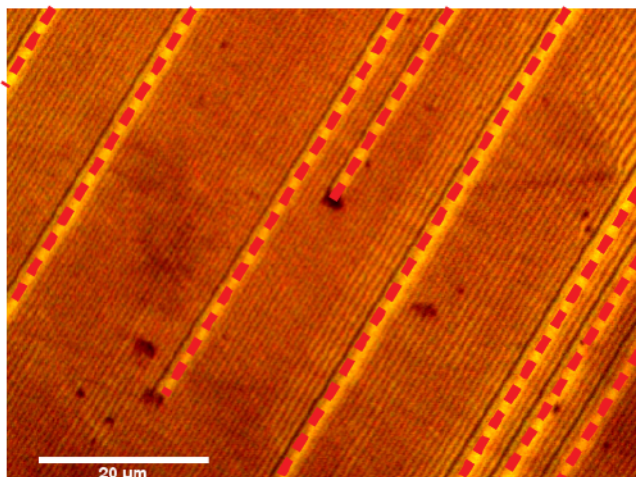


FIGURE 4.1: Image de microscopie optique d'un film mince de 8CB en analyseur/polariseur croisés: Les stries huileuses correspondent aux bandes fines tandis que les stries larges sont indiquées par les pointillés rouges

Mise en évidence des auto-assemblages de nanoparticules dans les stries huileuses

Nous avons commencé par étudier des échantillons contenant des nanoparticules de 6 nm de diamètre et recouvertes de dodécane-thiol en collaboration avec Brigitte Pansu pour la synthèse des nanoparticules. La mesure du spectre d'extinction de ces nanoparticules dans le toluène permet de connaître la réponse optique de nanoparticules isolées et donne une LSPR à 516 nm (fig 4.2). Il s'agit d'une valeur de référence pour ces nanoparticules à laquelle seront comparées les valeurs de LSPR des nanoparticules dans le cristal liquide. Les échantillons de films cristal liquide en présence de nanoparticules d'or ont été préparés en faisant varier principalement la concentration en nanoparticules dans le mélange. Après cela, l'organisation des nanoparticules dans les stries huileuses est analysée par micro-spectrophotométrie. Ces mesures ont toujours été faites pour une polarisation de la lumière orientée parallèlement puis perpendiculairement aux stries huileuses. Environ 10 mesures sont généralement prises sur différentes zones de chaque échantillon. Pour un échantillon donné, la réponse optique collective des nanoparticules sur une surface de $40 \mu\text{m}^2$ peut subir des variations selon la zone mesurée. Cela s'explique par le fait que nous déposons nos films 8CB/nanoparticules par drop-casting, ce qui conduit à la formation de films non uniforme en épaisseur. Par conséquent, on observera une densité locale en nanoparticules plus grande sur les zones où l'épaisseur de la couche de cristal liquide est élevée.

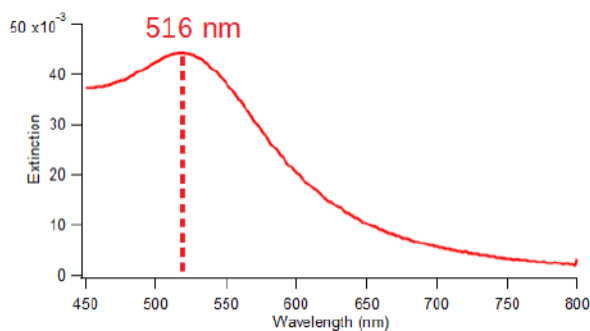


FIGURE 4.2: Spectre d'extinction des nanoparticules de 6 nm de diamètre dispersées dans du toluène

De plus, nous avons rencontré un problème concernant la dispersion des nanoparticules dans le film de stries huileuses après l'évaporation du solvant. En effet, en plus de l'effet "tache de café" qui conduit à une épaisseur très importante sur les bords de la goutte et à une faible épaisseur au centre, nous avons remarqué qu'une importante quantité de nanoparticules s'accumule à l'extérieur du film de cristal liquide (fig 4.3). Nous avons également constaté que la quantité de nanoparticules se retrouvant en dehors du cristal liquide après évaporation du solvant variait fortement d'une expérience à l'autre. Les paramètres influençant ce phénomène n'ont pas encore été identifiés pour le moment et c'est pour cette raison que nous ne pouvons pas clairement relier la concentration initiale en nanoparticules d'or dans le mélange 8CB/nanoparticules en solution à la densité surfacique moyenne au sein du film de stries huileuses.



FIGURE 4.3: Schéma illustrant la morphologie du film de stries huileuse et l'accumulation de nanoparticules à l'extérieur du film. La zone violette représente la couche de cristal liquide contenant une certaine quantité de nanoparticules d'or.

Bien que nous n'ayons pas réussi à contrôler la densité surfacique en nanoparticules dans le film de stries huileuses avec la concentration initiale du mélange nous sommes tout de même parvenu à obtenir différents types d'échantillons. C'est la microscopie optique qui nous a permis de faire cette distinction grâce à la formation d'îlots brillants en analyseur/polariseur parallèle. Etant donné que ces îlots sont absents lorsque l'on observe un film de stries huileuses sans nanoparticules, nous pouvons affirmer qu'ils correspondent à des domaines particulièrement concentrés en nanoparticules.

Nous avons ainsi pu observer deux types d'échantillons (fig 4.4 et 4.5) :

- Le premier type d'échantillon présente des îlots rares dont la brillance reste relativement faible et semble dispersés de manière uniforme.
- Le second type d'échantillon présente au contraire des îlots brillants nombreux et bien localisés.

Les images de microscopie optique en analyseur/polariseur croisés montrent par ailleurs que la formation des stries huileuses n'est pas perturbée par la présence des nanoparticules d'or (inserts de la fig 4.4 et 4.5). Cela suggère que les nanoparticules sont localisées dans des zones où le désordre qu'elles créent reste assez faible pour ne pas totalement déstabiliser la structure des hémicylindres, ce qui pourrait s'expliquer par un piégeage dans les défauts topologiques. La comparaison des images de microscopie optique en analyseur/polariseur parallèle suggère que la concentration en nanoparticules serait plus élevée dans le second type d'échantillon ou que les nanoparticules sont mieux dispersées dans le premier type d'échantillon. La compréhension de la dispersion des nanoparticules pour ces deux types d'échantillon est très importante car ces échantillons correspondent à une organisation différente des nanoparticules.

En effet, pour les échantillons dont les domaines brillants sont rares, on constate (fig 4.6 où le spectre a été mesuré au centre de la figure 4.4) que lorsque la polarisation de la lumière est perpendiculaire aux stries huileuses la LSPR reste quasiment inchangée par rapport au spectre en solution avec une résonance à 516 nm. Cela montre que dans la zone de stries huileuses mesurée, les nanoparticules sont suffisamment éloignées dans la direction perpendiculaire aux stries pour éviter qu'il y ait un couplage électromagnétique pouvant modifier la LSPR. Comme dans la solution, les nanoparticules dans les stries huileuses peuvent donc être considérées comme isolées dans la direction perpendiculaire aux stries. En revanche, lorsque la polarisation de la lumière est parallèle aux stries huileuses, on mesure un décalage de la LSPR vers

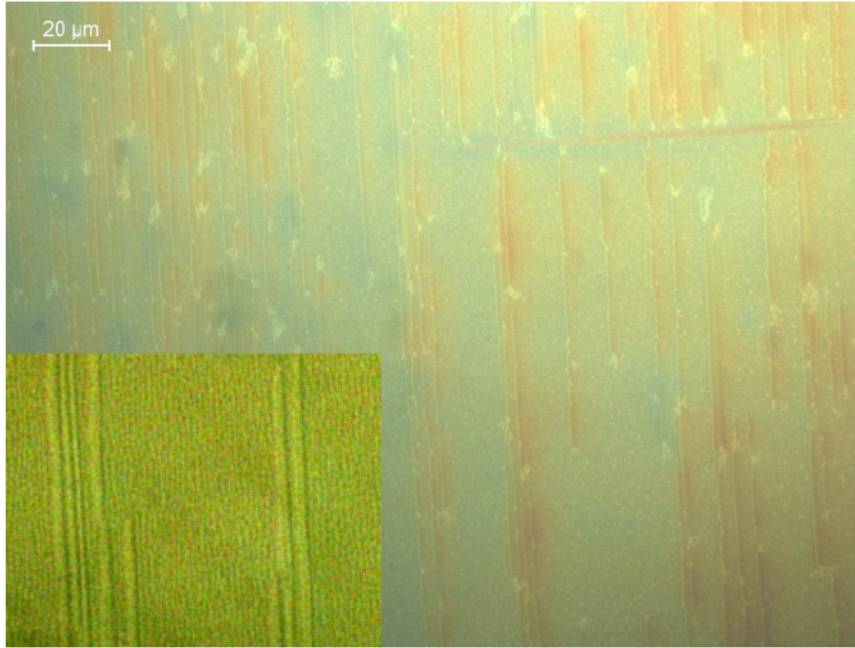


FIGURE 4.4: Images de microscopie optique d'un échantillon (1er type) de stries huileuses en présence de nanoparticules en analyseur/polariseur parallèle et croisé (inset)

550 nm. Comme nous l'avons vu au chapitre 2, ce "red-shift" de la bande plasmon est caractéristique d'un couplage électromagnétique entre nanoparticules voisines. Le fait que ce couplage ait seulement lieu pour une polarisation de la lumière parallèle aux hémicylindres indique une organisation des nanoparticules en chaînes uniques orientées parallèlement aux stries huileuses. Ces données de LSPR ne correspondent qu'à une seule mesure sur une surface de $40 \mu\text{m}^2$ de l'échantillon. Si on s'intéresse à l'organisation des nanoparticules à l'échelle de l'échantillon on se rend compte que la réponse optique et donc l'organisation des nanoparticules change selon la zone mesurée. Par exemple, dans le cas de l'échantillon sur lequel nous avons fait la mesure mentionnée plus haut, on trouve plutôt un mélange de zones où la valeur de λ_{para} (position de la LSPR pour une polarisation de la lumière parallèle aux stries huileuses) est similaire à celle dans le toluène et correspond donc à des nanoparticules isolées et de zones où la valeur de λ_{para} se trouve décalée vers les grandes longueur d'onde (chaînes de nanoparticules orientées le long des stries huileuses). Sur 7 zones mesurées, nous avons obtenu 3 zones correspondant à des nanoparticules isolées et 4 zones correspondant à des chaînes de nanoparticules avec une valeur moyenne de $\lambda_{para} = 551 \pm 9 \text{ nm}$ (points rouge sur la figure 4.8). La variation de la position de la LSPR pour une polarisation parallèle aux stries λ_{para} peut être due à une distance interparticulaire différente selon les zones mesurées ou à un nombre de nanoparticules variables au sein des chaînes ou aux deux effets combinés.

Dans le cas des échantillons qui présentent des îlots de nanoparticules intenses et localisés, on observe (fig 4.7 où le spectre a été mesuré au centre de la fig 4.5) que lorsque la polarisation est perpendiculaire aux stries, la LSPR est maintenant décalée par rapport à celle mesurée pour des nanoparticules dispersées dans le toluène. Le red-shift de la LSPR montre que les nanoparticules se rapprochent dans la direction perpendiculaire aux stries et un couplage électromagnétique a lieu. Cependant, si l'on compare la LSPR pour les deux directions de polarisation, on se rend compte que le red-shift le plus important reste pour une polarisation parallèle aux stries. Bien que les nanoparticules interagissent maintenant dans les deux directions, l'organisation des nanoparticules reste anisotrope et peut s'expliquer par la formation de rubans orientés parallèlement aux stries huileuses. Une autre possibilité serait que les chaînes de nanoparticules se rapprochent suffisamment pour qu'un couplage à grande distance commence à avoir lieu dans la direction

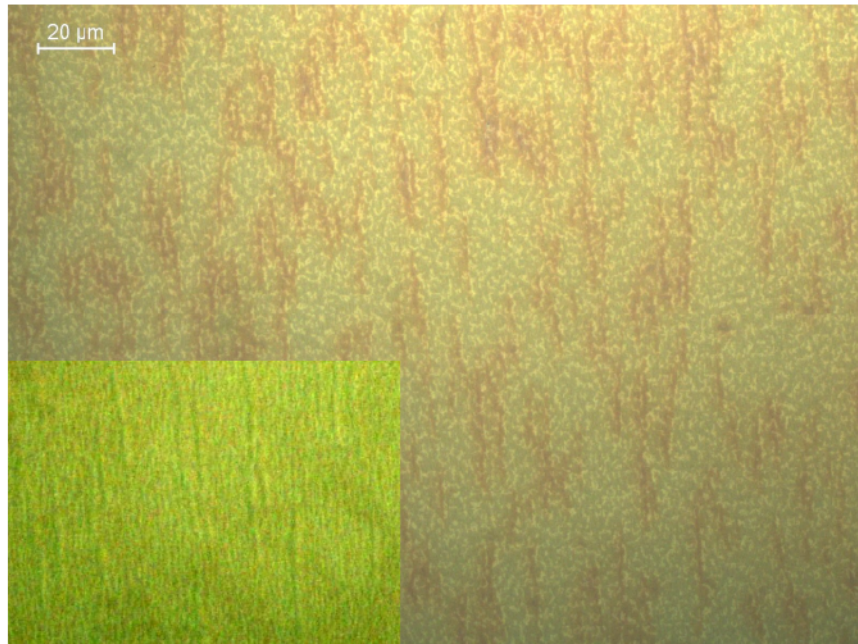


FIGURE 4.5: Images de microscopie optique d'un échantillon (2nd type) de stries huileuses en présence de nanoparticules en analyseur/polariseur parallèle et croisé (inset)

perpendiculaire aux stries.

Comme dans le cas des échantillons présentant une meilleure dispersion des nanoparticules dans le cristal liquide, on obtient généralement un mélange de zones correspondant à différents types d'auto-assemblages. Si on prend l'exemple de l'échantillon mentionné au paragraphe précédent on trouve que sur 6 zones mesurées, 4 zones correspondent à des structures anisotropes avec $\lambda_{perp} = 548 \pm 6 \text{ nm}$ et $\lambda_{para} = 564 \pm 5 \text{ nm}$. Les deux zones restantes semblent correspondre à un nouveau type de structure que l'on associe à une réponse optique quasiment identique dans les deux directions de polarisation de la lumière avec $\lambda_{perp} = 554 \pm 5 \text{ nm}$ et $\lambda_{para} = 557 \pm 7 \text{ nm}$. Si la distance interparticulaire est constante dans les structures 2D d'un même échantillon alors ce type de réponse optique pourrait être attribué à la formation de rubans courts dans la direction parallèle aux stries.

Nous avons résumé les données des mesures de micro-spectrophotométrie sur un total de 5 échantillons de 8CB avec nanoparticules d'or de 6 nm dans un graphe représentant l'évolution de λ_{para} en fonction de λ_{perp} (fig 4.8). Les points rouges représentent les zones dont le plasmon indique la formation de chaînes de nanoparticules. Dans ce cas, la position de la LSPR varie peu pour une polarisation perpendiculaire aux stries. En revanche, on remarque que la position de la LSPR varie sensiblement plus lorsque la polarisation est parallèle aux stries avec un minimum à 540 nm et un maximum à 563 nm . Les chaînes les plus longues et à la distance interparticulaire la plus courte sont donc celles avec $\lambda_{para} = 563 \text{ nm}$. Ensuite, lorsque λ_{perp} commence à augmenter on observe une transition vers des organisations de nanoparticules en structures 2D anisotropes (points bleus). L'augmentation simultanée de λ_{para} lorsque λ_{perp} augmente doit être due au couplage entre nanoparticules d'or dans la direction perpendiculaire aux stries. En effet, on sait que pour une même distance entre nanoparticules, le red-shift est supérieur pour une monocouche infinie par rapport à une chaîne infinie (voir chapitre 2 section 3.1.3.), un ruban doit donc être dans une situation intermédiaire. L'observation d'une augmentation régulière de λ_{para} quand λ_{perp} augmente est donc une indication forte que ce sont des rubans parallèles aux stries qui sont formés dont la distance interparticulaire évoluerait peu. Il s'agirait de morceaux de monocouches anisotropes qui s'élargiraient entre les chaînes et

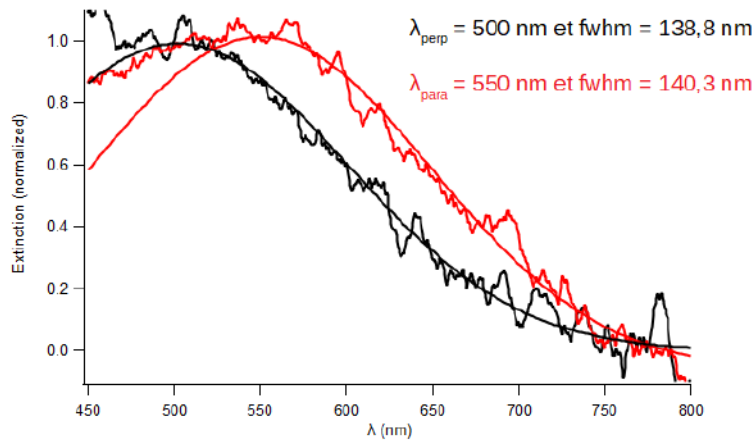


FIGURE 4.6: Spectre d'extinction d'une zone d'un échantillon (1er type) de stries huileuses en présence de nanoparticules. La courbe noir correspond à une polarisation perpendiculaire à la direction des stries huileuses tandis que la courbe rouge correspond à une polarisation parallèle aux stries.

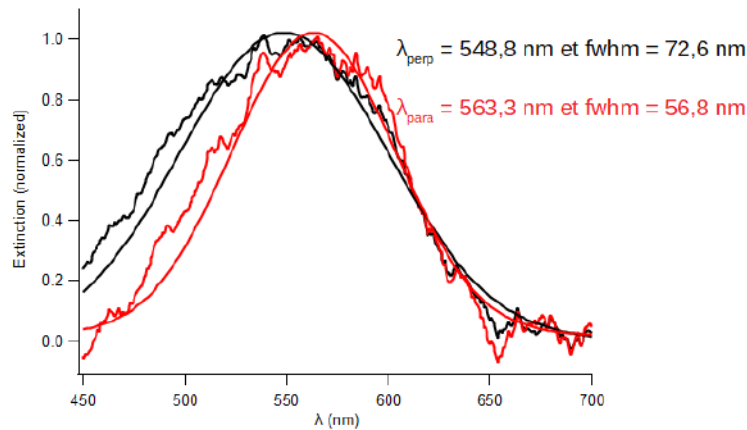


FIGURE 4.7: Spectre d'extinction d'une zone d'un échantillon (2nd type) de stries huileuses en présence de nanoparticules. La courbe noir correspond à une polarisation perpendiculaire à la direction des stries huileuses tandis que la courbe rouge correspond à une polarisation parallèle aux stries.

les monocouches isotropes. Finalement, nous avons pu mettre en évidence quelques zones correspondant à des monocouches isotropes ou à des rubans particulièrement larges.

Finalement, on peut résumer l'organisation des nanoparticules dans les stries huileuses en 3 types d'auto-assemblages :

- Des chaînes uniques orientées parallèlement aux hémicylindres.
- Des rubans toujours orientés parallèlement aux stries.
- Des monocouches isotropes.

Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Delphine Coursault pour des nanoparticules de 4 nm de diamètre [v2]. En particulier, nous retrouvons la possibilité de former des chaînes même avec des nanoparticules de plus grande taille (6 nm de diamètre) pour un certain niveau de concentration en nanoparticules sur lequel nous reviendrons plus tard. La formation de ces chaînes confirme l'hypothèse proposée au cours de la thèse de Delphine Coursault selon laquelle les nanoparticules sont piégées par le

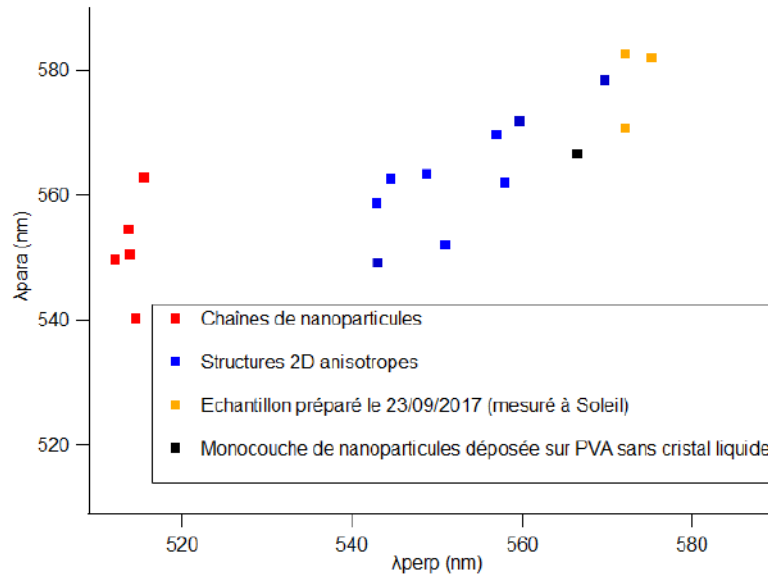


FIGURE 4.8: Répartition des données de micro-spectrophotométrie en fonction des valeurs de λ_{para} et λ_{perp} . Les points rouge correspondent aux zones de chaînes, les points bleus correspondent aux zones de rubans et les points orange correspondent à l'échantillon qui a été préparé le 23/09/2017 et mesuré par diffraction au synchrotron Soleil, qui donne des rubans larges et des structures isotropes (spectre de la fig 4.13)

coeur des défauts topologiques. Le passage entre les deux premières structures (chaînes et rubans) avait été relié à une augmentation de la concentration en nanoparticules dans le mélange 8CB/nanoparticules d'or. Cependant, la formation de monocouches isotropes n'avait pas été observée à forte concentration. À la place, une structure anisotrope avec un red-shift plus important dans la direction perpendiculaire aux stries avait été révélée, ce que nous n'avons jamais observé avec nos conditions habituelles de préparation des échantillons. Nous pensons que cette différence est due à des procédés de préparation différents. En effet, durant la thèse de Delphine Coursault, les films minces de 8CB avec nanoparticules étaient préparés par dépôt du mélange sur une lame de PVA chauffée à 60°. Les nanoparticules sont donc d'abord dispersées dans la phase isotrope du cristal liquide, puis dans la phase nématique et smectique au cours du refroidissement. Le but de ce procédé était de profiter du fait que les stries larges sont moins stables que les stries huileuses à haute température. Cependant, comme nous allons le montrer dans la conclusion de cette thèse, la température peut avoir un effet significatif sur l'auto-assemblage des nanoparticules dans le cristal liquide. C'est pourquoi nous avons décidé de préparer nos échantillons à température ambiante.

En plus d'une évolution de la forme des auto-assemblages lors de l'augmentation de la concentration, Delphine Coursault avait également postulé une variation de la structure interne des auto-organisations et c'est ce que nous allons étudier par la suite. Par ailleurs, comme nous l'avons dit, les échantillons préparés par drop-casting ne sont pas uniformes en épaisseur. Par conséquent, seul le lien entre l'auto-assemblage des nanoparticules et leur concentration dans le mélange 8CB/nanoparticules d'or en solution a pu être démontré au cours des précédents travaux. En revanche, le lien entre la structure adoptée par les nanoparticules et leur densité dans les stries n'a pas été clairement défini. Dans cette optique, l'utilisation de techniques comme la spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) nous a permis d'en savoir plus sur le rôle de la concentration sur l'organisation des nanoparticules. Nous allons ainsi comparer les informations que nous donnent les différentes techniques d'analyse des nanoparticules dans le cristal liquide afin de mieux comprendre le mécanisme de l'auto-assemblage.

4.1.2 Rôle de la concentration en nanoparticules

La technique centrale de cette thèse est la mesure de la LSPR des nanoparticules d'or par micro-spectrophotométrie. En plus de donner des informations sur leur organisation dans les stries huileuses, cette technique permet également d'estimer comment la densité surfacique en nanoparticules évolue en fonction de la zone mesurée et de l'organisation des nanoparticules. En effet, comme nos nanoparticules sont suffisamment petites ($D < 50 \text{ nm}$) on peut négliger la diffusion et relier l'intensité intégrée des pics d'extinction à la densité surfacique en nanoparticules selon la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon c \quad (4.1)$$

A désigne l'absorbance, I_0 décrit l'intensité de la lumière incidente et I celle de la lumière transmise par l'échantillon, ϵ désigne le coefficient d'extinction molaire du matériau et c désigne la densité surfacique en nanoparticules. Tant que nous mesurons des nanoparticules isolées, l'extinction mesurée en micro-spectrophotométrie est proportionnelle à la densité surfacique en nanoparticules. Le lien entre l'extinction et la concentration devient plus compliqué pour des nanoparticules couplées. Cependant, qualitativement, on attend une extinction qui augmente quand le nombre de nanoparticules sur la zone mesurée augmente. C'est pourquoi nous avons analysé l'évolution de l'aire de la gaussienne que nous avons utilisée pour fitter les données de micro-spectrophotométrie pour les différents types d'organisations et différentes valeurs de longueur d'onde de la LSPR associées à la figure 4.8 (fig 4.9). Les résultats montrent que l'aire intégrée de la LSPR varie significativement selon les zones et les échantillons mesurés. Si on compare les zones de chaînes et de rubans (points rouges et bleus respectivement), on constate que contrairement à ce que les résultats de Delphine Coursault suggèrent, les zones de rubans présentent une extinction globalement plus faible que celle mesurée pour les zones de chaînes. Cela montre que sur une surface de $40 \mu\text{m}^2$ la densité moyenne en nanoparticules est légèrement plus faible dans les rubans que dans les chaînes. Ce résultat semble donc en contradiction avec l'hypothèse selon laquelle les chaînes de nanoparticules évoluent vers des rubans par augmentation de la concentration en nanoparticules.

Cependant, si on tient compte des images de microscopie optique des zones de chaînes et de rubans dont la taille est proche de celle de la zone mesurée en spectrophotométrie ($40 \mu\text{m}^2$) et qui suggèrent que les nanoparticules sont dispersées de manière plus homogène dans le cas des chaînes, on peut expliquer l'évolution de l'intensité de la LSPR. En effet, en supposant que sur les zones de rubans, la majeure partie des nanoparticules se situent dans les îlots brillants on peut s'attendre à ce que la concentration locale dans ces domaines soit particulièrement élevée. En revanche, dans les zones de chaînes, les nanoparticules seraient mieux dispersées, conduisant à une concentration localement plus faible mais homogène et "invisible" par microscopie optique. La formation des rubans serait donc liée à une dispersion non uniforme des nanoparticules et à des domaines localement concentrés (îlots brillants de la fig 4.5). Les raisons responsables de la présence de ces domaines ne sont pas encore clairement définies mais nous pensons que divers paramètres comme la température ou la concentration de ligands libres en solution pourraient modifier l'évaporation du solvant après le dépôt du mélange 8CB/nanoparticules, ce qui aurait une influence sur l'homogénéité locale en nanoparticules. C'est également ce que suggère la figure 4.10 lorsque l'on compare les différents échantillons en fonction de l'organisation des nanoparticules et la concentration moyenne en nanoparticules. En effet, on constate que les chaînes de nanoparticules se forment à des concentrations plus élevées que les rubans et monocouches. Cela montre que la concentration réelle dans le cristal liquide ne peut pas être reliée au nombre total de nanoparticules déposées en raison d'un nombre variable de nanoparticules qui s'accumulent sur les bords de la goutte de cristal liquide probablement lié à

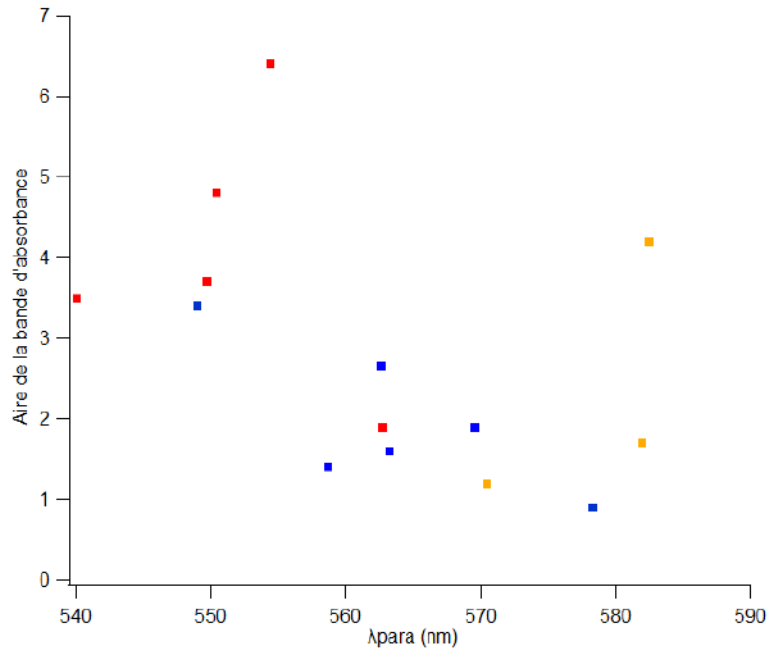


FIGURE 4.9: Evolution de l'aire intégrée de la LSPR pour une polarisation parallèle aux stries en fonction de λ_{para} pour tous les points de la figure 4.8. Les points rouge correspondent aux zones de chaînes, les points bleus correspondent aux zones de rubans et les points orange correspondent à l'échantillon qui a été préparé le 23/09/2017 et mesuré par diffraction au synchrotron Soleil, qui donne des rubans larges et des structures isotropes (spectre de la fig 4.13

des conditions d'évaporation différentes. On remarquera que lorsque les échantillons sont préparés à des dates proches (22/09/2017 et 23/09/2017) il semble que le passage de rubans parallèles aux stries à des monocouches isotropes (probablement proches d'être infinies car de grande longueur d'onde) puisse être relié à une augmentation du nombre total de nanoparticules déposées, ces résultats semblent confirmer l'influence des conditions expérimentales sur l'évaporation du solvant qui contrôlerait en retour la répartition et l'auto-assemblage des nanoparticules dans les stries huileuses.

Afin de mieux connaître la densité surfacique en nanoparticules sur nos échantillons de chaînes, de rubans et de monocouches, nous avons réalisé des mesures de spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford ou RBS (Rutherford backscattering spectroscopy). Bien que la surface de mesure (faisceau de diamètre $500\mu m$) soit plus élevée que dans le cas de la micro-spectrophotométrie (faisceau de $40\mu m$ de diamètre) nous avons pu choisir de mesurer des zones où plusieurs spots avaient été identifiés par micro-spectrophotométrie et confirmer par RBS que la concentration en nanoparticules peut être considérée comme homogène en moyenne sur une zone de 8 à 10 mm. Nous avons en effet mesuré la densité en nanoparticules sur différentes zones le long d'une ligne à travers un échantillon que nous avons préalablement mesuré par micro-spectrophotométrie. L'échantillon présenté dans la figure 4.11 est constitué de chaînes de longueur d'onde λ_{para} variable. Les mesures RBS montrent que les échantillons de stries huileuses en présence de nanoparticules sont caractérisés par une accumulation de nanoparticules sur les bords du dépôt sur une largeur d'environ 2 mm en lien avec le phénomène de "tache de café" mentionné plus tôt. Lorsque l'on s'éloigne des bords de l'échantillon, la concentration chute brutalement et reste à peu près constante sur la majeure partie de la surface. Dans le cas particulier de l'échantillon présenté en figure 4.11 les mesures RBS montrent que la densité sur les bords de l'échantillon atteint les $11300 NPs/\mu m^2$ tandis que la concentration au centre de la goutte avoisine les $970 \pm 200 NPs/\mu m^2$.

Des mesures RBS ont été faites sur différents types d'échantillons dont nous avons mesuré par ailleurs

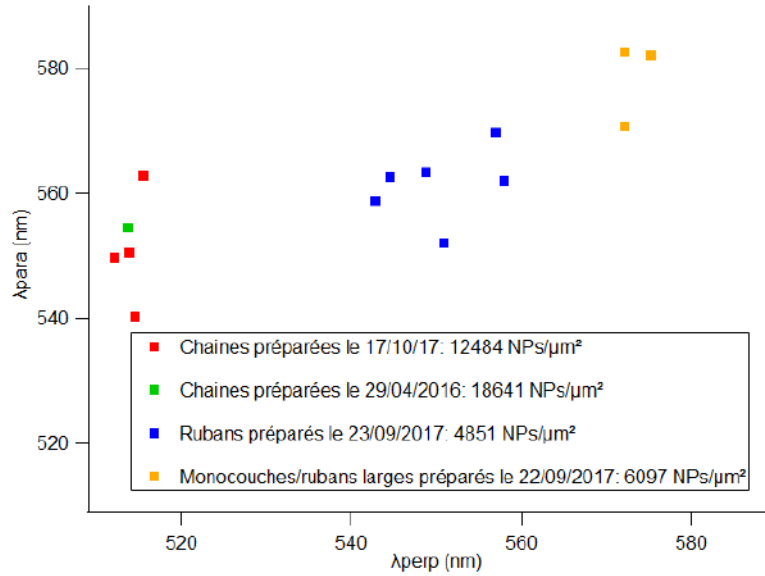


FIGURE 4.10: Répartition des données de micro-spectrophotométrie en fonction des valeurs de λ_{para} et λ_{perp} . Chaque couleur représente un échantillon différent et leur densité surfacique calculée à partir du nombre total de nanoparticules déposées est indiquée dans la légende

l'extinction et déduit l'organisation des nanoparticules dans les stries huileuses. Les résultats pour des échantillons contenant des nanoparticules de 6 nm sont résumés dans le tableau suivant (Table 4.1) :

TABLE 4.1: Evolution de la densité surfacique en nanoparticules de 6 nm mesurée par RBS dans les stries huileuses en fonction du type d'organisation

Chaînes parallèles aux stries	Rubans parallèles aux stries	Monocouches isotropes / rubans larges
$920\text{ NPs}/\mu\text{m}^2$	$820\text{ NPs}/\mu\text{m}^2$	$2570\text{ NPs}/\mu\text{m}^2$

On constate que ces données sont en accord avec les mesures d'intensité en micro-spectrophotométrie car elles confirment le fait que les zones de rubans présentent une densité moyenne comparable aux zones de chaînes. La formation des rubans serait donc due à une moins bonne dispersion des nanoparticules entraînant une concentration importante au niveau local seulement et donc une concentration moyenne qui peut être équivalente à celle des zones de chaînes dont la concentration locale est en revanche plus faible. Cela confirme néanmoins que la formation de rubans a lieu pour une concentration (locale) plus importante que pour les chaînes. Nous avons néanmoins des difficultés pour connaître la concentration critique conduisant à l'apparition des rubans.

On peut néanmoins estimer cette concentration en nous basant sur le modèle de stries huileuses établi grâce aux mesures de diffraction des rayons X au synchrotron [v3] (chapitre 3). Grâce à ce modèle, Delphine Coursault avait pu expliquer la formation de chaînes de nanoparticules dans les stries huileuses par un piégeage dans les coeurs de défauts linéaires de la structure, c'est-à-dire dans les coeurs des dislocations situées au sommet du joint de grain tournant et la disinclinaison située au niveau du mur de courbure [v4]. De plus, la reconstruction de l'organisation des couches smectiques à partir du modèle de stries huileuses a permis de montrer que les dislocations étaient séparées d'une distance d'environ 30 à 50 nm , ce qui explique l'absence de couplage électromagnétique dans la direction perpendiculaire aux stries lorsque plusieurs défauts topologiques voisins sont remplis de nanoparticules. En effet on attend qu'un coeur de dislocation soit de diamètre proche de quelques fois la période smectique, qui est de $3,16\text{ nm}$ pour le 8CB. Ce diamètre

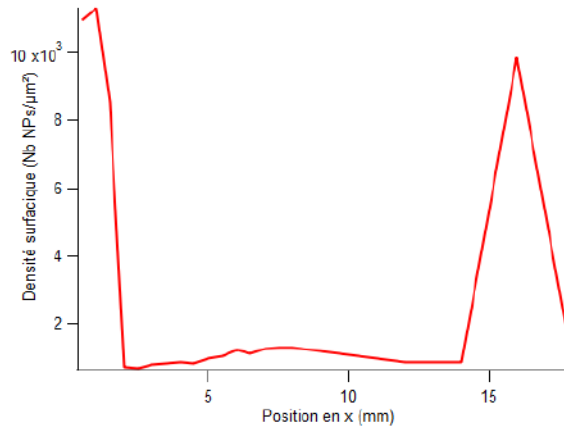


FIGURE 4.11: Evolution de la densité surfacique en nanoparticules de 6 nm de diamètre le long d'une ligne traversant l'échantillon de stries huileuses

serait donc proche de la taille des nanoparticules. Par conséquent un piégeage des nanoparticules au sein du coeur conduira à la formation de chaînes de nanoparticules alignées, toutes parallèles les unes aux autres car le système de stries huileuses est caractérisé par la formation de dislocations et disinclinaisons toutes alignées, parallèles à l'axe des hémicylindres, lui-même perpendiculaire à la direction de frottement du PVA sous-jacent. Si l'on considère un film de stries huileuses ayant une épaisseur de 180 nm (épaisseur typique pour nos échantillons), on en déduit grâce à la courbe présentée au chapitre précédent (fig 3.13) que la période des stries doit être de 0,71 μm. Il y a donc 1,4 stries huileuses dans 1 μm². Sachant qu'une strie contiendrait d'après nos résultats du chapitre 3 soit 6 dislocations, soit 7 défauts topologiques si l'épaisseur est suffisante pour créer une disinclinaison au sommet du mur de courbure, (fig 3.34), soit 8,4, soit 9,8 lignes de défauts sont susceptibles de piéger des nanoparticules dans une surface de 1 μm². Grâce aux mesures de l'extinction des nanoparticules d'or pour une polarisation de la lumière parallèle aux stries nous avons pu évaluer la distance séparant les nanoparticules au sein des chaînes. Ces calculs seront décrit davantage dans le chapitre suivant mais en considérant qu'une chaîne infinie de nanoparticules correspond à un red-shift de la LSPR à 563 nm, nous avons calculé une distance de 1,3 nm séparant les nanoparticules. On trouve ainsi que toutes les lignes de défauts sont totalement remplies par les nanoparticules pour une densité surfacique soit égale à 1160 NPs/μm², soit égale à 1350 NPs/μm². On constate donc que la densité mesurée par RBS pour les zones de chaînes est inférieure à cette concentration critique. Ce résultat est en accord avec l'hypothèse de piégeage uniquement par les défauts linéaires quand il y a des chaînes et plus précisément par le coeur des défauts. Les résultats indiquent tout de même un remplissage soit à 83 % soit à 68 % des lignes de défauts, ce qui signifie que les chaînes formées peuvent être particulièrement longues et que les coeurs des défauts linéaires sont particulièrement efficaces pour piéger les nanoparticules. Bien que la densité mesurée pour les zones de rubans soit également inférieure à la concentration critique on peut s'attendre à ce que la concentration locale dans les domaines brillants mis en évidence par microscopie optique soit supérieure.

Pour le confirmer nous avons fait une analyse par Image J d'une image de microscopie optique (fig 4.12) correspondant à une zone de rubans de nanoparticules et pour laquelle les mesures RBS indiquent une densité surfacique de 820 NPs/μm². On trouve que 16 % de la surface est couverte par les zones brillantes. Si on suppose que la totalité des nanoparticules sont localisées dans les zones brillantes alors nous pouvons en déduire la densité locale C_{local} en nanoparticules dans ces domaines tel que $C_{local} = \frac{824}{\frac{16}{100}} = 5120 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$. On est donc bien au delà de la concentration critique où tous les défauts linéaires sont remplis en accord avec des rubans correspondant à une agrégation de nanoparticules autour des chaînes qui auraient rempli

les coeurs des défauts.

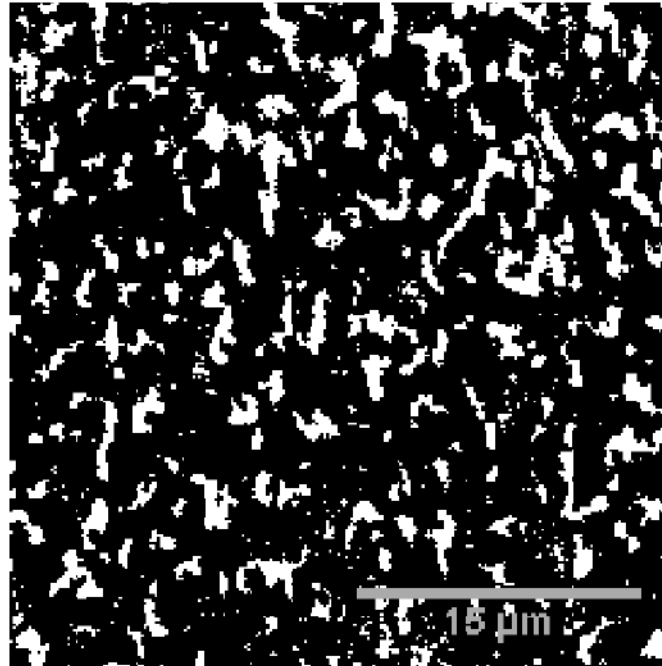


FIGURE 4.12: Images de microscopie optique d'un échantillon (2ème type) de stries huileuses en présence de nanoparticules en analyseur/polariseur parallèle après traitement par Image J afin d'isoler les îlots brillants du cristal liquide

Les zones de monocouches/rubans larges (points orange de la fig 4.8) présentent même une densité moyenne en nanoparticules supérieure à la concentration critique et donc une densité locale encore supérieure (tableau 4.1). Par conséquent, tous ces résultats semblent soutenir l'idée que les nanoparticules se retrouvent piégées de manière préférentielle dans le coeur des défauts linéaires à faible concentration. Puis lorsque toutes les lignes de défauts sont saturées en nanoparticules, celles-ci vont s'agréger autour des chaînes et former des rubans toujours orientés en moyenne parallèlement aux stries huileuses. Quand la concentration augmente, les rubans doivent s'élargir en moyenne ce qui induit une augmentation de λ_{perp} , λ_{para} ne changeant que peu. Finalement, lorsque le nombre de nanoparticules interagissant dans la direction perpendiculaire aux chaînes est suffisamment élevé on obtiendra un couplage électromagnétique fort induisant une forte valeur de λ , par ailleurs équivalent dans les deux directions correspondant à la formation de monocouches isotropes infinies. Nos résultats également montrent qu'il peut y avoir des morceaux de rubans de forme isotrope formés par agrégation autour des chaînes courtes mais ne correspondant pas à des monocouches infinies. C'est ce à quoi doivent correspondre les zones où $\lambda_{perp} = \lambda_{para}$ mais avec $\lambda < 580 nm$.

On peut cependant se demander quelle est la nature exacte de l'organisation des nanoparticules dans le cristal liquide. Quelle est l'influence éventuelle du cristal liquide sur l'organisation des nanoparticules lorsque l'on passe des chaînes aux structures 2D ? Les structures formées présentent-elles une structure hexagonale comme sur le PVA ? Quelle est la taille des domaines formés ? Le cristal liquide a-t-il une influence sur l'interaction entre nanoparticules ? Pour répondre à toutes ces questions, nous avons étudié nos films hybrides 8CB/ nanoparticules d'or par diffraction des rayons X au synchrotron.

4.2 Etude de la structure des rubans/monocouches par diffraction des rayons X au synchrotron

Avant de passer les échantillons de stries huileuses avec nanoparticules aux rayons X nous mesurons la réponse optique des nanoparticules dans le cristal liquide par micro-spectrophotométrie afin de s'assurer que les nanoparticules présentent bien l'organisation souhaitée. Nous avons ainsi pu mesurer la diffraction des rayons X pour une monocouche isotrope 2D.

Il s'agit d'un échantillon contenant des nanoparticules de 6 nm à forte concentration ($2568 \pm 449 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$ mesurée par RBS et dont la concentration locale en nanoparticules est estimée à $10700 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$ d'après le traitement des images de microscopie optique avec Image J). Les mesures de micro-spectrophotométrie confirment la formation d'un mélange de monocouches isotropes et de rubans larges (λ_{perp} proche mais inférieur à λ_{para}) parallèles aux stries avec une LSPR à $573 \pm 2 \text{ nm}$ dans la direction perpendiculaire aux stries et à $578 \pm 7 \text{ nm}$ (moyenne sur 3 zones de l'échantillon) dans la direction parallèle aux stries (fig 4.13). Il s'agit donc d'un échantillon correspondant aux valeurs de λ_{perp} et λ_{para} les plus élevées de la figure 4.8. La microscopie optique (fig 4.5) révèle la structure habituelle pour les rubans de zones brillantes formant une structure quasi-labyrinthique à l'échelle du micromètre.

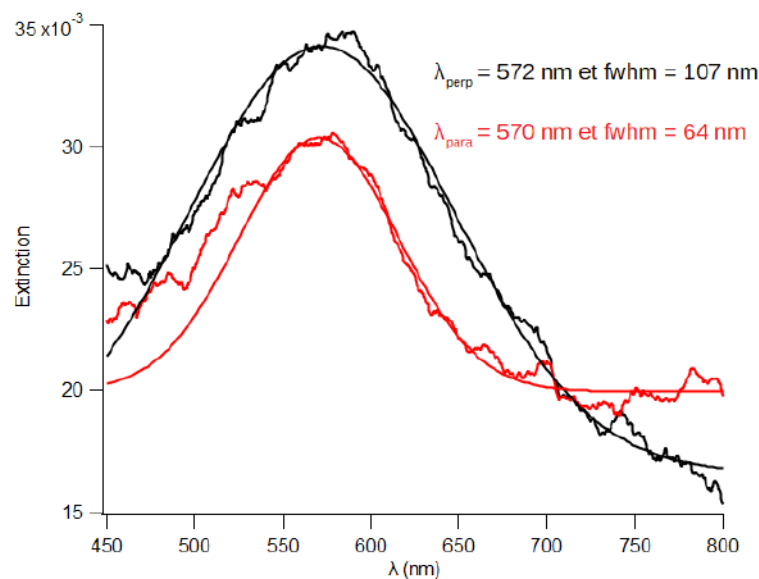


FIGURE 4.13: Spectres d'extinction d'un échantillon de rubans/monocouches de nanoparticules (6 nm de diamètre) dans les stries huileuses en polarisation perpendiculaire (courbe noire) et parallèle (courbe rouge) aux stries

Nous avons mesuré la diffraction des rayons X en configuration GISAXS avec le faisceau parallèle aux stries. En plus du cercle caractéristique de l'organisation en hémicylindres des couches smectiques, les images du détecteur révèlent la présence de tiges caractéristiques de l'organisation des nanoparticules dans les monocouches à une valeur de $q_{\parallel} = 0,99 \text{ nm}^{-1}$ (fig 4.14). Cependant, si l'on veut calculer la distance interparticulaire, il est nécessaire de déterminer l'organisation des nanoparticules dans le cristal liquide. S'agit-il d'une monocouche de structure hexagonale ou carrée ou désordonnée ?

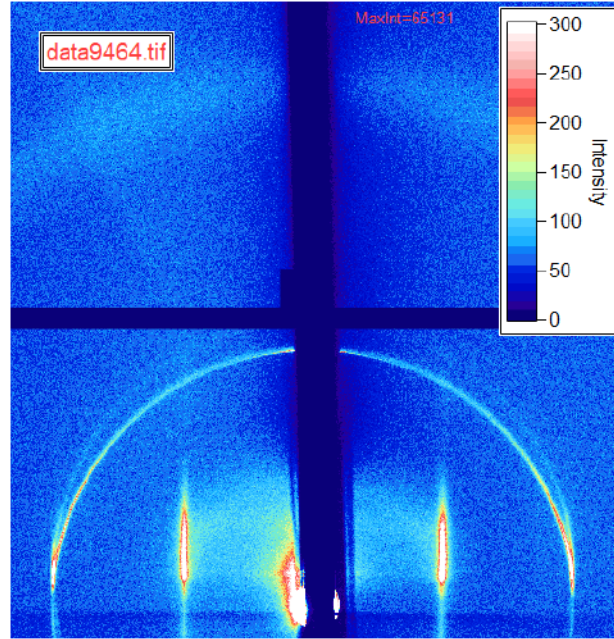


FIGURE 4.14: Figure de diffraction d'un échantillon de rubans/monocouches de nanoparticules (6 nm) en configuration GISAXS avec le faisceau orienté parallèlement aux stries

4.2.1 Monocouche sans cristal liquide

Pour vérifier cela et également dans le but de comprendre l'influence de la matrice cristal liquide sur l'organisation des nanoparticules, nous avons mesuré la diffraction des rayons X d'une monocouche de nanoparticules d'or de 6 nm déposée sur PVA sans cristal liquide (fig 4.16). L'organisation a préalablement été déterminée par microscopie électronique en balayage, révélant une structure hexagonale (fig 4.15).

Pour ce type de structure, on a :

$$q_{\parallel}(h, k) = \frac{2\pi}{a} \sqrt{h^2 + k^2 + hk} \quad (4.2)$$

où a représente la période du réseau, q_{\parallel} correspond à l'abscisse de la figure 4.16, q_{\perp} correspond à l'ordonnée et h et k sont les indices de Miller. On en déduit qu'une monocouche hexagonale de nanoparticules doit vérifier les conditions: $q_{\parallel}(11) = \sqrt{3}q_{\parallel}(10)$ et $q_{\parallel}(20) = 2q_{\parallel}(10)$.

La figure de diffraction (fig 4.16) correspond effectivement à ce qu'on attend pour une monocouche de structure hexagonale [v5]. On observe deux raies intenses symétriques à $q_{\parallel}(10) = 0,92 \text{ nm}^{-1}$ correspondant à l'axe (10) de la monocouche hexagonale. Deux autres raies moins intenses correspondant aux raies (20) et (11) apparaissent à $q_{\parallel}(20) = 2 * q_{\parallel}(10) = 1,84 \text{ nm}^{-1}$ et à $q_{\parallel}(11) = \sqrt{3} * q_{\parallel}(10) = 1,59 \text{ nm}^{-1}$. On remarque également que la tige (10) présente un second maximum à une valeur de q_{\perp} supérieure. Cela peut s'expliquer en calculant le facteur de forme lié à des nanoparticules sphériques de diamètre 6 nm :

$$F(q) = 4\pi \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{q^3} \quad (4.3)$$

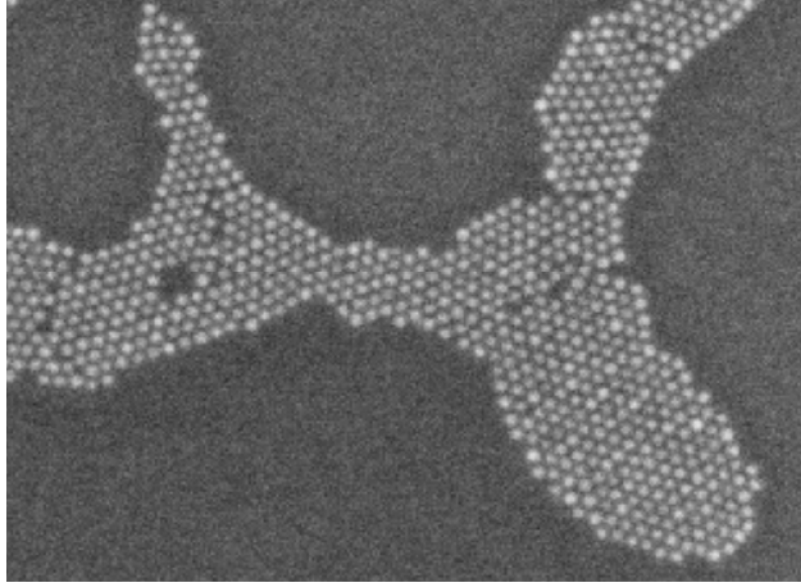


FIGURE 4.15: Image de microscopie électronique en balayage d'une monocouche hexagonale de nanoparticules (6 nm de diamètre) déposée sur PVA sans cristal liquide

où R correspond au rayon des nanoparticules. Par ailleurs, on constate qu'en plus des caractéristiques liées au facteur de forme, des surintensités liées à l'effet Yoneda [v6] sont observées à faible q_{\perp} pour toutes les raies (juste au-dessus de la ligne rouge de la figure 4.16).

Avec $q = \sqrt{q_{\parallel}^2 + q_{\perp}^2}$, on peut exprimer le facteur de forme de la raie (10) en fonction de q_{\perp} comme:

$$F_{10}(q_{\perp}) = 4\pi \frac{\sin(R\sqrt{q_{\parallel}(10)^2 + q_{\perp}^2}) - R\sqrt{q_{\parallel}(10)^2 + q_{\perp}^2} \cos(R\sqrt{q_{\parallel}(10)^2 + q_{\perp}^2})}{(q_{\parallel}(10)^2 + q_{\perp}^2)^{3/2}} \quad (4.4)$$

C'est la variation de la valeur de q_{\parallel} qui va entraîner les différences observées entre les tiges (10), (11) et (20). En effet, $q_{\parallel}(h, k) = \sqrt{h^2 + k^2} + hkq_{\parallel}(10)$, donc on peut également exprimer le facteur de forme des tiges (11) et (20) selon:

$$F_{11}(q_{\perp}) = 4\pi \frac{\sin(R\sqrt{3q_{\parallel}(10)^2 + q_{\perp}^2}) - R\sqrt{3q_{\parallel}(10)^2 + q_{\perp}^2} \cos(R\sqrt{3q_{\parallel}(10)^2 + q_{\perp}^2})}{(3q_{\parallel}(10)^2 + q_{\perp}^2)^{3/2}} \quad (4.5)$$

et

$$F_{20}(q_{\perp}) = 4\pi \frac{\sin(R\sqrt{4q_{\parallel}(10)^2 + q_{\perp}^2}) - R\sqrt{4q_{\parallel}(10)^2 + q_{\perp}^2} \cos(R\sqrt{4q_{\parallel}(10)^2 + q_{\perp}^2})}{(4q_{\parallel}(10)^2 + q_{\perp}^2)^{3/2}} \quad (4.6)$$

Grâce à ces formules, nous pouvons représenter le module au carré du facteur de forme en fonction de q_{\perp} pour les tiges (10), (11) et (20) (fig 4.17). On constate effectivement sur cette figure que la tige (10) est beaucoup plus intense que les deux autres et qu'un second maximum doit apparaître à un q_{\perp} plus élevé.

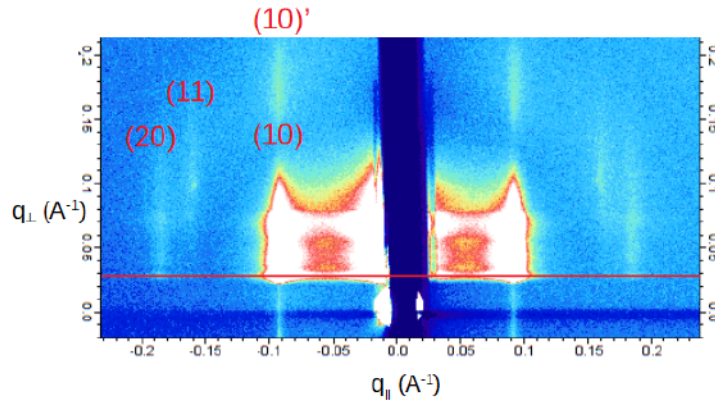


FIGURE 4.16: Figure de diffraction d'un échantillon de monocouches hexagonales de nanoparticules (6 nm de diamètre) sans cristal liquide en configuration GISAXS. L'horizon de l'échantillon est indiqué par la ligne horizontale rouge. La raie (10)' désigne le second maximum de la direction (10).

De plus, la position en q_{\perp} des maxima explique pourquoi la tige (11) est un peu plus haute que les tiges (10) et (20). Par conséquent, la structure mesurée par GISAXS correspond bien à une monocouche hexagonale.

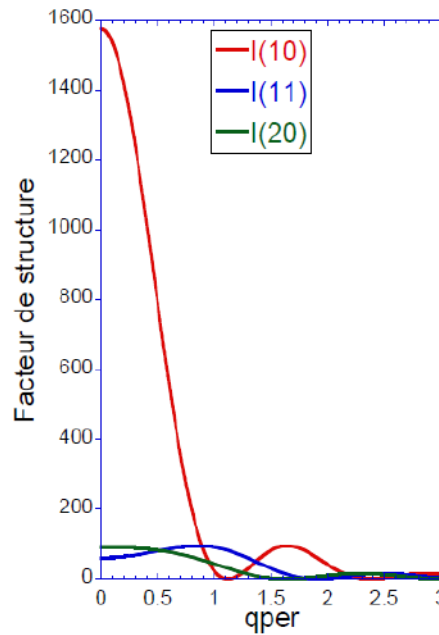


FIGURE 4.17: Evolution du module au carré du facteur de forme pour les tiges (10) (courbe rouge), (11) (courbe bleu) et (20) (courbe verte)

Maintenant que nous avons confirmé la structure hexagonale, la position en q_{\parallel} de la raie (10) nous permet d'en déduire la distance interparticulaire selon :

$$s = \frac{2\pi}{q_{\parallel}(10)} * \frac{2}{\sqrt{3}} - D \quad (4.7)$$

avec D correspondant au diamètre des nanoparticules. Cela donne une distance bord à bord moyenne

$s = 1,93 \pm 0,05 \text{ nm}$ entre les nanoparticules (mesurée sur 5 zones). On remarque que cette distance est très proche de celle obtenue en appliquant des calculs dipolaires pour une LSPR à $\lambda = 558 \text{ nm}$ ($1,8 \text{ nm}$).

4.2.2 Structure des monocouche dans le cristal liquide

Maintenant, si l'on revient à la figure de diffraction des mêmes nanoparticules dans le cristal liquide (fig 4.14) il nous semblait initialement que les tiges (11) et (20) ainsi que le second maximum en q_{\perp} de la (10) étaient absentes. Bernard Croset (INSP) avait suggéré la possibilité que cela soit dû à une rugosité de la monocouche dans le cristal liquide. Cependant, si l'on compare les profils en q_{\perp} de la tige (10) pour deux échantillons avec et sans cristal liquide sur la figure 4.18 (monocouche hexagonale sans rugosité), on constate qu'elles se superposent de manière quasi parfaite. Cela démontre que notre organisation de nanoparticules dans le cristal liquide n'est pas particulièrement rugueuse.

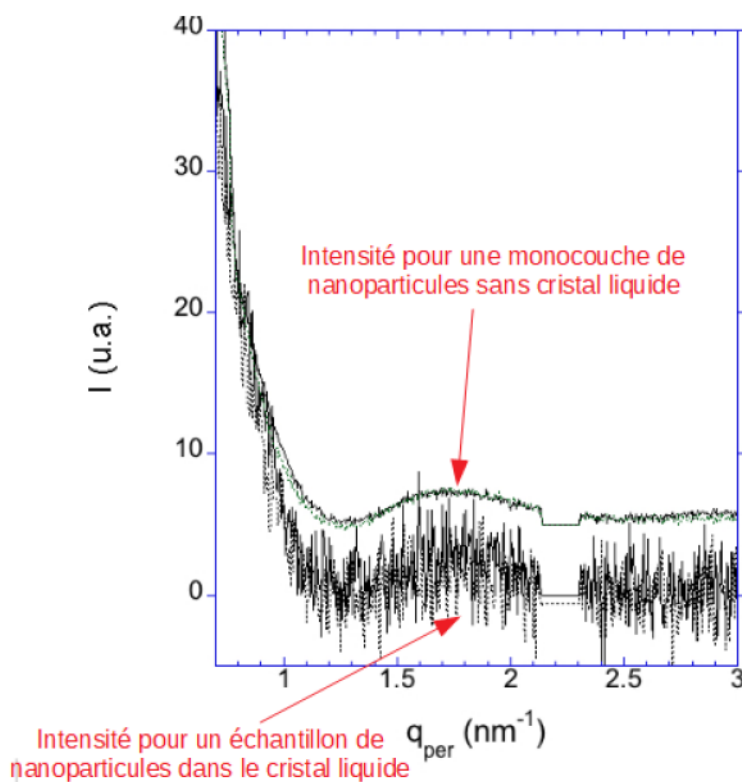


FIGURE 4.18: Evolution de l'intensité diffractée en fonction de q_{\perp} pour $q_{\parallel} = q_{(10)}$ pour deux échantillons avec et sans cristal liquide. La courbe de l'échantillon sans cristal liquide a été multipliée par un facteur de normalisation arbitraire afin de pouvoir superposer avec la courbe avec cristal liquide puis a été déplacée de 5 unités vers le haut.

Il était en fait possible que les tiges (11) et (20) soient difficiles à distinguer du fait de la présence du cercle lié à la diffraction des couches smectiques. Nous avons donc modifié l'affichage des couleurs sur les images du détecteur en calculant l'intensité des pixels modulo 50. Dans les zones de forte intensité (au niveau de la (10)), la couleur blanche est remplacée par des variations de couleur périodiques car les variations d'intensité sont importantes. En revanche, dans les zones de faible intensité qui nous intéressent davantage, comme les variations d'intensité sont beaucoup plus faibles, le fait de remplacer l'intensité par l'intensité modulo 50 revient à prendre le maximum à 50.

De cette manière nous avons pu mettre en évidence la présence des raies (11) et (20) et confirmer le fait que les monocouches de nanoparticules dans les stries huileuses ont bien une structure hexagonale (fig 4.19). On confirme par ailleurs que les tiges (11) et (20) tombent bien quasiment sur le cercle et que c'est bien pour cela qu'elles sont difficiles à identifier.

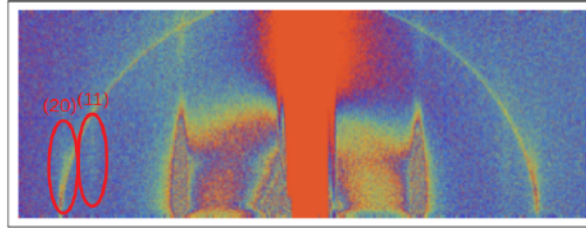


FIGURE 4.19: Figure de diffraction d'un échantillon de monocouches hexagonales de nanoparticules (6 nm de diamètre) dans les stries huileuses en configuration GISAXS après traitement des couleurs

Maintenant que nous avons démontré que les monocouches mises en évidence dans le cristal liquide par spectrophotométrie correspondent bien à une structure hexagonale nous sommes en mesure de calculer la distance bords à bords entre nanoparticules selon la formule 4.7. On trouve ainsi une distance interparticulaire $s = 1,34 \pm 0,05 \text{ nm}$ (moyenne sur 12 zones) dans le cristal liquide par opposition aux $1,93 \pm 0,5 \text{ nm}$ (moyenne sur 5 zones différentes) calculés sans cristal liquide. Une valeur proche de $1,3 \text{ nm}$ a également été obtenue grâce à des calculs dipolaires appliqués pour une LSPR à $\lambda = 580 \text{ nm}$ ($s = 1,25 \text{ nm}$). Il semble donc que le cristal liquide induise une compression des nanoparticules dans les monocouches. Cette compression peut s'expliquer par le fait que les nanoparticules créent du désordre qui est réduit en diminuant le volume occupé par celles-ci [v7], [v8], nous reviendrons sur cette question dans le chapitre 5.

4.2.3 Orientation des monocouches de nanoparticules dans les stries huileuses

La question posée était ensuite de savoir quelle était l'orientation du réseau hexagonal. Était-elle quelconque ou imposée suivant une direction imposée par les stries huileuses ? Dans le cas du réseau de nanoparticules sur PVA on distingue en réflexion de façon simultanée les raies (10) et (11), en lien avec une structure de poudre. Cela semble être également le cas pour la monocouche/rubans dans le 8CB, ce qui impliquerait que les monocouches ne sont pas orientées dans les stries huileuses même si qualitativement la raie (11) peut être jugée moins intense que pour une monocouche sans cristal liquide. Nous avons pu vérifier l'orientation des structures 2D en plaçant l'échantillon perpendiculairement au faisceau de rayons X et en analysant la diffraction après transmission à travers l'échantillon. Dans le cas des monocouches/rubans de nanoparticules dans le cristal liquide, l'image présente un cercle de diffraction à la valeur de $q = 0,99 \text{ nm}^{-1}$ (fig 4.20). Il s'agit de la même valeur que pour la raie (10) observée en configuration GISAXS, ce qui confirme que le cercle est lié à la tige (10) de la monocouche et que toutes les orientations sont observées.

Pour étudier plus finement la possibilité d'une orientation préférentielle du réseau, nous avons extrait en collaboration avec Doru Constantin (LPS) l'évolution de l'intensité le long du cercle grâce au logiciel Nika. Il s'agit d'un ensemble de macros pour IgorPro développé par Jan Ilavsky [v9] et conçu pour le traitement d'images obtenues par diffraction des rayons X. Comme pour le traitement du cercle lié à la diffraction des couches smectiques la méthode utilisée consiste tout d'abord à extraire l'intensité brute du cercle en traçant un anneau entourant la zone d'intérêt. On mesure alors le bruit de fond en traçant un anneau à l'extérieur et un autre à l'intérieur du cercle. Finalement, on fait la moyenne entre les deux

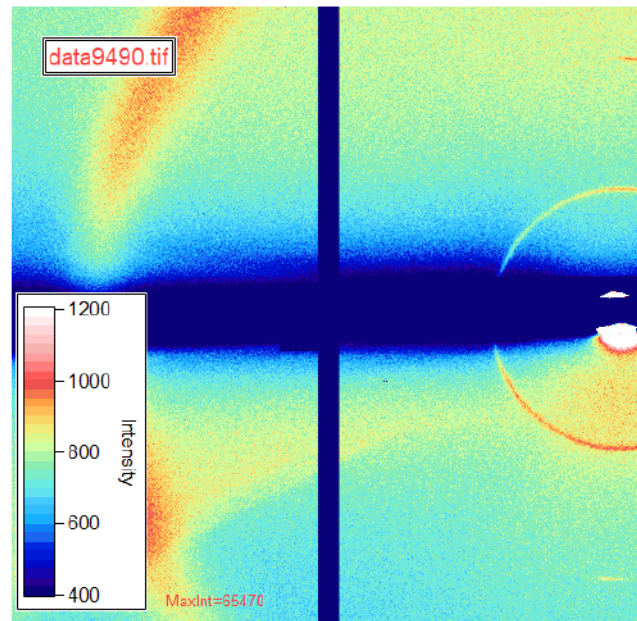


FIGURE 4.20: Cercle de diffraction correspondant à la direction (10) de monocouches hexagonales dans les stries huileuses en transmission

anneaux et on le soustrait à l'intensité brute. Le résultat montre que l'intensité le long du cercle n'est pas constante mais présente des pics à 0° , 60° , 120° et 180° (fig 4.21). La présence de ces pics montrent que les monocouches présentent un certain degré d'orientation le long des stries huileuses. En effet, comme les maximum se situent à 0° , 60° , 120° et 180° , on peut dire que l'orientation commune des monocouches correspond à l'axe (10) (de l'organisation hexagonale des nanoparticules) parallèle aux stries. Afin de connaître la proportion de nanoparticules orientées, nous avons ajusté les pics observés par des gaussiennes (fig 4.22) dont la largeur moyenne à mi-hauteur est de $13 \pm 1^\circ$. Nous avons alors calculé le rapport de l'aire d'un seul pic sur tous ceux indiqués en rouge sur la figure 4.22 qui sont associés au nombre de nanoparticules formant des monocouches orientées (à $\pm 15^\circ$ autour des pics) et de l'aire à $\pm 30^\circ$ autour de ce même pic. On trouve finalement que $62,6 \pm 3,7\%$ (calcul sur 6 zones différentes et qui présentent toutes systématiquement les mêmes pics d'orientation) des nanoparticules sont orientées dans la direction des stries huileuses.

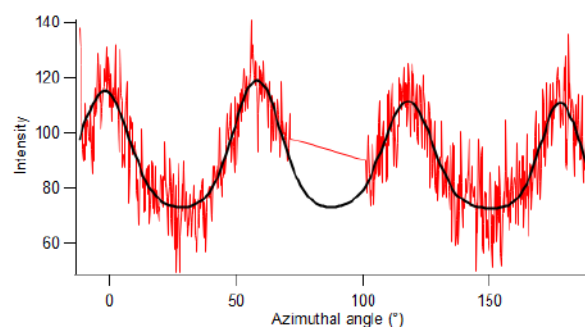


FIGURE 4.21: Profil en intensité du cercle de diffraction correspondant à la direction (10) de monocouches hexagonales dans les stries huileuses en transmission

Lorsque l'on fait les mêmes mesures sur l'échantillon de monocouches de nanoparticules sans cristal liquide on obtient aussi un cercle de diffraction (fig 4.23) à la même valeur de q que pour la (10) mise en évidence en GISAXS ($0,92 \text{ nm}^{-1}$). Nous avons fait ces mesures sur 5 zones différentes de l'échantillon et

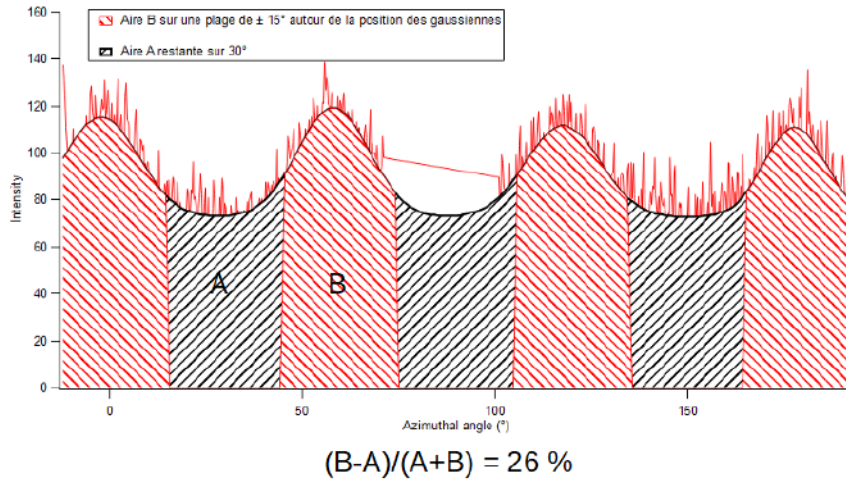


FIGURE 4.22: Profil en intensité du cercle de diffraction correspondant à la direction (10) de monocouches hexagonales dans les stries huileuses en transmission

les courbes d'intensité montrent que l'orientation des monocouches varie beaucoup d'une zone à l'autre contrairement au cas des nanoparticules dans les stries. En effet, certaines zones présentent une intensité quasiment constante tandis que d'autres zones présentent des pics à 0°, 30°, 60°, 90°, 120°, 150° et 180° (fig 4.24). On a donc un mélange de zones sans orientation et de zones présentant deux orientations différentes de façon très différente du cas des nanoparticules dans les stries huileuses. Ces résultats confirment que le cristal liquide joue un rôle important sur l'orientation des rubans/monocouches bien que cette orientation ne soit que partielle. La proportion de monocouches non orientées pourraient correspondre à des monocouches qui sont trop éloignées du joint de grain pour que les nanoparticules soient bien orientées.

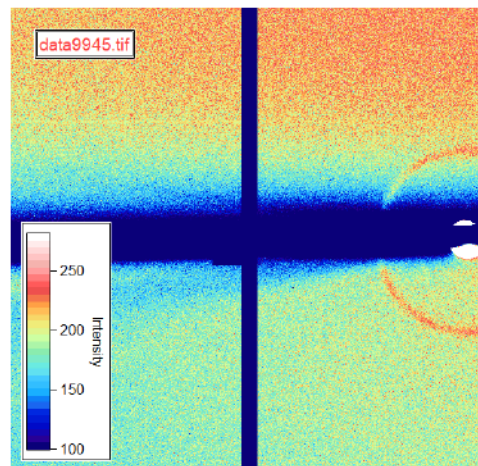


FIGURE 4.23: Cercle de diffraction correspondant à la direction (10) de monocouches hexagonales sans cristal liquide en transmission

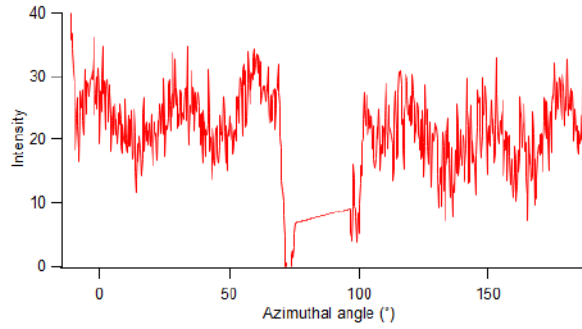


FIGURE 4.24: Profil en intensité du cercle de diffraction correspondant à la direction (10) de monocouches hexagonales sans cristal liquide en transmission

4.2.4 Taille moyenne des monocouches hexagonales

Afin d'en savoir plus sur l'organisation de ces nanoparticules nous avons cherché à calculer la taille moyenne des cristallites (monocouches isotropes/rubans) grâce à la formule de Scherrer [v10]. En effet, on peut dire que la taille L des cristallites dans l'espace direct est proportionnelle à l'inverse de la largeur du vecteur de diffusion. Dans notre cas, la formule de Scherrer s'exprime comme :

$$L = \frac{2,7}{\Delta q} \quad (4.8)$$

où Δq correspond à la demi largeur à mi-hauteur de la raie (10). Ainsi, plus les pics de diffraction sont larges plus les cristallites seront de petite taille. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

TABLE 4.2: Taille des cristallites calculées à partir de la formule de Scherrer pour des monocouches hexagonales formées avec et sans cristal liquide

Nanoparticules de 6 nm sans cristal liquide	Nanoparticules de 6 nm dans le cristal liquide
$27 \pm 6 \text{ nm}$	$51 \pm 8 \text{ nm}$

On trouve pour les cristallites dans le cristal liquide, une valeur de $51 \pm 8 \text{ nm}$ (mesure sur 4 zones différentes) supérieure à celle obtenue pour les cristallites sans cristal liquide ($27 \pm 6 \text{ nm}$ mesuré sur 3 zones) suggérant un mécanisme d'auto-assemblage nettement différent. De plus, nous avons vu dans le chapitre précédent que les dislocations situées au sommet du joint de grain étaient séparées d'une distance de 30 à 50 nm. Par conséquent, des tailles de cristallites estimées autour de 50 nm sont en accord avec un piégeage des monocouches hexagonales au sommet du joint de grain tournant où les monocouches/rubans se formeraient par agrégation de nanoparticules autour des chaînes piégées dans les défauts linéaires. C'est la formation préalable des chaînes qui imposerait une orientation de l'axe (10) des monocouches parallèlement aux défauts linéaires. Il apparaît également raisonnable que non seulement la présence de chaînes initialement piégées dans les dislocations induise une agrégation concentrée de nanoparticules dans une deuxième étape, mais également que la présence de zones élastiquement déformées autour du coeur des défauts avec un gradient fort de déformation élastique dans la direction perpendiculaire aux défauts joue un rôle [v11]. Ces zones élastiquement déformées doivent permettre un piégeage à longue distance des nanoparticules [v12] et favoriser un empilement dense de nanoparticules parallèlement aux défauts linéaires. Le fait que l'orientation des monocouches ne soit pas totale suggère qu'un certain nombre de nanoparticules

se retrouvent piégées dans des zones éloignées du joint de grain où l'influence des coeurs de dislocations et des zones élastiquement déformées diminue.

La localisation des nanoparticules dans les stries huileuses a été étudiée à la fois par microscopie optique en lumière polarisée et par AFM. Les mesures d'AFM sur un échantillon de stries huileuses en présence de nanoparticules d'or de 7 nm de diamètre organisées en un mélange de monocouches et de rubans larges révèlent en contraste de phase la présence de domaines de forme similaire aux îlots brillants observés par microscopie optique en analyseur/polariseur parallèles (fig 4.25). Les images AFM en contraste de phase traduisent une interaction différente de la pointe avec l'échantillon dans les domaines concentrés en nanoparticules. De plus, ces images permettent également de distinguer la zone liée au mur de courbure du centre des hémicylindres, ce qui est crucial si l'on veut localiser les monocouches de nanoparticules dans les stries huileuses. On observe que les nanoparticules forment des domaines de forme circulaire globalement centrés sur la zone du mur de courbure joignant deux hémicylindres et en tout cas systématiquement au moins localisés sur une des deux zones de joint de grain d'un côté du mur de courbure (voir le modèle du chapitre 3, figure 3.5). Cela confirme le piégeage des nanoparticules au niveau du joint de grain tournant où les défauts linéaires sont présents. On constate cependant que ces domaines s'étendent au-delà de la zone du joint de grain jusque vers le centre des hémicylindres. Les nanoparticules situées dans cette zone correspondraient ainsi aux zones de monocouches les moins bien orientées par les défauts linéaires.

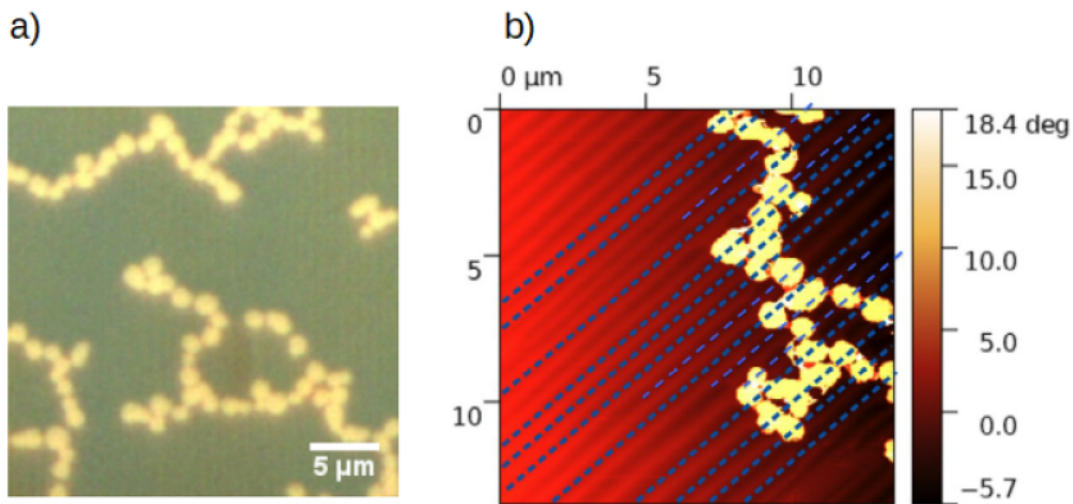


FIGURE 4.25: a) Image de microscopie optique en analyseur/polariseur parallèles d'un échantillon de nanoparticules d'or de 7 nm de diamètre piégées dans les stries huileuses (épaisseur de 168 nm). b) Image AFM en contraste de phase du même échantillon. Les bandes sombres correspondent aux murs de courbures séparant les hémicylindres

En moyenne, les domaines présentent un diamètre de $770 \pm 290\text{ nm}$. Etant donné que les îlots sont partagés entre deux hémicylindres, cela signifie que les nanoparticules occupent une largeur moyenne de $380 \pm 110\text{ nm}$ par hémicylindres. D'après le modèle de stries huileuses décrit au chapitre précédent, la partie des hémicylindres où les couches smectiques tournent présente une largeur d'environ 134 nm (entre le mur de courbure et le bout du joint de grain tournant) pour l'épaisseur de cristal liquide correspondant à la figure 4.25. Par conséquent, cela signifie que les monocouches de nanoparticules débordent sur la partie centrale sur une distance d'environ 250 nm . Notons cependant, que ce calcul se base sur le fait que les domaines sont parfaitement centrés au niveau du mur de courbure or on constate que ce n'est pas exactement le cas sur les images AFM. Il ne s'agit donc que d'une valeur approchée et il est difficile d'en

déduire la proportion de zones mal orientées, d'autant plus en tenant compte de la forme plutôt circulaire des spots qui suggère une plus grande surface de monocouche sur les zones les plus proches des murs de courbure. Ce résultat néanmoins confirme l'hypothèse que dans les cas de forte concentration il peut y avoir une agrégation qui s'étend loin des défauts topologiques et qui serait la cause de la désorientation partielle de l'organisation de nanoparticules.

Rappelons enfin que nous avons confirmé dans le chapitre 3 que les stries huileuses contiennent un joint de grain présentant 3 dislocations responsables du piégeage des nanoparticules et de la formation de chaînes. Le modèle de stries huileuses proposé met en évidence la présence d'une dislocation de faible vecteur de Burgers au voisinage du substrat et de deux dislocations ayant un fort vecteur de Burgers et réparti environ sur le même plan au sommet du joint de grain. La formation des rubans doit donc correspondre à un premier piégeage des nanoparticules dans ces dislocations puis à une accumulation autour de ces défauts conduisant à des structures 2D. La forme plane du haut du joint de grain tournant et la proximité des deux dislocations en haut du joint de grain tournant doivent permettre aux structures issues de chaque dislocation de se rejoindre. Le fait qu'on observe des monocouches plutôt planes suggère que la formation des rubans et des structures 2D a lieu plutôt en haut du joint de grain tournant. La dislocation mise en évidence plus près du substrat pourrait mener essentiellement à la formation de chaînes et moins à la formation des structures hexagonales. Cela confirmerait le rôle additionnel joué par les déformations élastiques, supérieures en haut du joint de grain tournant (voir chapitre 3).

Finalement ces résultats obtenus par diffraction des rayons X, suggèrent que les rubans doivent être mieux orientés que les monocouches larges, étant donné que la structure serait plus ramassée au niveau des lignes de dislocation. On peut noter qu'effectivement, si on s'intéresse à la distance bord-à-bord entre nanoparticules, elle est mieux définie dans les rubans que dans les monocouches (et que dans les chaînes), en lien avec une largeur de bande plasmon inférieure pour les rubans par rapport aux chaînes et aux monocouches (fig 4.26)

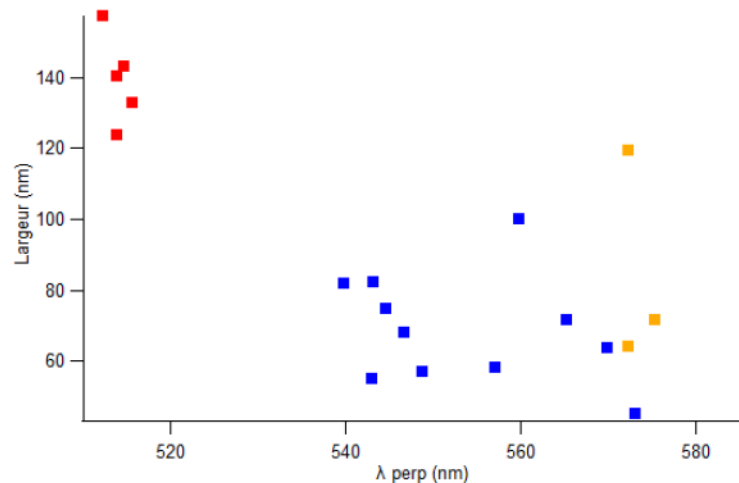


FIGURE 4.26: Evolution de la largeur de la LSPR en fonction de λ_{perp} . Les points rouge correspondent aux zones de chaînes, les points bleus correspondent aux zones de rubans et les points orange correspondent à l'échantillon qui a été préparé le 23/09/2017 et mesuré par diffraction au synchrotron Soleil, qui donne des rubans larges et des structures isotropes (spectre de la fig 4.13)

4.3 Auto-assemblage des nanoparticules dans les stries huileuses à forte concentration

Nous avons vu que la concentration locale en nanoparticules dans les stries huileuses était responsable de l'évolution de l'organisation des nanoparticules. Les échantillons faiblement concentrés en nanoparticules se caractérisent ainsi par la présence de nanoparticules isolées ou de chaînes de nanoparticules orientées par les défauts linéaires. Ensuite, lorsque la concentration augmente les nanoparticules vont s'agréger autour des chaînes et former des rubans et finalement des monocouches hexagonales conservant l'orientation des chaînes. Ces auto-assemblages sont liés à un piégeage des nanoparticules au niveau du joint de grain et du mur de courbure. Lorsque ces zones sont saturées en nanoparticules on peut observer un étalement des monocouches non-orientées vers le centre des hémicylindres. Nous nous sommes alors demandés comment l'organisation des nanoparticules pouvaient évoluer si l'on augmente davantage la concentration en nanoparticules dans les stries huileuses. Les stries huileuses conservent-elles leur structure dans ces conditions ?

Nous avons alors augmenté la concentration en nanoparticules en solution avec le 8CB et étudié les échantillons par microscopie optique en lumière polarisée. Les images (fig 4.27) montrent qu'à la place des îlots caractéristiques des rubans de nanoparticules nous avons maintenant des "plaques" brillantes recouvrant la quasi-totalité des stries huileuses dans certains cas. L'augmentation de la densité en nanoparticules dans ces zones a été confirmée par RBS avec une densité de $12600 \pm 2800 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$. On a donc une densité en nanoparticules au moins 4,9 fois supérieure à celle mesurée dans la plupart des zones de rubans/monocouches par RBS. On remarque que malgré cette forte concentration en nanoparticules les stries fines sont toujours présentes et bien définies (insert de la fig 4.27).

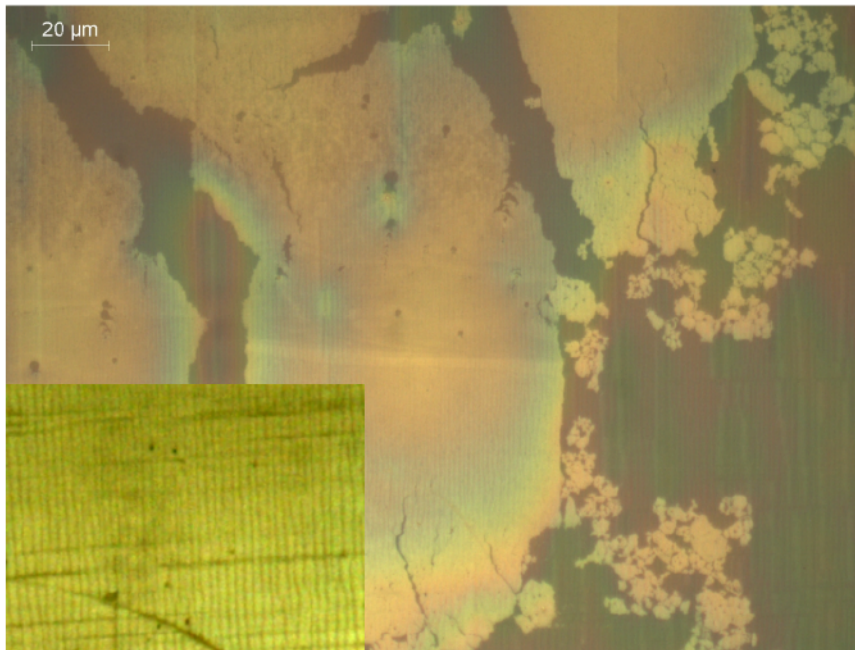


FIGURE 4.27: Image de microscopie optique d'un échantillon de stries huileuses recouvertes de "plaques" de nanoparticules de 6 nm en analyseur/polariseur parallèle et croisés (insert)

Afin de vérifier si l'augmentation de la concentration en nanoparticules s'est accompagnée d'une évolution de leur auto-assemblage dans les stries huileuses, nous avons mesuré la réponse optique des nanoparticules dans ce type d'échantillons. Les mesures de micro-spectrophotométrie montrent une LSPR

particulièrement intense en lien avec une forte densité surfacique en nanoparticules (fig 4.28) mais contrairement à ce qu'on attend, l'organisation des nanoparticules semble différente de celle obtenue après piégeage dans ou autour des défauts linéaires (fig 4.7). La LSPR se trouve red-shiftée à $565 \pm 3 \text{ nm}$ (moyenne sur 10 mesures montrées par les points orange sur la figure 4.29) à la fois pour une lumière incidente polarisée parallèlement et perpendiculairement aux stries huileuses. Les nanoparticules d'or sont donc en majorité organisées en monocouches isotropes et le fait que la position de la LSPR soit proche de celle que l'on mesure pour une monocouche hexagonale ($558 \pm 1 \text{ nm}$, mis en évidence par le point noir sur la figure 4.29, voir le chapitre 5) sans cristal liquide montre que l'organisation des nanoparticules doit être similaire (fig 4.29). Cela montre donc de manière étonnante que les nanoparticules ne sont pas comprimées par le cristal liquide lorsque la concentration en nanoparticules est telle que l'on forme des "plaques" de nanoparticules.

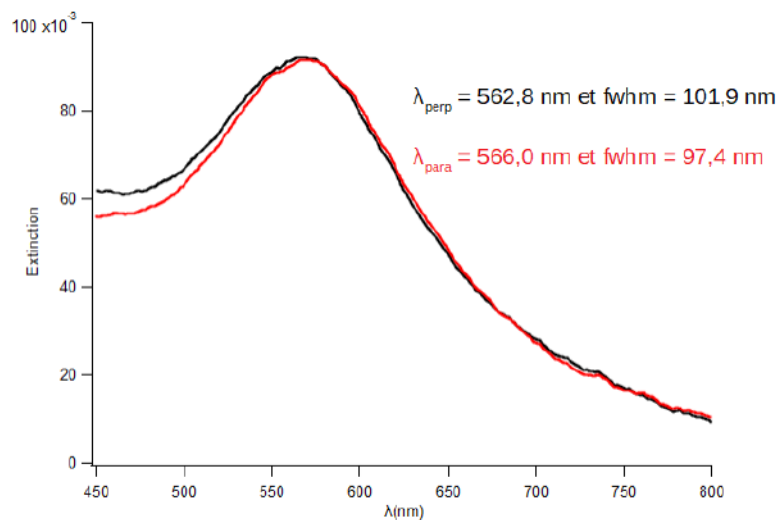


FIGURE 4.28: Spectre d'absorbance d'un échantillon de stries huileuses recouvertes de "plaques" de nanoparticules de 6 nm pour une polarisation parallèle (rouge) et perpendiculaire aux stries (noir)

Le fait que la structure des stries ne soit pas perturbée par les nanoparticules ajouté au fait que la compression des nanoparticules soit faible suggère que les "plaques" de nanoparticules se forment une fois que les défauts sont remplis avec les nanoparticules supplémentaires, qui deviennent majoritaires et se localisent dans une zone créant peu de désordre. On peut ainsi envisager la possibilité que ces "plaques" de nanoparticules reposent à la surface des hémicylindres. En effet, il a été montré que lors d'un dépôt de nanoparticules d'or recouvertes de dodecanethiol à la surface d'un cristal liquide nématique (5CB), les molécules de 5CB présentent un ancrage "tilté" à l'interface avec la monocouche de nanoparticules [v13]. Une localisation des "plaques" de nanoparticules à la surface des hémicylindres permettrait alors de minimiser le désordre induit dans le cristal liquide en remplaçant l'interface avec l'air qui induit un ancrage homéotrope par une surface induisant un ancrage "tilté". Une autre possibilité est que les nanoparticules soient piégées dans la zone étendue de défaut au centre des hémicylindres (souligné en vert sur la figure 3.5 du chapitre 3)

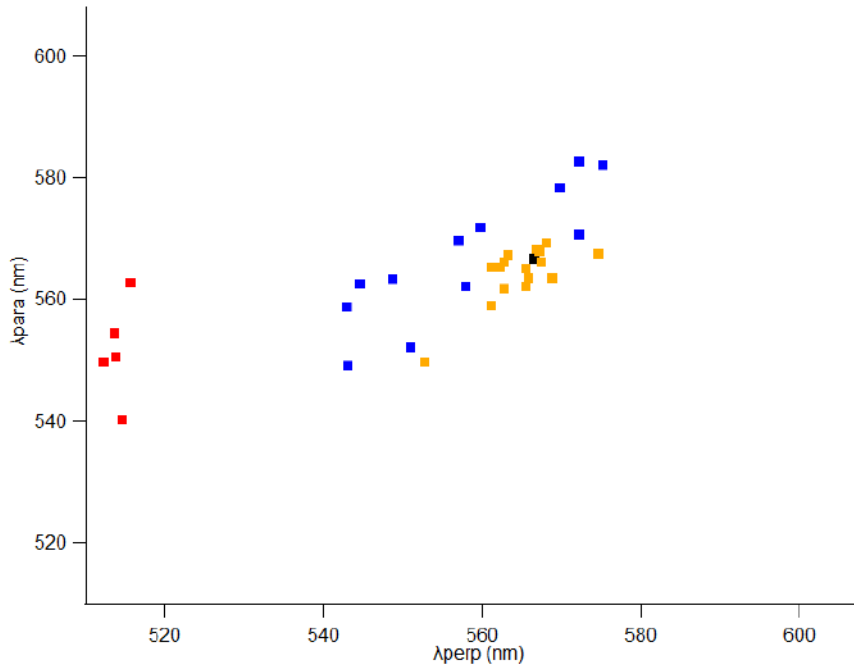


FIGURE 4.29: Répartition des données de micro-spectrophotométrie en fonction des valeurs de λ_{para} et λ_{perp} . Les points rouges correspondent aux zones de chaînes, les points bleus correspondent aux zones de rubans, les points orange correspondent aux zones de monocouches isotropes et le point noir correspond à une monocouche hexagonale de nanoparticules déposée sur PVA sans cristal liquide

4.4 Conclusion

Delphine Coursault avait démontré durant sa thèse que différents types d'auto-assemblages pouvaient être observés selon la concentration en nanoparticules d'or dans le mélange 8CB/nanoparticules en solution. Des chaînes de nanoparticules avaient ainsi été obtenues à faible concentration en lien avec un piégeage préférentiel des nanoparticules dans les défauts linéaires (dislocations du joint de grain tournant et disinclinaison au niveau du mur de courbure). Une évolution de cette structure vers des rubans orientés parallèlement aux stries avait été mise en évidence lorsque la concentration augmentait pour finalement aboutir à des structures 2D à anisotropie négative (red-shift plus important dans la direction perpendiculaire aux stries) à très forte concentration.

Un des points qu'il restait à éclaircir était l'influence de la densité surfacique en nanoparticules dans les stries huileuses sur le type d'auto-assemblage observé. En effet, étant donné que cette densité n'est pas parfaitement uniforme à travers l'échantillon il est nécessaire de mesurer localement la concentration en nanoparticules. Pour cela, nous avons combiné différentes techniques telles que la microscopie optique en lumière polarisée, la microspectrophotométrie et le RBS. Nous avons alors pu conclure que les chaînes de nanoparticules se formaient effectivement à faible concentration en nanoparticules autour de $920 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$, en lien effectivement avec un piégeage des nanoparticules dans le coeur des défauts linéaires avec un taux de remplissage entre 68 % et 83 %. On en déduit que les coeurs de défaut sont extrêmement efficaces pour le piégeage des nanoparticules. Les images de microscopie optique ont révélé que bien que la densité mesurée par RBS sur des zones de rubans soit similaire à celle mesurée sur des zones de chaînes, le fait que les nanoparticules forment des domaines localement très concentrés ($5120 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$) confirme le rôle de la concentration en nanoparticules sur la formation des rubans. On remarque que contrairement aux résultats obtenues par Delphine Coursault nous observons la formation de monocouches isotropes à forte

concentration. Cela s'explique par le fait que le procédé utilisé par Delphine Coursault consistait en un dépôt à chaud du mélange 8CB/nanoparticules, ce qui joue un rôle important sur l'auto-assemblage des nanoparticules comme nous le verront dans la conclusion de cette thèse.

Une étude par diffraction des rayons X au synchrotron nous a permis de montrer que les rubans et les monocouches isotropes mis en évidence par microspectrophotométrie présentent une structure hexagonale dans les stries huileuses. Ces structures se caractérisent par une distance interparticulaire inférieure à celle mesurée dans des monocouches hexagonales sans cristal liquide en lien avec une compression induite par celui-ci. Une analyse d'un échantillon parmi les plus concentrés, autrement dit correspondant à des zones de monocouches 2D par diffraction des rayons X en transmission a également révélé que 26 % de ces zones de monocouche étaient orientées parallèlement aux stries huileuses, c'est-à-dire que la direction (10) des monocouches hexagonales est globalement orientée dans cette direction. Ce résultat soutient l'idée que les chaînes de nanoparticules orientées par les défauts linéaires se comportent comme des sites de nucléation à partir desquels les rubans se forment par agrégation de nanoparticules, possiblement avec l'influence combinée de la zone élastiquement déformée autour des coeurs de défauts qui doivent également être anisotropes et favoriser une orientation des monocouches. Le fait qu'une certaine proportion de monocouches reste désorientée s'explique par une diminution de l'influence des défauts linéaires lorsque les nanoparticules s'éloignent du joint de grain tournant. Cela se confirme par AFM avec la présence de nanoparticules vers la partie centrale des hémicylindres. Ces résultats suggèrent que les rubans doivent être mieux orientés que les rubans larges ou monocouches 2D car plus ramassés autour des lignes de défaut. Surtout, de façon générale, ils montrent que non seulement les assemblées de défauts topologiques permettent de former des chaînes orientées toutes parallèles entre elles à condition que la concentration locale soit inférieure à $1000 \text{ NPs}/\mu\text{m}^3$, mais également ils montrent que quand la concentration est supérieure, on forme des structures hexagonales (rubans puis monocouches 2D quand la concentration augmente) dont on peut contrôler non seulement la position (autour des défauts) mais également l'orientation, toujours suivant la direction unique, imposée par les lignes de défauts cristal liquide.

Enfin, nous avons mis en évidence un 4ème type d'auto-assemblage associé à la formation de "plaques" de nanoparticules recouvrant la surface des stries à très haute concentration ($12650 \pm 2800 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$), autrement dit quand les lignes de défauts sont remplies. Nous n'avons pas pu étudier ces structures par diffraction des rayons X au synchrotron ou par AFM mais nos mesures de micro-spectrophotométrie montrent qu'elles présentent une organisation très proches des monocouches hexagonales sans cristal liquide. Ceci suggère que les nanoparticules supplémentaires se retrouvent situées dans une partie des hémicylindres où le désordre est moindre. Cela pourrait correspondre à une expulsion des "plaques" à la surface des hémicylindres ou au niveau du joint de grain central et à la formation à très grande concentration de deux types de structure qui coexisteraient.

Maintenant que nous avons pu établir un mécanisme expliquant l'évolution de l'auto-assemblage des nanoparticules dans les stries huileuses on peut se demander comment le cristal liquide influence l'interaction entre nanoparticules. L'augmentation de la concentration joue-t-elle également un rôle sur cette interaction ? Quelle est le rôle de la taille des nanoparticules ? Des ligands ? C'est à ce type de problématique que nous nous intéressons dans le chapitre suivant.

4.5 References

- [v1] D. Coursault, J.-F. Blach, J. Grand, A. Coati, A. Vlad, B. Zappone, D. Babonneau, G. Lévi, N. Félidj, B. Donnio, J.-L. Gallani, M. Alba, Y. Garreau, Y. Borensztein, M. Goldmann, and E. Lacaze, "Towards a control of anisotropic interactions between soft nanospheres using dense arrays of smectic liquid crystal edge dislocations", *ACS Nano*, vol. 9, no. 12, pp. 11 678–11 689, 2015. DOI: [10.1021/acsnano.5b02538](https://doi.org/10.1021/acsnano.5b02538).
- [v2] D. Coursault, J. Grand, B. Zappone, H. Ayeb, G. Lévi, N. Félidj, and E. Lacaze, "Linear Self-Assembly of Nanoparticles Within Liquid Crystal Defect Arrays", *Advanced Materials*, vol. 24, no. 11, pp. 1461–1465, Mar. 2012, ISSN: 1521-4095. DOI: [10.1002/adma.201103791](https://doi.org/10.1002/adma.201103791). (visited on 11/27/2018).
- [v3] D. Coursault, B. Zappone, A. Coati, A. Boulaoued, L. Pelliser, D. Limagne, N. Boudet, B. H. Ibrahim, A. de Martino, M. Alba, M. Goldmann, Y. Garreau, B. Gallas, and E. Lacaze, "Self-organized arrays of dislocations in thin smectic liquid crystal films", *Soft Matter*, vol. 12, pp. 678–688, 3 2016. DOI: [10.1039/C5SM02241J](https://doi.org/10.1039/C5SM02241J). [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C5SM02241J>.
- [v4] I. Nemitz, I. Gryn, N. Boudet, R. Lemieux, M. Goldmann, B. Zappone, R. G. Petschek, C. Rosenblatt, and E. Lacaze, "Observations of a streak texture in the hybrid-aligned smectic-c phase", vol. 14, Jan. 2018.
- [v5] M. Fukuto, L. Yang, D. Nykypanchuk, and I. Kuzmenko, "Transmission X-ray scattering as a probe for complex liquid-surface structures", *Journal of Synchrotron Radiation*, vol. 23, no. 2, pp. 519–531, Mar. 2016, ISSN: 1600-5775. DOI: [10.1107/S1600577515023103](https://doi.org/10.1107/S1600577515023103). [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1107/S1600577515023103> (visited on 11/27/2018).
- [v6] V. G. H., "Grazing incidence diffraction and the distorted-wave approximation for the study of surfaces", *Physical review B*, vol. 26, pp. 4146–4159, 1982.
- [v7] T. Hegmann, H. Qi, and 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, no. 3, pp. 483–508, 2007.
- [v8] J. S. Pendery, O. Merchiers, D. Coursault, J. Grand, H. Ayeb, R. Greget, B. Donnio, J.-L. Gallani, C. Rosenblatt, N. Felidj, Y. Borensztein, and E. Lacaze, "Gold nanoparticle self-assembly moderated by a cholesteric liquid crystal", *Soft Matter*, vol. 9, pp. 9366–9375, 2013.
- [v9] J. Ilavsky, "Nika: Software for two-dimensional data reduction", English, *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 45, pp. 324–328, Apr. 2012, WOS:000302808300021, ISSN: 0021-8898. DOI: [10.1107/S0021889812004037](https://doi.org/10.1107/S0021889812004037).
- [v10] P. Scherrer, "The space grid of aluminium.", German, *Physikalische Zeitschrift*, vol. 19, pp. 23–27, 1918, WOS:000201030000011.
- [v11] M. Kléman, *Points, lignes, parois dans les fluides anisotropes et les solides cristallins*, ser. Points, lignes, parois dans les fluides anisotropes et les solides cristallins vol. 1. Éditions de physique, 1977.
- [v12] R. P. Trivedi, I. I. Klevets, B. Senyuk, T. Lee, and I. I. Smalyukh, "Reconfigurable interactions and three-dimensional patterning of colloidal particles and defects in lamellar soft media", en, *PNAS*, vol. 109, no. 13, pp. 4744–4749, Mar. 2012, ISSN: 0027-8424, 1091-6490. DOI: [10.1073/pnas.1119118109](https://doi.org/10.1073/pnas.1119118109). [Online]. Available: <http://www.pnas.org/content/109/13/4744> (visited on 11/27/2018).
- [v13] I. Gharbi, "Films hybrides cristal liquide polymérisés et auto-organisation des nanoparticules d'or", thesis, Paris 6, Mar. 2018. (visited on 11/27/2018).

Chapter 5

Contrôle de l'auto-assemblage

5.1	Auto-assemblage des nanoparticules sans cristal liquide	148
5.1.1	Validité des calculs dipolaires	148
5.1.2	Evolution de la distance interparticulaire bords à bords	150
	Nanoparticules d'or de 5 nm de diamètre et recouvertes de dodécane-thiol	151
	Nanoparticules d'or de 7 nm de diamètre, monocristallines et recouvertes d'oleylamine	152
	Nanoparticules d'or de 8,3 et 9,5 nm de diamètre et recouvertes de ligands longs et rigides	153
5.2	Evolution de l'interaction entre nanoparticules dans les chaînes après piégeage dans les défauts topologiques des stries huileuses smectiques	154
	Nanoparticules de 6 nm de diamètre et recouvertes de dodécane-thiol	155
	Modèle pour le piégeage des nanoparticules	157
	Rôle de l'environnement sur l'interaction entre nanoparticules	161
	Nanoparticules de 5 nm de diamètre et recouvertes de dodécane-thiol	165
	Nanoparticules monocristallines de 7 nm de diamètre et recouvertes d'oleylamine	166
	Nanoparticules d'or de 8,3 (Au-L4) et 9,5 nm (Au-L2) de diamètre et recouvertes de ligands longs et rigides	168
5.3	Evolution de l'interaction entre nanoparticules dans les structures 2D piégées au niveau du joint de grain tournant	169
5.3.1	Nanoparticules de 6 nm de diamètre et recouvertes de dodécane-thiol	169
5.3.2	Nanoparticules de 5 nm de diamètre et recouvertes de dodécane-thiol	171
5.3.3	Nanoparticules monocristallines de 7 nm de diamètre et recouvertes d'oleylamine	172
	Nanoparticules d'or de 8,3 et 9,5 nm de diamètre et recouvertes de ligands longs et rigides	173
	Vieillissement des échantillons de nanoparticules d'or dans les stries huileuses	175
5.4	Conclusion	178
5.5	References	179

Abstract

L'organisation des nanoparticules et son évolution en fonction de la concentration dans le cristal liquide ont été décrites dans le chapitre précédent dans le cas de nanoparticules de 5 nm et 6 nm de diamètre. Nous allons maintenant nous intéresser à l'évolution de l'auto-assemblage en fonction de la nature des nanoparticules (taille, ligands, cristallinité...) en se concentrant en particulier sur le rôle joué par le cristal liquide grâce à l'établissement d'un modèle.

5.1 Auto-assemblage des nanoparticules sans cristal liquide

5.1.1 Validité des calculs dipolaires

La longueur d'onde de la résonance plasmon de nanoparticules d'or en interaction dépend fortement de leur nombre et de la distance qui les sépare. On observe ainsi que plus le nombre de nanoparticules en interaction est élevé plus le décalage de la LSPR augmente jusqu'à atteindre un palier pour un certain nombre de nanoparticules [vi1]–[vi4]. La structure est alors considérée comme infinie car l'ajout de nanoparticules n'a plus d'effet sur la LSPR. Des simulations réalisées par Georges Lévi (ITODYS) pour des chaînes de nanoparticules séparées de 1,5 nm ont permis de déterminer une saturation du couplage électromagnétique pour une dizaine de nanoparticules (fig 5.1), dans le cas d'un diamètre de 4 nm et un indice optique égal à celui du dodecanethiol.

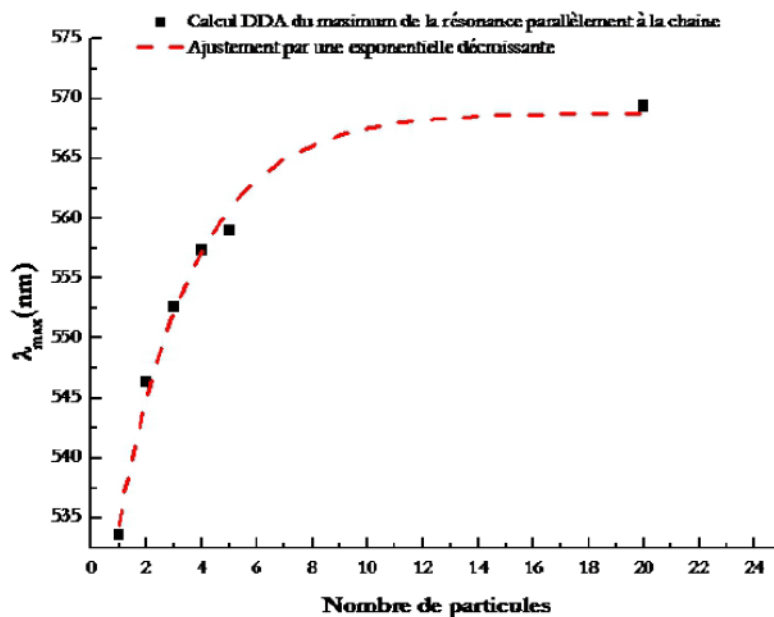


FIGURE 5.1: Evolution de la position de la LSPR pour une chaîne de nanoparticules en fonction du nombre de nanoparticules pour une distance interparticulaire de 1,5 nm, un diamètre de 4 nm et un indice optique égal à celui du dodecanethiol $n = 1,458$

On verra par la suite qu'un certain nombre de nos assemblages de nanoparticules correspondent à des structures infinies. Nous avons donc montré dans ce cadre au chapitre 2 qu'il est possible de déterminer la distance bords à bords entre nanoparticules grâce à des calculs dipolaires dans le cas de chaînes de nanoparticules ou de réseaux hexagonaux. Cette distance a également pu être mesurée par diffraction des rayons X au synchrotron mais seulement sur un nombre limité d'échantillons et seulement sur des

auto-assemblages 2D hexagonaux de nanoparticules (chapitre 4). Les calculs dipolaires sont ainsi particulièrement intéressants car ils peuvent s'appliquer plus simplement à un grand nombre d'échantillons. Afin de confirmer l'exactitude de ces calculs dipolaires nous avons mesuré la LSPR de nanoparticules d'or de 6 nm déposées sur une lame de verre recouverte de PVA sans cristal liquide. Les nanoparticules forment dans ce cas des monocouches 2D hexagonales qui peuvent être considérées comme infinies et le couplage électromagnétique entraîne un décalage de la LSPR. On peut ainsi relier la valeur de la LSPR à la distance interparticulaire. Ensuite nous avons comparé cette distance à celle déterminée par diffraction des rayons X au synchrotron. Celle-ci a été déterminée à partir de la mesure de la raie (10) (inset de la fig 5.2) et nous a donné une distance interparticulaire de $1,93 \pm 0,05\text{ nm}$ (sur 5 zones).

Les mesures de micro-spectrophotométrie réalisées par la suite sur le même échantillon indiquent une bande plasmon intense à $558 \pm 1\text{ nm}$ (fig 5.2) pour 3 mesures sur 4. Si on s'intéresse à l'évolution de l'intensité de la bande plasmon selon les zones mesurées (fig 5.3) on constate que la position de la LSPR varie peu lorsque l'intensité augmente. La LSPR passe de 554 nm pour une faible densité de nanoparticules puis se stabilise autour de 558 nm pour une densité élevée en nanoparticules. Le fait que la position de la LSPR n'évolue plus à partir de 558 nm montre que ces zones correspondent à des monocouches infinies. On peut donc calculer la distance bords à bords entre nanoparticules selon la formule 2.32 du chapitre 2 en choisissant $\Sigma = 2,7$.

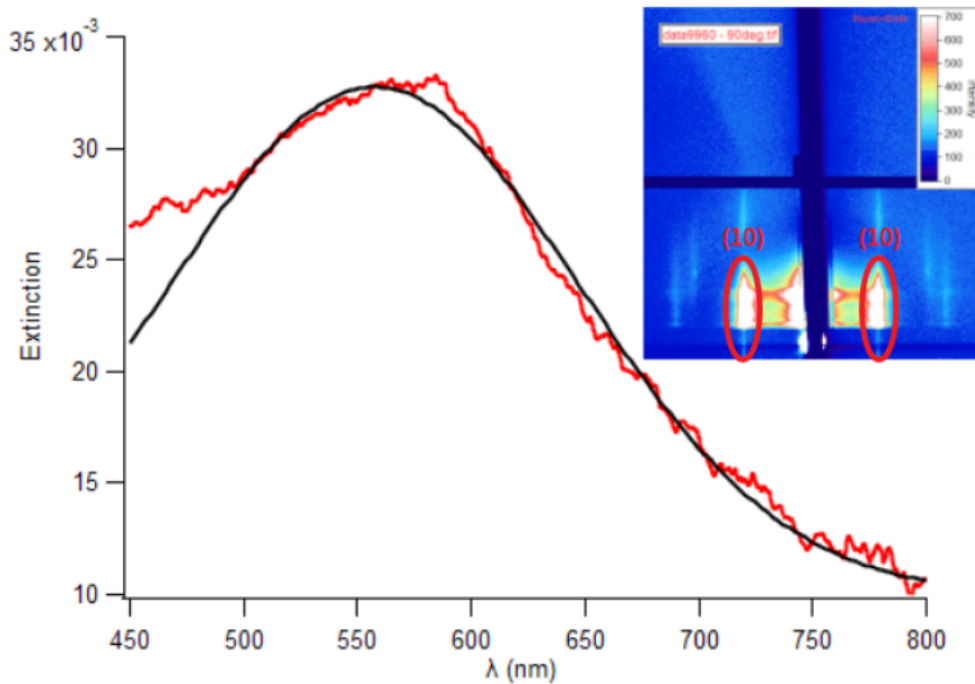


FIGURE 5.2: Spectre d'extinction de l'échantillon de nanoparticules de 6 nm déposées sur PVA sans cristal liquide et mesuré en diffraction des rayons X au synchrotron

Un ajustement du pic d'extinction des nanoparticules de 6 nm de diamètre dispersées dans du toluène grâce à la formule 2.31 du chapitre 2 nous permet de déterminer les paramètres $A = 1,57$ et $\omega_p = 9,5\text{ eV}$. La valeur de la partie intrabande de la constante diélectrique $\epsilon(\lambda)$ des nanoparticules d'or est déduite de ces paramètres. Finalement, on considère que la couche de ligands organiques enrobant nos nanoparticules d'or est suffisamment épaisse pour qu'elles soient isolées de l'environnement (toluène ou cristal liquide) [vi2], [vi5]. Dans ce cas, l'indice du solvant ou du cristal liquide n'a pas d'influence sur la LSPR des nanoparticules d'or et la constante diélectrique du milieu correspond à celle des molécules de ligands. Les

nanoparticules de 6 nm de diamètre sont recouvertes de dodecanethiol avec $n = 1,458$. Grâce à ces valeurs on trouve finalement que pour une LSPR à 558 nm , la distance interparticulaire est de $1,82 \pm 0,04\text{ nm}$. On retrouve donc une valeur très proche de celle mesurée par diffraction des rayons X au synchrotron, ce qui confirme la validité des calculs dipolaires. Autrement dit, cela valide les hypothèses postulées: le caractère infinis des monocouches et la valeur de ε_m qui est imposée uniquement par la couche de ligands.

La longueur d'une molécule de dodecanethiol complètement étirée est d'environ $1,8\text{ nm}$ [vi6]. La valeur de $1,82\text{ nm}$ mesurée par diffraction des rayons X implique donc que les molécules de dodecanethiol à la surface des nanoparticules doivent être interdigitées et comprimées. Des valeurs similaires ($\sim 2\text{ nm}$) ont été trouvées par Wen et al. qui ont calculé la distance interparticulaire pour des nanoparticules de 6 nm de diamètre et recouvertes de dodecanethiol à partir d'images de microscopie électronique en balayage [vi7]. En revanche, Martin et al. trouvent plutôt une distance interparticulaire un peu plus élevée à $2,4\text{ nm}$ en analysant des images de monocouches de nanoparticules ($5,9 \pm 0,56\text{ nm}$ de diamètre) en microscopie électronique en transmission [vi8].

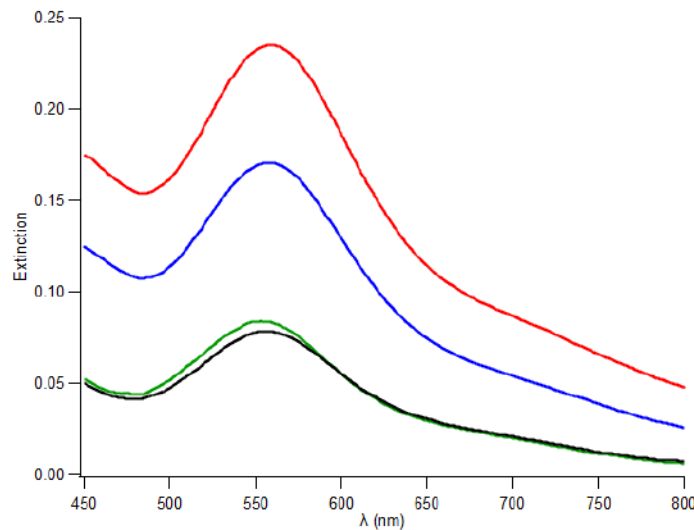


FIGURE 5.3: Spectres d'extinction de différentes zones de monocouches de nanoparticules de 6 nm sans cristal liquide

En conclusion, les mesures par diffraction des rayons X au synchrotron de la distance bords à bords entre nanoparticules dans des monocouches hexagonales sans cristal liquide confirment la validité de nos calculs dipolaires. Ces calculs ne s'appliquent néanmoins que dans le cas de monocouches infinies, ce que nous avons confirmé pour les monocouches de nanoparticules sur PVA sans cristal liquide, grâce à nos mesures de micro-spectrométrie. Pour des nanoparticules de diamètre 6 nm déposées sur PVA frotté sans cristal liquide, on trouve finalement une distance inter-particulaire bord-à-bord autour de $\frac{1,93 + 1,82}{2} = 1,87\text{ nm}$, proche des valeurs de la littérature

5.1.2 Evolution de la distance interparticulaire bords à bords

Nous avons ainsi calculé la distance bords à bords pour différents types de nanoparticules d'or déposées sur substrat de PVA sans cristal liquide. Celles-ci ont été fournies dans le cadre de nombreuses collaborations avec d'autres chercheurs comme Emmanuel Lhuillier (INSP), Brigitte Pansu (LPS Orsay), Nicolas Goubet (INSP) et Bertrand Donnio (IPCMS). Leurs caractéristiques sont résumées dans le tableau suivant :

TABLE 5.1: Liste des nanoparticules d'or utilisées et leurs caractéristiques ainsi que nos collaborateurs qui ont synthétisé et/ou nous ont fourni les nanoparticules. Les tailles ont été obtenues par microscopie électronique en balayage pour les nanoparticules de 7, 8, 3 et 9,5 nm. Pour les nanoparticules de 5 et 6 nm la taille a été mesurée par des mesures de SAXS en collaboration avec Doru Constantin (LPS). Les distances interparticulaires bord-à-bord que nous avons obtenues dans le cristal liquide dans les chaînes et les monocouches sont indiquées en nm

	Ligands	$s_{\text{Chaînes}}$	Compression dans les chaînes
Nanoparticules de $5 \pm 0,3$ nm de diamètre (E. Lhuillier)	dodécane-thiol	1,3 nm	0,5 nm
Nanoparticules de $6 \pm 0,5$ nm de diamètre (B. Pansu)	dodécane-thiol	1,3 nm	0,5 nm
Nanoparticules monocristallines de 7 nm de diamètre (N. Goubet)	oleylamine	0,8 nm	0,7 nm
Nanoparticules AuSA133 de $8,3 \pm 0,6$ nm de diamètre (B. Donnio)	L4 (voir fig 5.6)	2,4 nm	1,8 nm
Nanoparticules AuSA134 de $9,5 \pm 0,7$ nm de diamètre (B. Donnio)	L2 (voir fig 5.6)	1,9 nm	1,1 nm

Nanoparticules d'or de 5 nm de diamètre et recouvertes de dodécane-thiol

Dans le cas de monocouches de nanoparticules de 5 nm de diamètre déposées sur PVA sans cristal liquide, les mesures de micro-spectrophotométrie donnent une LSPR à 558 ± 2 nm (moyenne sur 2 zones). Comme pour les nanoparticules de 6 nm, l'augmentation de la position de la LSPR avec l'intensité jusqu'à une stabilisation autour de 558 nm montrent que ces monocouches sont infinies (fig 5.4). En effet, les trois courbes les moins intenses présentent une LSPR comprise entre 549 et 552 nm tandis que les deux courbes les plus intenses se situent entre 557 et 559 nm.

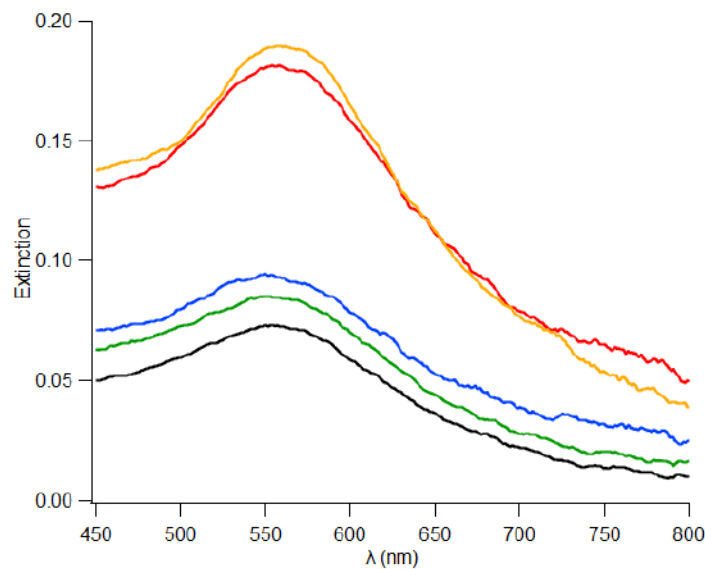


FIGURE 5.4: Spectres d'extinction de différentes zones de monocouches de nanoparticules de 5 nm sans cristal liquide

On en déduit grâce aux calculs dipolaires dans le cas d'une monocouche infinie que la distance bords à bords entre nanoparticules est de 1,8 nm. Notons que grâce à des mesures de diffraction des rayons X aux petits angles, Goubet et al. ont également trouvé une distance interparticulaire de 1,8 nm dans le cas d'assemblages 3D de nanoparticules de 5 nm et recouvertes de dodécane-thiol [vi9]. On remarque également que bien que le diamètre des nanoparticules varie légèrement entre 5 et 6 nm on trouve une

distance interparticulaire proche entre les deux types de nanoparticules. Ce résultat est un peu étonnant car lorsque la taille des nanoparticules diminue le rayon de courbure augmente, ce qui devrait favoriser l'interdigitation des molécules de ligands en réduisant les répulsions stériques [vi10]. Cela avait également été mis en évidence par Schapotschnikow et al. par des simulations de dynamique moléculaire dans le cadre de l'interaction de deux nanoparticules recouvertes par une couche de ligands thiol de différentes longueurs [vi11]. Ces simulations ont été appliquées pour deux tailles de nanoparticules différentes (diamètre de $1,8\text{ nm}$ et $2,7\text{ nm}$) avec une densité maximale en ligands de 58 et 136 molécules respectivement. Il a été montré que l'interaction d'Hamaker entre les coeurs en or était négligeable devant l'interaction entre les ligands. Les calculs de la PMF (Potential mean force) entre deux nanoparticules indiquent un minimum d'énergie (d'environ $125k_B T$ pour un diamètre de $1,8\text{ nm}$ et $180k_B T$ pour un diamètre de $2,7\text{ nm}$) correspondant à une distance interparticulaire d'équilibre que l'on peut relier au diamètre des nanoparticules selon la relation: $s \sim 0,25 * D$. Cette relation a été interprétée comme résultant d'un rayon de courbure plus important pour des grandes nanoparticules et donc à une distance plus grande entre les chaînes de ligands. On s'attend ainsi à ce que la distance interparticulaire dans le cas des nanoparticules de 5 nm soit plus petite que dans le cas des nanoparticules de 6 nm et égale à $1,25\text{ nm}$. Cependant, Murray et al. ont montré qu'à partir d'un diamètre d'environ $4,4\text{ nm}$ la couche de ligands recouvrant les nanoparticules se comportait comme une monocouche 2D (2D SAM) [vi12]. L'évolution de la taille n'a donc plus d'incidence sur l'interdigitation des ligands pour les tailles de nanoparticules que nous utilisons. Le fait que l'on ait la même distance interparticulaire pour les deux tailles de nanoparticules suggère que la densité surfacique en ligands est similaire dans les deux cas. Cependant, si la taille des nanoparticules n'a plus d'effet à partir de $4,4\text{ nm}$ alors on devrait trouver une distance interparticulaire $s = 0,25 * 4,4 = 1,1\text{ nm}$ pour toutes les nanoparticules recouvertes de dodecanethiol et de diamètre $D \geq 4,4\text{ nm}$. Or, on obtient une distance plus élevée de $1,8\text{ nm}$ pour des nanoparticules de 5 et 6 nm . On peut expliquer cela par le fait que la configuration des chaînes de ligands est probablement différente de celle qui est calculée par Schapotschnikow et al (fig 5.5). En effet, Schapotschnikow et al. présentent un modèle où les chaînes de ligands sont très comprimées. Dans notre cas, on peut considérer que les chaînes de ligands s'interpénètrent mais sont peu comprimées en accord avec une distance interparticulaire proche de la longueur d'un chaîne de dodécanethiol ($1,8\text{ nm}$). Cela pourrait s'expliquer par une longueur de chaîne métastable pour nos systèmes, stabilisée à une valeur supérieure à leur valeur d'équilibre.

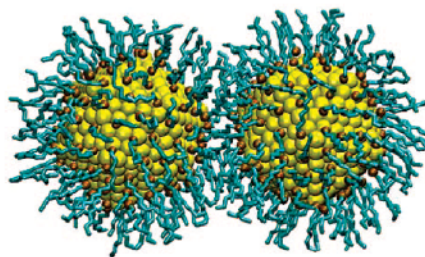


FIGURE 5.5: Interaction entre une paire de nanoparticules ($D = 2,7\text{ nm}$) recouvertes d'octanethiol [vi11]

Nanoparticules d'or de 7 nm de diamètre, monocristallines et recouvertes d'oleylamine

Ensuite, nous nous sommes intéressés à des nanoparticules d'or légèrement plus grandes avec un diamètre de 7 nm et recouvertes de ligands oleylamine. Ces nanoparticules ont été préparées par Nicolas

Goubet (INSP) et présentent la particularité d'être monocristallines. De nombreuses mesures de microspectrophotométrie sur des échantillons de monocouches hexagonales de nanoparticules sans cristal liquide indiquent une LSPR à $581 \pm 3 \text{ nm}$ (moyenne sur 4 zones différentes). Les calculs dipolaires permettent alors d'en déduire une distance bords à bords entre nanoparticules de $1,5 \text{ nm}$. Une molécule d'oleylamine en configuration cis a une longueur d'environ 2 nm , ce qui signifie que les ligands sont interdigués et comprimés à la surface des nanoparticules. Le fait que la distance interparticulaire pour ces nanoparticules soit plus faible que pour les nanoparticules de 5 et 6 nm recouvertes de dodécane-thiol est surprenant car la molécule d'oleylamine est un peu plus longue que celle de DDT et surtout plus rigide du fait de la double liaison C=C. La faible distance obtenue serait ainsi liée à la cristallinité des nanoparticules de 7 nm . On note par ailleurs, que la distance interparticulaire calculée est en accord avec Wang et al. qui trouvent que lorsque des nanosheets de CdSe interagissent face contre face les ligands oleylamine peuvent subir des déformations entraînant une variation de la longueur de la molécule entre $1,8$ et $1,5 \text{ nm}$ [vi13]. Il y aurait donc une interaction favorisée d'un point de vue géométrique entre ligands greffés sur des facettes atomiquement planes. En effet, Goubet et al. ont pu observer que lors de l'auto-assemblage de supra-cristaux 3D les nanoparticules monocristallines (diamètre $5,2 \pm 0,2 \text{ nm}$ et recouvertes de dodécane-thiol) avaient tendance à s'orienter de façon à ce que les faces cristallines soient face à face [vi14]. Ces interactions pourraient être favorisées par le fait que lorsque la surface est courbée seule une partie des ligands interagit. Par contraste, les interactions de Van der Waals entre chaînes alkyles sont optimales quand la surface des nanoparticules est plane [vi15].

Nanoparticules d'or de $8,3$ et $9,5 \text{ nm}$ de diamètre et recouvertes de ligands longs et rigides

Les ligands L2 et L4 (fig 5.6) correspondent à des molécules préparées par Bertrand Donnio et al. et sont significativement plus long que les ligands oleylamine et dodécane-thiol. Ces molécules présentent une structure mésogénique mais ne conduisent pas à la formation de phase cristal liquide par elles-mêmes. En revanche, en tant que ligand enrobant des nanoparticules d'or, les ligands L4 peuvent conduire à une organisation des nanoparticules en phase cubique 2D (dans certaines conditions) au lieu de la phase hexagonale 2D observée jusqu'ici. Cependant, lorsque les nanoparticules Au-L4 sont déposées sur PVA par drop-casting, celles-ci adoptent bien une structure hexagonale 2D.

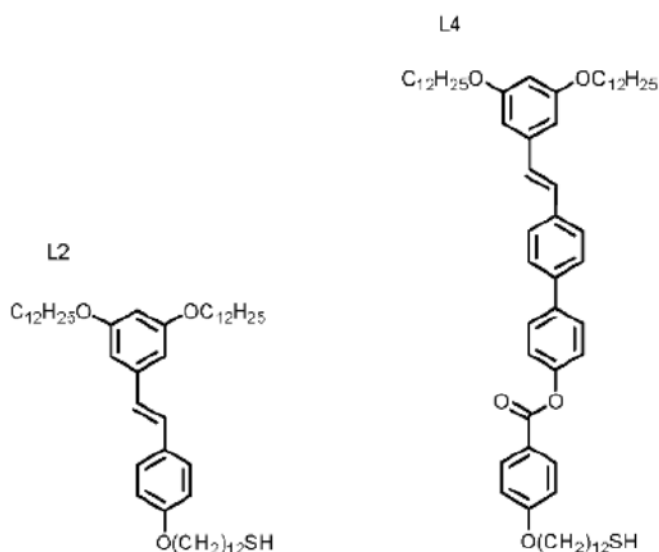


FIGURE 5.6: Structure moléculaire des ligands L2 et L4

Les nanoparticules Au-L2 donnent une bande plasmon à $561,4 \pm 3,2 \text{ nm}$ (moyenne sur 4 zones) après dépôt sur PVA sans cristal liquide. Pour une organisation en monocouche hexagonale les calculs dipolaires nous indiquent cette fois une distance de $3,2 \text{ nm}$ entre les nanoparticules. En lien avec des ligands beaucoup plus long que les molécules de dodécane-thiol, on obtient une distance interparticulaire plus grande. De plus, les ligands L2 et L4 ne sont pas des molécules linéaires comme le dodécane-thiol ou l'oleylamine. En effet, les ligands L2 et L4 présentent deux chaînes dodécane en position meta sur le cycle aromatique au bout de la molécule. La disposition de ces groupements au bout des ligands suggère de fortes répulsions stériques lors de l'interaction entre deux nanoparticules, ce qui doit limiter l'interdigitation des ligands et entraîner une distance interparticulaire importante. Néanmoins, étant donné qu'une molécule de dodécane-thiol mesure environ $1,9 \text{ nm}$ on peut affirmer que la molécule L2 mesure plus de 3 nm , on retrouve donc des ligands comprimés ou/et interdigités entre deux nanoparticules jointives du réseau de monocouches.

Il est cependant difficile de comparer plus précisément des nanoparticules recouvertes de dodécane-thiol avec ces nouveaux ligands dont la structure est très différente. C'est pourquoi nous avons aussi étudié le comportement de nanoparticules de taille similaire ($8,35 \pm 0,62 \text{ nm}$) et dont les ligands présentent une structure identique excepté pour la partie rigide. Cette partie constituée d'une double liaison C=C pour L2 est allongée par l'ajout d'une fonction ester et de deux cycles aromatiques dans L4 (fig 5.6). Ainsi, les nanoparticules stabilisées par les ligands L4 présentent une LSPR à $550,5 \pm 0,9 \text{ nm}$ (moyenne sur 5 zones). Les calculs dipolaires permettent d'en déduire une distance interparticulaire de $4,2 \text{ nm}$. Les ligands L4 étant plus long que les ligands L2, on observe bien une distance interparticulaire plus élevée pour L4. De plus, on remarque que la différence observée (1 nm) est égale à la différence en taille entre les ligands L2 et L4, ce qui montre que l'interaction entre nanoparticules dans une monocouche hexagonale dépend fortement de la longueur des ligands. Cet effet a été étudié par Martin et al. qui, grâce à des analyses d'images de microscopie électronique en transmission, ont montré que pour des monocouches de nanoparticules d'or de 6 nm de diamètre la distance interparticulaire augmente avec la longueur des ligands thiol [vi8]. La distance interparticulaire augmente de 120 pm par ajout de carbone dans la chaîne des ligands thiol. Cela correspond effectivement à la longueur qu'il faut ajouter à une chaîne aliphatique pour chaque carbone supplémentaire. Tout cela suggère que comme pour les nanoparticules de 5 et 6 nm , les ligands L2 et L4 s'interpénètrent mais sont peu comprimés.

5.2 Evolution de l'interaction entre nanoparticules dans les chaînes après piégeage dans les défauts topologiques des stries huileuses smectiques

La taille ne semble pas beaucoup influencer l'interaction entre nanoparticules déposées sur PVA sans cristal liquide. Cette interaction semble principalement dominée par la taille des ligands. Maintenant que la structure des monocouches hexagonales sans cristal liquide est éclaircie, nous sommes en mesure d'étudier le rôle du cristal liquide sur l'auto-assemblage de nos nanoparticules, en particulier quand elles forment des chaînes dans les lignes de dislocation des stries huileuses. Nous avons donc mesuré la LSPR des nanoparticules d'or organisées en chaînes dans les stries huileuses et appliqué nos calculs dipolaires pour connaître la distance bords à bords entre nanoparticules le long d'une chaîne.

Nanoparticules de 6 nm de diamètre et recouvertes de dodécane-thiol

Pour les nanoparticules de 6 nm de diamètre les mesures de micro-spectrophotométrie montrent que la position de la LSPR pour une polarisation parallèle aux stries varie entre 540 et 563 nm (fig 5.7). Nous rappelons que le décalage de la LSPR sera d'autant plus important que la distance interparticulaire sera faible et que le nombre de nanoparticules dans les chaînes sera grand. Ainsi, il est possible que la distance interparticulaire soit la même pour toutes les zones de chaînes mais que les variations de la position de la LSPR pour une polarisation parallèle aux stries soient due à un nombre de nanoparticules différent dans les chaînes d'une zone à l'autre. Une autre possibilité serait que toutes les zones de chaînes mesurées correspondent à des chaînes longues qui peuvent être considérées comme infinies du point de vue du plasmon mais dont la distance interparticulaire varie. Nous nous pencherons davantage sur ce problème un peu plus loin.

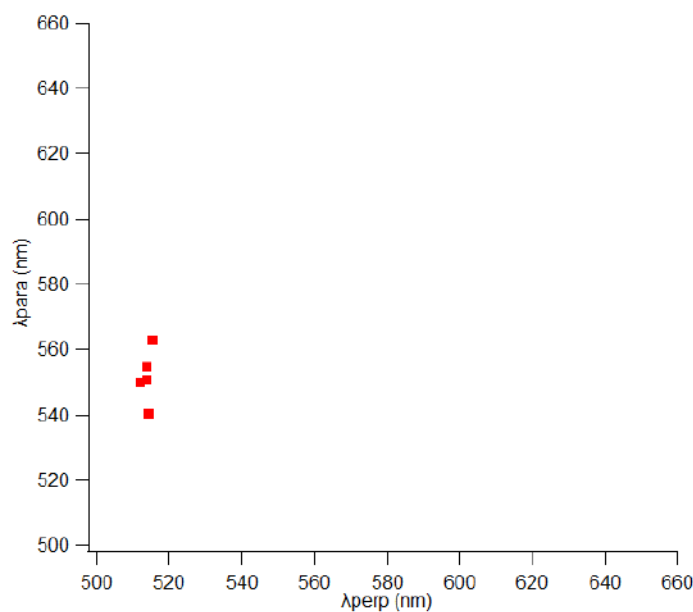


FIGURE 5.7: Données issues des mesures de micro-spectrophotométrie sur des échantillons de chaînes de nanoparticules (6 nm) réparties selon les positions de la LSPR en polarisation parallèle et perpendiculaire aux stries

Ici, afin de mettre en évidence le rôle du cristal liquide sur l'interaction entre nanoparticules nous avons choisi de calculer la distance interparticulaire pour la zone de chaînes présentant le red-shift le plus important à 563 nm. Nous avons vu au chapitre précédent qu'une zone de chaînes présentait un taux de remplissage des défauts linéaires aux alentours de 68 % ou plus. Etant donné qu'une chaîne est considérée comme infinie à partir d'une dizaine de nanoparticules en interaction, on peut raisonnablement supposer que les chaînes formées sont infinies. Il reste néanmoins la possibilité de former des chaînes courtes en grand nombre tout en remplissant 68 % des défauts. Cependant, Rozic et al. ont mis en évidence le fait que des nanorods d'or piégés dans les défauts linéaires des stries huileuses avaient tendance à diffuser le long de ces défauts pour former un mélange de dimères et de trimères à très faible concentration ($6 \text{ Nanorods}/\mu\text{m}^2$) [vi16]. Les nanoparticules sphériques ont un coefficient de diffusion Brownien 2,9 fois supérieur à celui calculé pour des nanorods par Rozic et al. [vi17], [vi18]. On attendrait donc que ces nanoparticules devraient pouvoir diffuser à l'intérieur des cœur des défauts et former facilement de longues chaînes. Si on applique nos calculs dipolaires (avec donc une hypothèse de chaînes infinies), on peut déterminer l'évolution de la distance bords à bords entre nanoparticules en fonction de la longueur d'onde de la LSPR lorsque

le champ est polarisé parallèlement aux chaînes (fig 5.8). Ainsi, on constate sur la courbe que pour une LSPR située à 563 nm la distance interparticulaire est de $1,3\text{ nm}$ si on peut considérer les chaînes associées comme infinies. On remarque que cette distance interparticulaire est plus faible le long des chaînes dans les dislocations que dans une monocouche hexagonale sans cristal liquide où celle-ci était de $1,8\text{ nm}$. Elle correspond à une compression des nanoparticules de $0,5\text{ nm}$ dans la direction des chaînes au sein du cristal liquide par rapport aux monocouches déposées sur PVA sans 8CB. Par ailleurs on retrouve la même valeur de distance bord-à-bord que dans les monocouches 2D dans le cristal liquide mise en évidence en combinant mesure de spectrophotométrie et diffraction des rayons X ($1,34 \pm 0,5\text{ nm}$ sur 12 zones chapitre 4). Cela suggère (voir chapitre 4) que des chaînes longues, qui peuvent être considérées infinies peuvent se former (correspondant à $\lambda = 563\text{ nm}$) et qu'à partir de là la distance interparticulaire ne varie que peu des chaînes aux rubans, puis aux monocouches. Ce résultat semble confirmer que l'hypothèse de chaînes infinies du point de vue des plasmons est valable pour la valeur de λ maximale obtenue, ici $\lambda = 563\text{ nm}$.

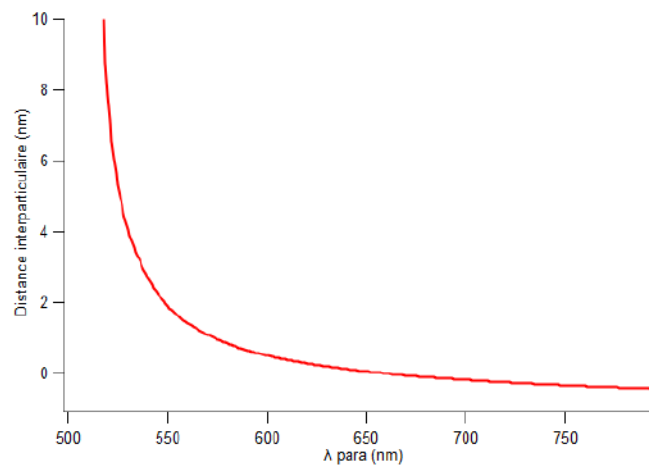


FIGURE 5.8: Evolution de la distance interparticulaire calculées dans l'approximation dipolaire pour des chaînes infinies de nanoparticules de 6 nm de diamètre en fonction de λ_{para}

Ce résultat est assez surprenant car contrairement aux structures 2D qui perturbent l'ordre du cristal liquide à cause de leur volume important, les chaînes de nanoparticules sont censées être piégées dans les coeurs de défauts linéaires où les molécules sont déjà désordonnées [vi19]. Par conséquent, le piégeage des nanoparticules dans le coeur des défauts ne devrait pas créer de désordre dans le cristal liquide mais plutôt le diminuer en expulsant le volume de cristal liquide désordonné. C'est ce qui a été précédemment observé dans l'équipe pour des nanoparticules de 4 nm de diamètre [vi2], [vi20]. La seule explication serait alors que les nanoparticules que j'ai utilisées sont bien piégées dans les défauts linéaires puisqu'elles forment des chaînes mais qu'elles dépassent en partie du coeur des défauts, créant ainsi du désordre autour des défauts (fig 5.9). Le fait que cette compression ait été observée pour des chaînes de nanoparticules de 6 nm mais pas pour des nanoparticules de 4 nm stabilisées également par des ligands dodecanethiol montre que la taille des nanoparticules joue effectivement un rôle clé. Les nanoparticules de 4 nm seraient ainsi suffisamment petites pour être piégées dans le coeur des dislocations sans créer de désordre à l'extérieur.

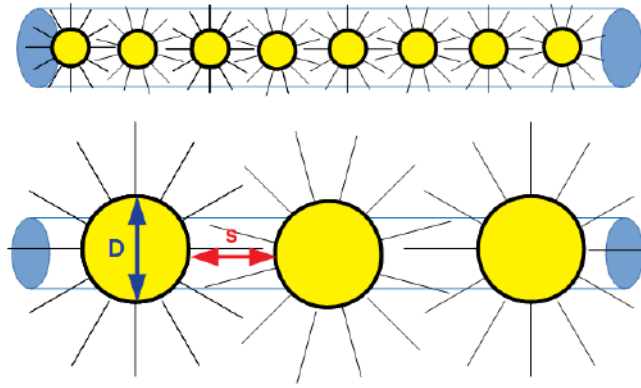


FIGURE 5.9: Schéma illustrant la compression induite par le cristal liquide dans les chaînes de nanoparticules: a) lorsque le diamètre D des nanoparticules est inférieur à celui du coeur des dislocations, b) Lorsque les nanoparticules sont plus volumineuses que le coeur des défauts topologiques représentés par un tube. La distance bord à bord s est indiquée en rouge.

Modèle pour le piégeage des nanoparticules

Si on souhaite comprendre la nature des interactions entre nanoparticules et la compression qui a lieu lorsqu'elles sont piégées dans les défauts linéaires, il est nécessaire de tenir compte des différentes contributions énergétiques. On peut alors exprimer l'énergie liée à la formation de chaînes de nanoparticules d'or dans les dislocations en fonction de la distance bords à bords entre nanoparticules s selon l'expression suivante:

$$E(s) = [(n - 1)(D + s) + 2l + D] E_{t-l} + (n - 1)E_{VdW}(s) + (n - 1)E_{lig}(s) + (n - 1)E_{st}(s) + E_{desordre}(s) \quad (5.1)$$

Dans cette expression, n désigne le nombre de nanoparticules dans une chaîne, D est le diamètre d'une nanoparticule. Les forces qui ont toujours lieu avec ou sans cristal liquide sont les forces d'attraction de Van der Waals et les forces répulsives liées à l'encombrement stérique et à la diminution de l'entropie lorsque les chaînes de ligands recouvrant la surface des nanoparticules interagissent. Il s'agit du modèle proposé par Vincent et al. qui exprime les attractions de Van der Waals entre les coeurs d'or selon [vi21]:

$$\frac{E_{VdW}(s)}{k_B T} = \frac{-A}{12} \left[\frac{D^2}{s(s + 2D)} + \left(\frac{D}{s + D} \right)^2 + 2 \ln \left(1 - \left(\frac{D}{s + D} \right)^2 \right) \right] \quad (5.2)$$

Avec A désignant la constante d'Hamaker des coeurs d'or. Au lieu d'utiliser la valeur connue de la constante d'Hamaker de l'or dans le vide $A_{gold} = 31,2 \times 10^{-20} J$ [vi22], [vi23], il est possible de calculer la valeur de la constante d'Hamaker de l'or dans le toluène selon : $A' = \left(\sqrt{A_{gold}} - \sqrt{A_{toluene}} \right)^2 = 19,4 \times 10^{-20} J$. Cependant, il a été montré que la variation de la constante d'Hamaker selon l'environnement avait peu d'effet sur l'interaction entre les nanoparticules. Cela s'explique par le fait que les interactions de Van der Waals entre les coeurs d'or sont généralement considérées comme négligeables devant les interactions entre les chaînes de ligands [vi11].

L'énergie d'interaction entre les ligands décrit les forces de Van der Waals et la diminution de l'entropie entre les chaînes de ligands en interaction, ce qui se caractérise par l'expression suivante pour $l < s < 2l$:

$$\frac{E_{lig}(s)}{k_B T} = \frac{\pi D}{2\nu_m} \phi_m^2 \left(\frac{1}{2} - \chi \right) (s - 2l)^2 \quad (5.3)$$

où ν_m correspond au volume d'une molécule de solvant, ϕ_m décrit la fraction de ligands dans la couche d'interpénétration des ligands des deux nanoparticules, χ est le paramètre de Flory décrivant l'affinité des chaînes de ligands avec les molécules de solvant. l désigne la longueur des ligands.

Lorsque $0 < s < l$, ce qui correspond à la situation de nos nanoparticules même en dehors du cristal liquide, l'équation 5.3 devient:

$$\frac{E_{lig}(s)}{k_B T} = \frac{\pi D}{\nu_m} \phi_m^2 \left(\frac{1}{2} - \chi \right) l^2 \left[3 \ln \left(\frac{l}{s} \right) + 2 \left(\frac{s}{l} \right) - \frac{3}{2} \right] \quad (5.4)$$

En raison de la compressibilité de la couche de ligands, les nanoparticules stabilisées par des ligands organiques doivent être considérées comme des sphères molles au lieu de sphères dures. Dans ce cas, l'énergie n'est pas infinie lorsque la surface des nanoparticules se touche. Il y a néanmoins une répulsion associée à l'encombrement stérique des chaînes de ligands comprimées pour $s < l$. On exprime ce terme selon:

$$\frac{E_{st}(s)}{k_B T} = \pi \nu D \left[s \left(\ln \left(\frac{l}{s} \right) - 1 \right) + l \right] \quad (5.5)$$

ν décrit la densité surfacique de ligands recouvrant les nanoparticules. On remarquera que ces expressions dépendent de l la longueur des ligands considérée. Clairement, il existe une longueur d'équilibre pour les ligands [vi11], mais comme nous l'avons évoqué plus haut, il existe probablement des états métastables contrôlés par la cinétique où l est supérieur à cette longueur d'équilibre [vi2]. On peut donc considérer que les expressions précédentes sont valables pour une valeur donnée de l , en lien avec la configuration adoptée par les ligands.

En tenant compte des différentes contributions qui entrent en jeu, Goubet et al. ont pu simuler l'interaction entre deux nanoparticules recouvertes de dodécane-thiol pour différentes tailles et différents solvants [vi24]. Le calcul du potentiel d'interaction en fonction de la distance est caractérisé par un minimum correspondant à la distance d'équilibre dans le toluène (fig 5.10). En revanche, dans l'hexane les interactions sont très peu attractives voire répulsives. Dans notre cas, ce sont les molécules de 8CB qui jouent le rôle de solvant. Néanmoins, le 8CB étant clairement expulsé de la zone située entre 2 nanoparticules voisines du fait des faibles distances interparticulaires, on peut considérer que ces interactions sont similaires dans l'air et le 8CB, en accord avec ce qui a été trouvé pour des nanoparticules de 4 nm de diamètre [vi2].

Lorsque les nanoparticules se retrouvent piégées dans les défauts linéaires du cristal liquide (dislocations et disinclinaisons) de nouvelles contributions doivent être prises en compte. En particulier, Les forces qui sont à l'origine du piégeage des nanoparticules dans les coeur de défauts sont liées au terme E_{t-l} égal à $-E_{disloc}$ si on ne considère que le piégeage dans les dislocations et on ignore la présence des disinclinaisons

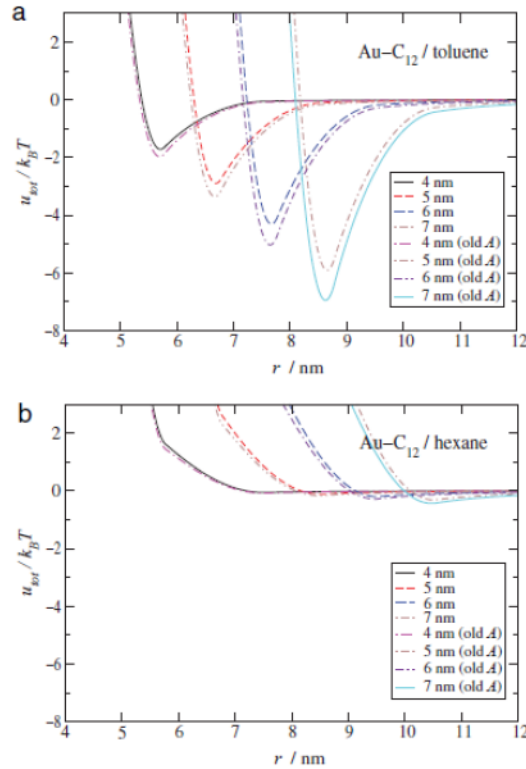


FIGURE 5.10: Potentiel d'interaction entre deux nanoparticules d'or dans différents solvants: a) Toluène et b) hexane [vi24]

en faisant l'hypothèse que nos films sont trop fins pour permettre la mise en place des disinclinaisons. E_{disloc} est alors la tension de ligne des dislocations qui vaut $E_{disloc} = 0,5 kT/A$ pour une dislocation simple de vecteur de Burgers 1 [vi25]. Autrement dit, il s'agit du gain en énergie associé au volume de cristal liquide désordonné qui se retrouve expulsé lors du piégeage des nanoparticules dans les coeur de défauts. Par ailleurs, E_{t-l} étant proportionnel au vecteur de Burgers, en s'appuyant sur les résultats du chapitre 3, on s'attend à des valeurs de E_{t-l} en moyenne 4 fois supérieures à $0,5 kT/A$ donc égales à $2 kT/A$ en moyenne, autrement dit $8,32 \times 10^{-20} J/nm$ [vi25], [vi26].

Enfin, le terme $E_{desordre}$ décrit le désordre induit par la présence des nanoparticules dans la phase smectique du cristal liquide. Dans le cas des chaînes de nanoparticules, lorsque la taille des nanoparticules est inférieure à la taille du coeur des défauts linéaires, le terme $E_{desordre}$ n'intervient pas. Par contre, lorsque les nanoparticules deviennent plus volumineuses que le coeur des défauts alors un certain volume de cristal liquide se retrouvera désorganisé autour des nanoparticules (fig 5.11).

Le terme de désordre est donc proportionnel à la surface S entre les chaînes de nanoparticules et le cristal liquide tel que:

$$E_{desordre} = S\delta E_{Landau-deGennes} \quad (5.6)$$

et

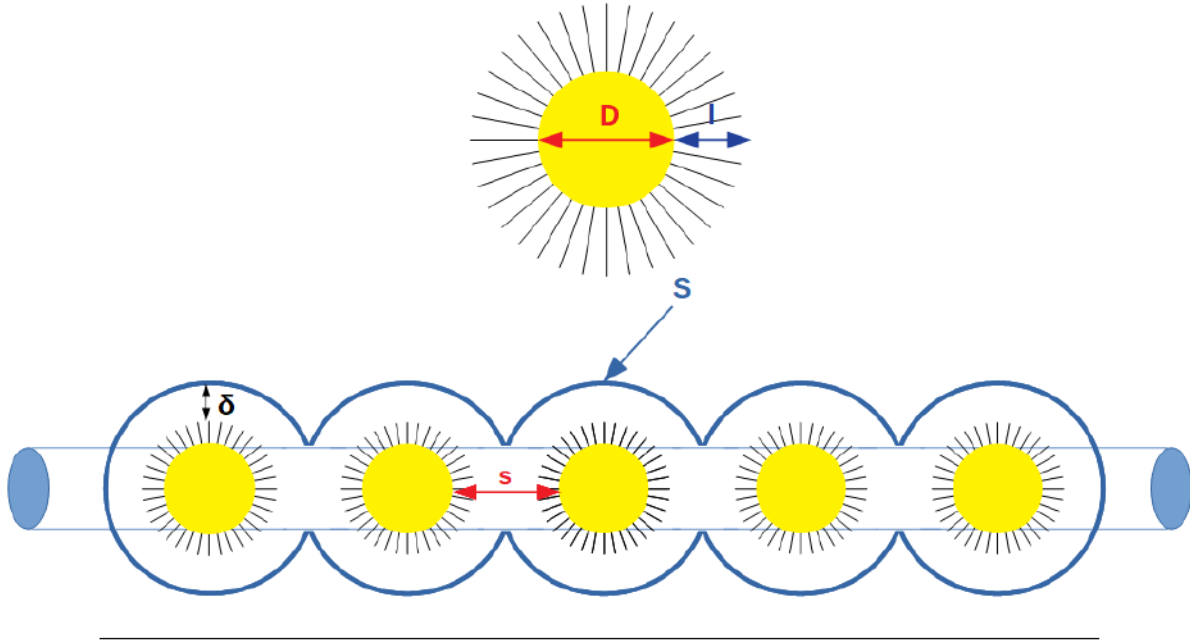


FIGURE 5.11: Schéma illustrant la zone de désordre créée par des chaînes de nanoparticules autour des défauts linéaires

$$S \sim \pi(D + 2l) [(n - 1)(D + s) + (D + 2l)] \quad (5.7)$$

On rappelle que l est la longueur des ligands dans le cristal liquide, δ désigne l'épaisseur du volume de cristal liquide désordonné qui est considérée en première approximation de l'ordre de la période des couches smectiques, soit autour de 3 nm . $E_{\text{Landau-deGennes}} = 3 \times 10^6 \text{ J.m}^{-3}$ correspond à l'énergie par unité de volume du cristal liquide devenu désordonné (nématique) calculé grâce au formalisme de Landau-de Gennes (voir chapitre 1).

Le système de nanoparticules se trouve à l'équilibre pour $\frac{dE}{ds} = 0$. Autrement dit:

$$(n - 1) \left[\frac{dE_{VdW}(s)}{ds} + \frac{dE_{\text{lig}}(s)}{ds} + \frac{dE_{\text{st}}(s)}{ds} \right] = -(n - 1) [\pi(D + 2l)\delta E_{\text{Landau-deGennes}} - E_{\text{disloc}}] \quad (5.8)$$

La contribution du terme de désordre est une constante proportionnelle à $(n - 1)(D + 2l)$ ce qui suggère un rôle de la taille des nanoparticules sur la distance interparticulaire à l'équilibre si les nanoparticules débordent du coeur des défauts. Dans le cas des nanoparticules de 6 nm , si l'on compare les contributions énergétiques liées au désordre et au piégeage des nanoparticules dans les défauts linéaires, on a pour une chaîne ($l = 1,8 \text{ nm}$, $\delta = 3 \text{ nm}$ et $s = 1,3 \text{ nm}$):

$$\pi(D + 2l)\delta E_{\text{Landau-deGennes}} - E_{\text{disloc}} = 2,71 \times 10^{-19} - 8,32 \times 10^{-20} = 1,86 \times 10^{-19} \text{ J/nm} > 0 \quad (5.9)$$

Il faut noter que ces calculs ne doivent pas exactement correspondre à notre système à cause par exemple d'une valeur de δ qui n'est pas bien connue et doit varier en fonction de la nature des ligands. Néanmoins, ces estimations montrent que la contribution énergétique liée au piégeage des nanoparticules est attendue comme plus faible que celle due au désordre, ce qui permet d'interpréter le fait que les nanoparticules soient comprimées par le cristal liquide dans les défauts linéaires. En effet, si le terme E_{t-l} dominait par rapport à $E_{désordre}$ on observerait plutôt une tendance des nanoparticules à occuper le maximum de volume possible dans les défauts linéaires et donc une augmentation de la distance interparticulaire [vi2]. Pour dire les choses autrement, sans cristal liquide, on a un équilibre du type de celui calculé dans le toluène (fig 5.10), équilibre correspondant à un zéro de la dérivée de $E_{VDW} + E_{lig} + E_{st}$, cette dérivée (terme de gauche dans la formule 5.8) étant par ailleurs croissante avec s . Dans le cristal liquide, la formule 5.8 montre que cette dérivée devient différente de zéro, égale à une constante, égale au terme de droite de la formule 5.8, négative si $E_{désordre}$ domine et positive sinon. Cela signifie que dans le premier cas, l'équilibre va se déplacer vers les petits s , en accord avec nos observations.

On peut remarquer ici qu'on attend des valeurs de s différentes si E_{disloc} varie. Autrement dit, pour le système mis en évidence au chapitre 3, fait de dislocations de différents vecteurs de Burger, on pourrait induire la formation de chaînes de différents s suivant les dislocations où les nanoparticules sont piégées. Ceci pourrait être une des origines des grandes largeurs de bande plasmon quasiment systématiquement observées dans les cas des chaînes, contrairement au cas des rubans (voir ch. 4, fig 4.26).

Rôle de l'environnement sur l'interaction entre nanoparticules

Il est intéressant de noter que des nanoparticules de 4 nm recouvertes de dodécane-thiol peuvent subir une compression lorsqu'elles sont déposées à la surface d'un film de cristal liquide en phase cholestérique sans défauts topologiques à l'air libre [vi27]. Nous avons montré dans l'équipe que des rubans orientés étaient formés avec une distance interparticulaire de 0,6 nm. Si on compare cette valeur à celle déterminée pour les mêmes nanoparticules déposées en monocouches hexagonales sans cristal liquide on trouve une compression de 0,4 nm alors qu'il n'y a pas de compression quand des chaînes de ces mêmes particules sont formées dans les défauts topologiques des stries huileuses [vi2], ce qui a été interprété, rappelons le, par le fait que les coeurs de dislocation sont suffisamment larges pour que les nanoparticules de diamètre 4 nm ne dépassent pas des coeurs et ne créent pas de désordre dans le cristal liquide smectique. Dans un cholestérique en revanche, la compression a été attribuée au désordre créé par l'agrégation de nanoparticules dans les zones élastiquement déformées sans défauts topologiques c'est-à-dire que le terme E_{t-l} est nul.

Lorsqu'un film composite est préparé à partir d'un cristal liquide en phase nématique, aucun défaut topologique ne se forme non plus. Ainsi, Ines Gharbi a montré durant sa thèse que le dépôt de nanoparticules d'or de 6 nm de diamètre (il s'agit des mêmes nanoparticules que celles utilisées dans cette thèse) à la surface d'un film nématique entraînait leur auto-assemblage en monocouches hexagonales [vi28]. Une LSPR à 585 nm a été mesurée indiquant une compression de 0,8 nm à la place de 0,5 nm dans les défauts topologiques. Etant donné que les nanoparticules ne sont pas piégées dans des défauts topologiques on s'attend effectivement à ce que la compression soit plus importante que celle observée dans les chaînes au sein des stries huileuses smectiques du fait de la disparition du terme E_{t-l} . Cependant, il faut tenir compte du fait que la surface entre le cristal liquide désordonné et les nanoparticules est différente dans une monocouche hexagonale 2D par rapport à des chaînes isolées. Il est donc intéressant de considérer la surface occupée par une monocouche hexagonale de nanoparticules par comparaison avec celle occupée par des chaînes (fig 5.12).

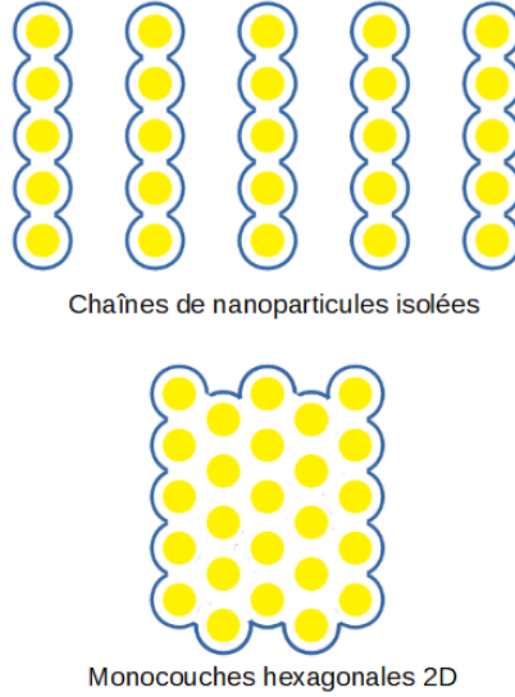


FIGURE 5.12: Schéma illustrant le volume de cristal liquide désordonné (zone délimitée en bleu) entourant des chaînes de nanoparticules isolées et une monocouche hexagonale constituée du même nombre de nanoparticules

Dans ce cas, la surface de la monocouche est:

$$S_{monocouche} = (n - 1)(n' - 1)\sqrt{3}(D + s)^2 + \pi(n - 1)(D + s)(D + 2l) + \pi\frac{\sqrt{3}}{2}(n' - 1)(D + 2l)(D + s) + \pi(D + l)^2 \quad (5.10)$$

en considérant que la monocouche forme un rectangle constitué de n nanoparticules dans la direction des stries et n' dans la direction perpendiculaire aux stries (fig 5.12). Le fait qu'en présence de défauts topologiques des chaînes soient formées de façon préférentielle montre que le terme E_{t-l} n'est pas négligeable. On peut même suggérer en utilisant l'équation 5.10 pour les 3 chaînes d'un joint de grain tournant qui sont créées plutôt qu'un ruban que :

$$n'(S_{chaînes}\delta E_{Landau-deGennes} - ((n - 1)(D + s) + 2l + D)E_{disloc}) < S_{monocouche}\delta E_{Landau-deGennes} \quad (5.11)$$

avec $n' = 3$. Autrement dit:

$$\delta E_{Landau-deGennes}(n'S_{chaînes} - S_{monocouche}) < n'[(n - 1)(D + s) + D + 2l]E_{disloc} \quad (5.12)$$

Etant donné que :

$$n'S_{chaînes} - S_{monocouche} = (n-1)(n'-1)(D+s) \left[\pi(D+2l) - \sqrt{3}(D+s) \right] + (n'-1)(D+2l)\pi \left[D+2l - \frac{\sqrt{3}}{2}(D+s) \right] \quad (5.13)$$

on peut faire une application numérique en prenant $n' = 3$, $n = 15$, $s = 1,3 \text{ nm}$ et les valeurs que nous avons précédemment considérées. On trouve $n'S_{chaînes} - S_{monocouche} = 2 * 14 * 7,3 * (\pi * 9,6 - \sqrt{3} * 7,3) + 2 * 9,6 * \pi * (9,6 - (\sqrt{3}/2) * 7,3) = 3580 + 198 = 3778 \text{ nm}^2$ et donc $\delta E_{Landau-deGennes}(n'S_{chaînes} - S_{monocouche}) = 3,4 \times 10^{-17} \text{ J}$ alors que $((n-1)(D+s) + D+2l)E_{disloc} = (14 * (7,3) + 9,6) * 8,32 \times 10^{-20} = 9,4 \times 10^{-18} \text{ J}$. Le calcul montre donc que pour expliquer les observations (les chaînes sont plus favorables que les monocouches en présence de défauts topologiques), il faut faire l'hypothèse que l'énergie de ligne des dislocations le long du joint de grain est plus élevée que pour des dislocations simples de films suspendus. Etant donné la complexité de la structure, avec la présence du joint de grain tournant ce n'est pas très étonnant. Il est également possible que seules les dislocations de plus grand vecteur de Burger, en haut du joint de grain piègent les nanoparticules. Pour prendre en compte l'inégalité liée à la formation préférentielle de chaînes en même temps que l'observation de compression induite par le désordre dans les chaînes ($E_{disloc} < \pi(D+2l)\delta E_{Landau-deGennes}$), on doit écrire en même temps :

$$\left\{ (n-1)(n'-1)(D+s) \left[\pi(D+2l) - \frac{E_{disloc}}{\delta E_{Landau-deGennes}} \right] + (n'-1)(D+2l) \left[\pi(D+2l) - \frac{E_{disloc}}{\delta E_{Landau-deGennes}} \right] \right\} < \left\{ \sqrt{3}(n-1)(n'-1)(D+s)^2 + \frac{\sqrt{3}}{2}(n'-1)(D+2l)(D+s) + (n-1)(D+s) \frac{E_{disloc}}{\delta E_{Landau-deGennes}} + (D+2l) \frac{E_{disloc}}{\delta E_{Landau-deGennes}} \right\} \quad (5.14)$$

et

$$E_{disloc} < \pi(D+2l)\delta E_{Landau-deGennes} \quad (5.15)$$

On voit que pour avoir une préférence pour les chaînes quelles que soient les valeurs de n et n' , il suffit que :

$$\pi(D+2l) - \frac{E_{disloc}}{\delta E_{Landau-deGennes}} < \frac{\sqrt{3}}{2}(D+s) \quad (5.16)$$

ce qui mène à :

$$\pi(D+2l) - \frac{\sqrt{3}}{2}(D+s) < \frac{E_{disloc}}{\delta E_{Landau-deGennes}} < \pi(D+2l) \quad (5.17)$$

En prenant $E_{Landau-deGennes} = 3 \times 10^6 J/m^3$ cela donne $2,33 \times 10^{-19} J/nm < E_{disloc} < 2,71 \times 10^{-19} J/nm$, entre 2,8 et 3,3 fois plus élevée que la valeur initialement considérée.

Cela peut signifier que le piégeage par certaines des dislocations du joint de grain sera toujours plus favorable qu'une formation de monocouche, le piégeage par les dislocations dont l'énergie de coeur est de l'ordre de $2,5 \times 10^{-19} J/nm$, autrement dit 3 fois plus que l'énergie initialement considérée, ce qui apparait raisonnable, d'autant plus si cela ne concerne que les dislocations du haut du joint de grain. Par ailleurs, la formule 5.14 montre également, que le piégeage sera différemment favorable suivant les valeurs de n et n' . Si on considère les 3 dislocations attendues, $n' = 3$, avec n grand, on peut écrire que le piégeage linéaire sera plus favorable si :

$$(n-1)(n'-1)(D+s) \left[\pi(D+2l) - \frac{E_{disloc}}{\delta E_{Landau-deGennes}} \right] < \sqrt{3}(n-1)(n'-1)(D+s)^2 + (n-1)(D+s) \frac{E_{disloc}}{\delta E_{Landau-deGennes}} \quad (5.18)$$

autrement dit $1,05 \times 10^{-19} J/nm < E_{disloc} < 2,71 \times 10^{-19} J/nm$, ce qui permet d'englober des dislocations de vecteur de Burgers plus faible également. Si on considère que la dislocation de vecteur de Burger le plus élevé, c'est-à-dire 6, a une énergie égale à $2,71 \times 10^{-19} J/nm$, la dislocation de vecteur de Burgers le plus faible est quasiment comprise dans l'inégalité si on la considère d'une énergie 3 fois plus faible. Par conséquent, ces calculs nous permettent non seulement d'interpréter nos résultats mais suggèrent une énergie pour nos dislocations variant entre $1,05$ et $2,71 \times 10^{-19} J/nm$.

Comme nous l'avons vu, la formation de structures 2D présente l'avantage de diminuer la surface entre les nanoparticules et le cristal liquide, ce qui réduit le désordre induit par les nanoparticules mais l'avantage induit n'est pas suffisant pour favoriser la formation de monocouches plutôt que de chaînes pour un diamètre de $6 nm$ des nanoparticules. On peut néanmoins remarquer que le terme $n'S_{chaînes} - S_{monocouche}$ est en D^2 alors que le terme associé à la tension de ligne des défauts est en D . On attend donc qu'il existe un diamètre à partir duquel les monocouches vont devenir plus favorables.

Tous ces précédents résultats permettent donc d'interpréter la compression induite par le cristal liquide dans les chaînes associée à une distance bord à bord dans les chaînes de $1,3 nm$, en lien avec une énergie de coeur des dislocations de l'ordre de 1 à $2,5 \times 10^{-19} J$, supérieure aux valeurs attendues. Lorsque la taille des nanoparticules est plus importante que celle du coeur des dislocations on attend cependant des variations dans les distances entre nanoparticules, étant donné que le terme D intervient partout.

Par ailleurs le fait que, en phase nématique, on ait une compression légèrement supérieure au cas des chaînes montre, toujours en utilisant la formule 5.8, que :

$$\frac{dE_{desordre\ monocouche}}{ds} > \frac{d(E_{desordre\ chaînes} - (n-1)E_{disloc})}{ds} \quad (5.19)$$

autrement dit :

$$\delta E_{Landau-deGennes}(D+2l)\pi \left[n-1 + \frac{\sqrt{3}}{2}(n'-1) \right] + \quad (5.20)$$

$$2\sqrt{3}(n'-1)(n-1)(D+s) > n'\pi(n-1)(D+2l)\delta E_{Landau-deGennes} - n'(n-1)E_{disloc}$$

soit:

$$\pi(D + 2l)(n - 1 + \frac{\sqrt{3}}{2}(n' - 1)) + 2\sqrt{3}(n' - 1)(D + s) > n'(n - 1) \left[\pi(D + 2l) - \frac{E_{disloc}}{\delta E_{Landau-deGennes}} \right] \quad (5.21)$$

Etant donné que les résultats en phase nématique ont été obtenus sur de grandes surfaces, à très grande concentration en nanoparticules [vi28], on peut considérer n et n' grand, ce qui permet de simplifier et de trouver :

$$2\sqrt{3}(D + s) < \pi(D + 2l) - \frac{E_{disloc}}{\delta E_{Landau-deGennes}} \quad (5.22)$$

et donc :

$$\frac{E_{disloc}}{\delta E_{Landau-deGennes}} > \pi(D + 2l) - 2\sqrt{3}(D + s) \quad (5.23)$$

Etant donné que nous avons démontré plus tôt que nous devons avoir $\pi(D + 2l) - \sqrt{3}/2(D + s) < \frac{E_{disloc}}{\delta E_{Landau-deGennes}}$, cela permet automatiquement d'obtenir également $\frac{E_{disloc}}{\delta E_{Landau-deGennes}} > \pi(D + 2l) - 2\sqrt{3}(D + s)$ et de confirmer que nous attendons une compression légèrement supérieure au cas des chaînes en phase nématique, sans défauts topologiques à grande concentration.

Nanoparticules de 5 nm de diamètre et recouvertes de dodécane-thiol

Nous avons donc calculé la distance interparticulaire dans les chaînes pour différentes tailles de nanoparticules. Pour des nanoparticules de 5 nm de diamètre et toujours stabilisées par des ligands dodécane-thiol nous avons mesuré une large distribution de chaînes dont la position de la LSPR varie entre 530 et 563 nm (fig 5.13). Nous avons remarqué en particulier la présence de chaînes ayant une LSPR peu décalée dans la direction parallèle aux stries. Du coup, nous nous sommes à nouveau demandé si ces chaînes de nanoparticules étaient longues et infinies avec une distance interparticulaire élevée ou s'il s'agissait plutôt de chaînes courtes avec à peu près la même distance interparticulaire que pour les chaînes longues ou un mélange des deux effets. Afin d'essayer de trancher entre ces deux hypothèses nous avons supposé que les chaînes à faible red-shift étaient infinies et nous calculé la distance interparticulaire. Pour des chaînes dont la LSPR est située entre 530 nm et 545 nm on trouve une distance interparticulaire qui varie de 4,1 nm à 2,18 nm. Cette distance peut ainsi atteindre des valeurs supérieures à deux fois la longueur d'une molécule de dodécane-thiol complètement étendue ce qui montre que dans l'hypothèse où ces chaînes sont infinies les interactions entre nanoparticules seraient inexistantes, ce qui est peu probable compte tenu de la compression attendue induite par le cristal liquide et de la diffusion attendue des nanoparticules le long des défauts [vi16]. Nous pouvons donc en conclure que les chaînes présentant un faible décalage de la LSPR correspondent à des chaînes courtes. Il est néanmoins étonnant que les nanoparticules soient capables de former des chaînes d'aussi petites tailles (moins de 10 nanoparticules) alors que nous avons vu que les nanoparticules sphériques avaient tendance à diffuser le long des défauts linéaires pour former des chaînes longues. Il faut toutefois prendre en compte le fait que lorsque les nanoparticules commencent à former

des dimères ou des trimères, elles vont se comporter comme des nanorods et diffuser moins bien que des nanoparticules sphériques [vi17], [vi18] et nous avons effectivement observé avec des nanorods des formations préférentielles de dimères et trimères (à petite concentration) [vi16]. La diffusion des nanoparticules est aussi influencée par les paramètres externes tels que la température, et on pourrait obtenir la formation de chaînes longues à plus haute température et de chaînes courtes à plus basse température.

Les chaînes présentant le plus grand red-shift doivent néanmoins correspondre à des chaînes longues dont on peut raisonnablement penser qu'elles peuvent être considérées comme infinies comme pour les nanoparticules de diamètre 6 nm . Les calculs dipolaires pour une LSPR à 563 nm permettent d'en déduire une distance interparticulaire de $1,3\text{ nm}$. Si l'on compare cette valeur à celle déterminée pour des monocouches sans cristal liquide on se rend compte que les nanoparticules sont aussi comprimées dans les dislocations du cristal liquide. Le fait que la compression induite par le cristal liquide dans les chaînes de nanoparticules soit absente pour les nanoparticules de 4 nm de diamètre montre que les nanoparticules commencent à perturber le cristal liquide à l'extérieur des dislocations pour un diamètre $4\text{ nm} < D < 5\text{ nm}$. En tenant compte de la couche de ligands dodecanethiol attachée à la surface des nanoparticules d'une épaisseur d'environ $1,8\text{ nm}$, on peut en déduire un diamètre du cœur des dislocations situées au sommet du joint de grain tournant à une valeur comprise entre $7,6\text{ nm}$ et $8,6\text{ nm}$.

On peut aussi remarquer que la compression des nanoparticules dans les chaînes est identique pour un diamètre de 5 et 6 nm . Dans les deux cas, on a une diminution de la distance interparticulaire de $0,5\text{ nm}$, ce qui est surprenant car lorsque l'on augmente la taille des nanoparticules le désordre créé à l'extérieur des dislocations doit également augmenter en lien avec l'augmentation de S dans la formule 5.6. Ainsi, on s'attend à ce que le cristal liquide induise une compression plus importante pour les nanoparticules de 6 nm ce qui se reflète par la présence du terme $D + 2l$ dans la formule 5.8. Néanmoins lorsque le diamètre varie de 5 à 6 nm le terme $D + 2l$ ne varie que de $8,6$ à $9,6\text{ nm}$, une variation d'à peine 10% . On peut donc attendre qu'une faible variation du terme de droite de la formule 5.8 n'ait effectivement qu'un faible effet sur la valeur induite de la distance interparticulaire.

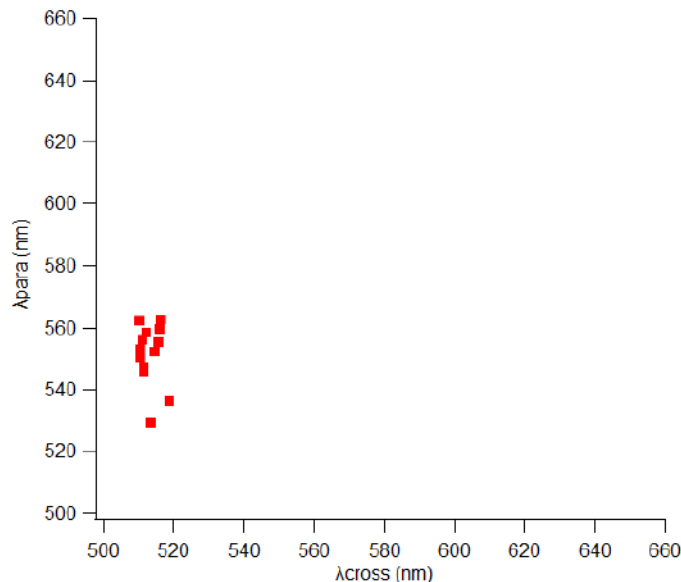


FIGURE 5.13: Données issues des mesures de micro-spectrophotométrie sur des échantillons de chaînes de nanoparticules (5 nm) réparties selon les positions de la LSPR en polarisation parallèle et perpendiculaire aux stries

Nanoparticules monocristallines de 7 nm de diamètre et recouvertes d'oleylamine

Si on s'intéresse maintenant aux chaînes formées à partir de nanoparticules monocristallines de 7 nm on observe une LSPR comprise entre 528 et 595 nm (fig 5.14). Les calculs dipolaires avec une hypothèse de chaînes infinies pour une LSPR à 595 nm, nous donnent alors une distance interparticulaire particulièrement faible de 0,8 nm dans les chaînes de nanoparticules soit une compression de 0,7 nm (remarquons qu'on aurait une compression encore supérieure si les chaînes ne pouvaient pas être considérées comme infinies, ce qui suggère qu'elles le sont probablement). Sachant que la longueur des ligands oleylamine est très proche de celle des molécules de dodécaneéthiol utilisés pour les nanoparticules de 5 et 6 nm, il est surprenant d'observer une diminution de 38% de la distance interparticulaire après une augmentation du diamètre de seulement 1 nm, d'autant plus que les molécules d'oleylamine sont plus rigides que celles de dodécaneéthiol. La seule explication est que le caractère monocristallin de ces nanoparticules soit responsable de cette faible distance interparticulaire dans la configuration chaînes. En effet, comme nous l'avons mentionné dans le cas de l'auto-assemblage des nanoparticules sans cristal liquide, les nanoparticules monocristallines présentent des faces cristallines parfaitement définies tandis que les nanoparticules polycristallines sont sphériques (fig 5.15) [vi14].

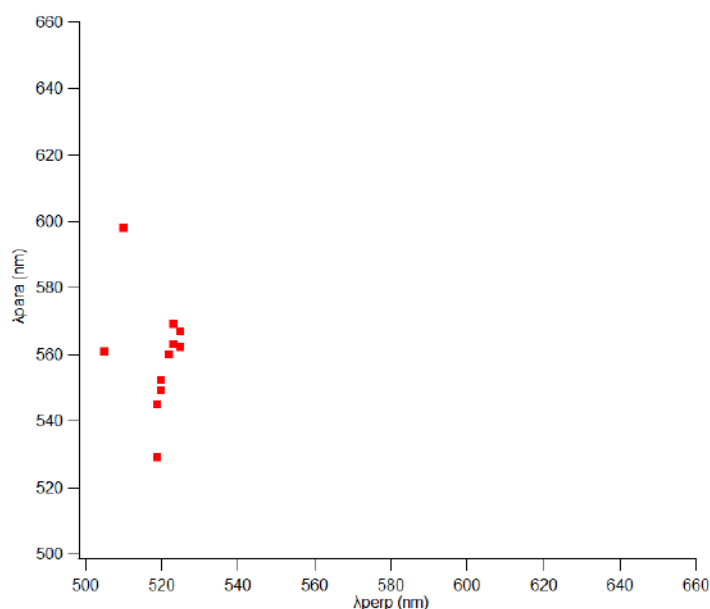


FIGURE 5.14: Données issues des mesures de micro-spectrophotométrie sur des échantillons de chaînes de nanoparticules (7 nm) réparties selon les positions de la LSPR en polarisation parallèle et perpendiculaire aux stries

Si on suppose que comme dans les supra-cristaux préparés par Goubet et al. les nanoparticules monocristallines ont tendance à interagir par les faces cristallines alors on pourrait s'attendre à des répulsions stériques moins importantes qui pourraient être associées à une position préférentielle des 2 faces, et à des attractions de Van der Waals plus fortes du fait d'une orientation commune des chaînes de ligands. Par conséquent, lorsque des nanoparticules piégées dans les défauts linéaires du cristal liquide sont comprimées, les nanoparticules monocristallines pourront se rapprocher davantage par rapport aux nanoparticules de 5 et 6 nm qui sont polycristallines. La compression dans le cristal liquide augmente de 0,5 à 0,7 nm lorsque l'on augmente la taille des nanoparticules de 5-6 nm à 7 nm. Cela peut être en partie lié à une plus forte compression des nanoparticules due au désordre créé en dehors des dislocations mais on attend un effet faible étant donné qu'il n'y a pas de différence entre 5 et 6 nm. Cela suggère surtout que la

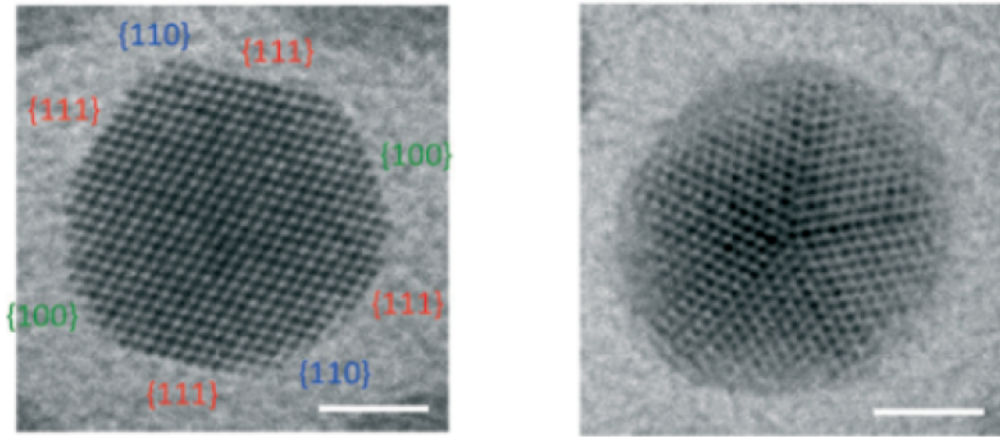


FIGURE 5.15: Images de microscopie électronique en transmission (barre d'échelle = 2 nm) de nanoparticules monocristallines (gauche) et polycristallines (droite) [vi14]

configuration chaînes facilite une organisation optimale face contre face moins accessible dans un réseau hexagonal. Il est également possible que les nanoparticules de 7 nm perdent une certaine quantité de ligands oleylamine dans le cristal liquide étant donné que la liaison entre l'or et l'oleylamine est plus faible que celle avec les thiols.

Nanoparticules d'or de 8,3 (Au-L4) et 9,5 nm (Au-L2) de diamètre et recouvertes de ligands longs et rigides

Il est intéressant alors d'étudier dans le 8CB les nanoparticules Au-L2 et Au-L4 non seulement à cause de la taille plus grande des nanoparticules mais aussi en raison de la couche de ligand plus volumineuse. En premier lieu, nous avons remarqué que ces nanoparticules avaient tendance à former des structures 2D au lieu des chaînes après piégeage dans le cristal liquide même à faible concentration (fig 5.20). Il est alors possible que le gain en énergie lié au piégeage dans les défauts linéaires ne soit pas suffisant pour piéger efficacement des nanoparticules de cette taille en accord avec une différence entre le désordre induit par des chaînes et par des monocouches ($S_{chaînes} - S_{monocouche}$, voir plus haut) d'autant plus grande que D est grand.

Concernant les nanoparticules Au-L2, malgré le faible nombre de données correspondant à des chaînes, on obtient une LSPR dont la position varie entre 557 et 574 nm. En appliquant nos calculs dipolaires pour des chaînes infinies dont la LSPR se situe à 574 nm, on obtient une distance interparticulaire de 1,9 nm, ce qui nous donne une compression de 1,1 nm. En accord avec la présence de ligand significativement plus volumineux, on constate que la distance interparticulaire dans les chaînes est plus élevée que pour les nanoparticules recouvertes de dodecanethiol ou d'oleylamine. La compression des nanoparticules après piégeage dans les dislocations augmente également par rapport aux nanoparticules de 5, 6 et 7 nm. On passe effectivement d'une compression de 0,7 nm pour Au7-OI à 1,1 nm pour Au-L2. Ce résultat est donc en accord avec le rôle de la taille des nanoparticules et de la couche de ligands sur la compression induite par le cristal liquide. Plus les nanoparticules créent du désordre en dehors des dislocations, plus le cristal liquide induira une compression afin de minimiser ce désordre, en accord avec les expressions 5.6 et 5.7, et ceci d'autant plus que D est grand (formule 5.8). La comparaison reste cependant délicate ici en raison des ligands très différents.

En revanche, si on s'intéresse aux nanoparticules Au-L4, on a une LSPR qui varie entre 542 et 563 nm (fig 5.16). On en déduit que les chaînes infinies correspondent à une LSPR à 563 nm, ce qui donne une distance interparticulaire de 2,4 nm. L'augmentation de la longueur des ligands entre L2 et L4 conduit donc à une augmentation de la distance interparticulaire de 0,5 nm. Le fait que cette augmentation soit inférieure à la différence de longueur entre L2 et L4 (différence de $\sim 1nm$ que nous avons observée pour des monocouches sans cristal liquide) démontre que dans le cristal liquide les ligands sont déformés en lien avec la compression forte induite par le cristal liquide, contrairement au cas sans cristal liquide où les ligands seraient en conformation étendue, en lien avec la variation de distance interparticulaire observée entre Au-L2 et Au-L4.

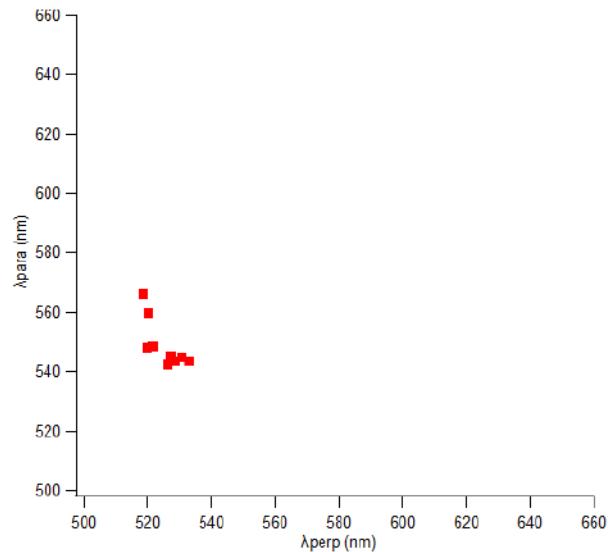


FIGURE 5.16: Données issues des mesures de micro-spectrophotométrie sur des échantillons de chaînes de nanoparticules Au-L4 réparties selon les positions de la LSPR en polarisation parallèle et perpendiculaire aux stries. Notons le blue-shift observé pour les chaînes infinies par rapport aux autres, démontre que l'effet de blue-shift devient visible quand le diamètre augmente. (chapitre 2)

5.3 Evolution de l'interaction entre nanoparticules dans les structures 2D piégées au niveau du joint de grain tournant

5.3.1 Nanoparticules de 6 nm de diamètre et recouvertes de dodécane-thiol

Nous venons de mettre en évidence le fait que le piégeage de nanoparticules de diamètre $D > 4 nm$ dans les défauts linéaires présents dans les stries huileuses entraînait une compression des nanoparticules par rapport au cas d'une monocouche hexagonale de nanoparticules déposées sans cristal liquide. Cette compression s'explique par le désordre créé par les nanoparticules en dehors du coeur des défauts et augmente par conséquent en fonction de la taille des nanoparticules d'or et de la couche de ligands. On peut alors se demander comment évolue l'interaction entre nanoparticules lorsqu'elles s'agrègent autour des chaînes pour former des rubans parallèles aux défauts linéaires puis finalement des monocouches. La compression induite par le cristal liquide a-t-elle toujours lieu ? Si c'est le cas, a-t-elle la même valeur que dans les chaînes ?

Afin de répondre à ces questions nous avons mesuré la réponse optique de nanoparticules d'or organisées en rubans et en monocouches isotropes dans les stries huileuses par micro-spectrophotométrie. La distance interparticulaire bords à bords s a ainsi été déterminée grâce à nos calculs dipolaires lorsqu'on pouvait interpréter nos structures comme infinies. Ces calculs ont été complétés par des mesures de diffraction des rayons X au synchrotron dans le cas des nanoparticules de 6 nm.

Nous avons commencé par étudier les nanoparticules de 6 nm et nous avons rassemblé les données de micro-spectrophotométrie pour différents types d'auto-assemblages dans la figure 5.17. Les zones dont la réponse optique indique une organisation en chaînes correspondent aux points rouge avec une valeur de λ_{para} qui augmente en fonction du nombre de nanoparticules contenus dans les chaînes. Nous rappelons que les données présentant la plus grande valeur de $\lambda_{para} = 563 \text{ nm}$ sont à priori associées à des chaînes longues et infinies du point de vue du couplage électromagnétique. Nous en avons déduit une distance interparticulaire de 1,3 nm dans les chaînes de nanoparticules.

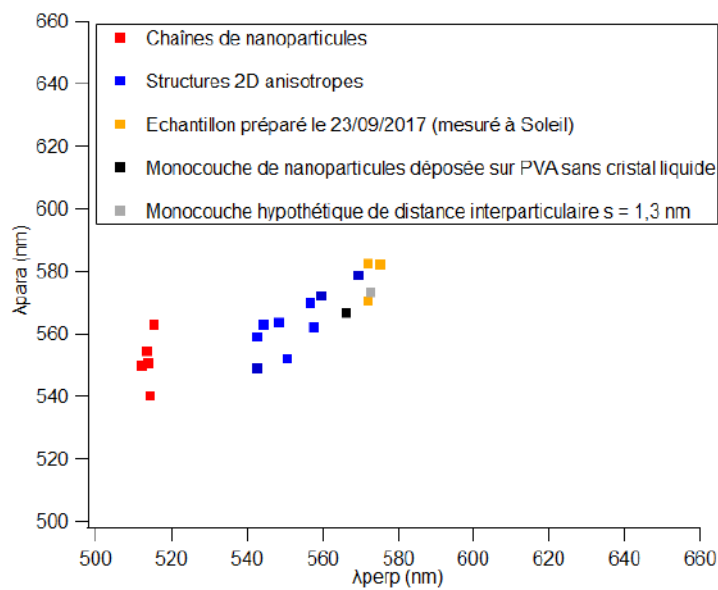


FIGURE 5.17: Données issues des mesures de micro-spectrophotométrie sur des échantillons de nanoparticules de 6 nm de diamètre avec cristal liquide réparties selon les positions de la LSPR en polarisation parallèle et perpendiculaire aux stries. Les points rouges correspondent aux zones de chaînes, les points bleus correspondent aux zones de rubans et les points orange correspondent à l'échantillon qui a été préparé le 23/09/2017 et mesuré par diffraction au synchrotron Soleil, qui donne des rubans larges et des structures isotropes (spectre de la fig 4.13). Le point gris correspond à une monocouche hypothétique de distance interparticulaire $s = 1,3 \text{ nm}$.

Ensuite, lorsque la concentration locale en nanoparticules dans les stries huileuses augmente, on commence à voir apparaître un red-shift de la LSPR pour une polarisation perpendiculaire aux stries. Étant donné que les valeurs de λ_{para} restent supérieures à λ_{perp} , nous pouvons associer ces données à la formation de rubans parallèles aux stries (points bleus). Comme on s'y attend λ_{para} augmente avec λ_{perp} car la croissance des rubans dans la direction perpendiculaire aux stries influence également la LSPR pour une polarisation parallèle aux stries. On rappelle en effet que, comme montré au chapitre 2, pour une monocouche infinie, $\lambda_{perp} = \lambda_{para} > \lambda_{para \text{ chaîne}}$, pour une même distance interparticulaire.

Enfin, lorsque le nombre de nanoparticules qui interagissent dans la direction perpendiculaire aux stries est suffisamment élevé, on observe la formation de monocouches isotropes infinies (point orange le plus éloigné sur la fig 5.17). L'application des calculs dipolaires pour $\lambda = 571 \text{ nm}$ indique alors une distance interparticulaire de 1,4 nm. Cette valeur est proche de ce que la position en q de la tige (10)

donne : une distance interparticulaire de $1,3\text{nm}$ (cf chap 4) mais plus petite, de la même manière que pour les monocouches sans cristal liquide. Cela suggère que l'indice optique utilisé, l'indice moyen du dodécane-thiol, pour les calculs dans l'approximation dipolaire serait légèrement surestimé, possiblement en lien avec une orientation préférentielle des dodécane-thiols à la surface des nanoparticules. Par ailleurs, si l'on regarde l'évolution de λ_{para} pour les zones de rubans, on constate qu'elle reste à peu près comprise dans l'intervalle défini par la valeur de λ_{para} maximale pour les chaînes (563nm) et la valeur de $\lambda_{para} = 582\text{nm}$. Ce résultat suggère que la distance interparticulaire varie peu lorsque l'on passe des chaînes de nanoparticules à des rubans qui ensuite s'élargissent pour donner des monocouches isotropes.

Néanmoins le fait qu'on atteigne une valeur de $\lambda_{para} = \lambda_{perp} = 582\text{nm}$ juste un peu plus faible que pour un film nématique et correspondant à une distance bord-à-bord de $1,1\text{nm}$ à la place de 1nm pour le film nématique, d'après les calculs dans l'approximation dipolaire, suggère que, à grande concentration locale dans les stries huileuses la distance interparticulaire en moyenne devient plus faible que dans les chaînes quand elles sont formées de façon unique. Cela est en lien avec une influence du coeur des défauts (le terme E_{disloc}) qui s'amenuise devant le désordre induit par les nanoparticules (le terme $E_{desordre}$).

5.3.2 Nanoparticules de 5 nm de diamètre et recouvertes de dodécane-thiol

Les nanoparticules de 5 nm ont un comportement similaire aux nanoparticules de 6 nm du point de vue de l'interaction entre les nanoparticules aussi bien en dehors du cristal liquide qu'après piégeage dans les défauts linéaires. Comme nous l'avons montré précédemment, les données associées à la formation de chaînes (points rouge) se répartissent entre 530 et 563 nm et illustrent la présence de chaînes courtes à faible λ_{para} tandis que les chaînes infinies se caractérisent par la valeur maximale de $\lambda_{para} = 563\text{nm}$ (fig 5.18). Cette valeur de red-shift se traduit par une distance interparticulaire de $1,3\text{nm}$ due à une compression de $0,5\text{nm}$ dans les défauts linéaires.

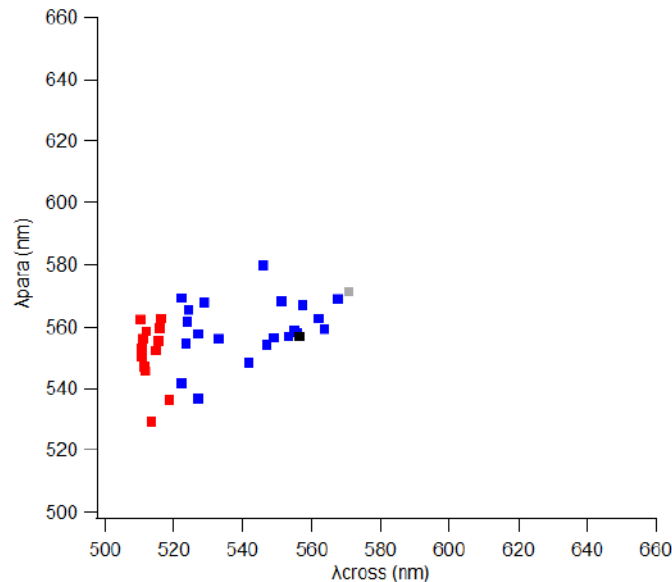


FIGURE 5.18: Données issues des mesures de micro-spectrophotométrie sur des échantillons de nanoparticules de 5 nm de diamètre avec cristal liquide réparties selon les positions de la LSPR en polarisation parallèle et perpendiculaire aux stries. Les points rouge correspondent aux zones de chaînes, les points bleus correspondent aux zones de rubans.

Si l'on s'intéresse à la répartition des données de zones de rubans et de monocouches (représentées en bleu et orange respectivement), on constate que comme pour les nanoparticules de 6 nm le λ_{max} ne dépasse que peu la valeur que l'on attend pour une monocouche hypothétique dont la distance interparticulaire serait la même que pour les chaînes infinies, soit $\lambda_{max} = 571nm$. Cela suggère que la distance interparticulaire ne doit que peu varier pour ces nanoparticules quand on passe des chaînes aux rubans, puis aux monocouches. Néanmoins, ce qui différencie surtout ces nanoparticules de celles de 6 nm est la formation de rubans pour des valeurs de λ_{para} inférieures à celle d'une chaîne infinie. Cela signifie que dans ce cas des rubans se sont formés à partir de chaînes courtes. Il semble donc que dans les échantillons préparés avec les nanoparticules de 6 nm, le mécanisme de l'auto-assemblage ait favorisé un piégeage dans les défauts linéaires pour former des chaînes longues et infinies puis une agrégation de nanoparticules pour former des rubans. En revanche, dans les échantillons préparés avec les nanoparticules de 5 nm, on peut expliquer la formation de rubans à faible λ_{para} par un piégeage dans les défauts linéaires et une agrégation dans les zones élastiques ayant lieu de manière simultanée. Ces mécanismes pourraient être dus à une cinétique d'auto-assemblage différente qui pourrait être liée aux conditions expérimentales de préparation des échantillons. En effet, étant donné que ces conditions expérimentales sont capables de modifier la concentration locale en nanoparticules dans le cristal liquide, on peut s'attendre à ce que la vitesse d'évaporation ou la température par exemple, jouent un rôle également sur la cinétique de l'auto-assemblage.

5.3.3 Nanoparticules monocristallines de 7 nm de diamètre et recouvertes d'oleylamine

Concernant les nanoparticules de 7 nm de diamètre, nous avons vu que leur caractère monocristallin devait jouer un rôle important dans l'interaction entre nanoparticules dans les monocouches isotropes sans cristal liquide et surtout dans les chaînes de nanoparticules piégées dans les défauts linéaires. En effet, une valeur maximale de $\lambda_{para} = 595nm$ nous a permis de déterminer une distance interparticulaire particulièrement faible de 0,8 nm associée à une compression de 0,7 nm dans les défauts linéaires.

Cette fois-ci on remarque que les zones de rubans (points bleu) sont situées en dessous de l'intervalle défini par la valeur maximale de λ_{para} pour les chaînes de nanoparticules et la valeur de $\lambda = 616nm$ correspondant à une monocouche hypothétique dont la distance interparticulaire est égale à celle des chaînes infinies (point gris sur la fig 5.19). Si ces structures 2D se forment par croissance autour de chaînes infinies alors on peut en déduire qu'il est possible que la distance interparticulaire augmente dans les zones élastiques autour des défauts topologiques. Cela peut s'expliquer par le fait que la faible distance interparticulaire que nous mesurons dans les chaînes serait due à une orientation spécifique des nanoparticules dans les défauts linéaires. Les nanoparticules doivent en effet, interagir en orientant leurs faces cristallines face à face, ce qui est rendu possible par la plus grande liberté des nanoparticules dans les défauts linéaires que dans les zones élastiques. Dans cette hypothèse, la cristallinité des nanoparticules perdrait légèrement son influence lorsque les nanoparticules forment des structures 2D autour des défauts linéaires. Il ne faut toutefois pas exclure la seconde possibilité selon laquelle la distance interparticulaire resterait plus ou moins constante lorsque l'on forme des structures 2D à partir des chaînes et que ces rubans ont tendance à se former à partir de chaînes courtes en accord avec un piégeage dans les défauts linéaires et une agrégation dans les zones élastiques ayant lieu simultanément. Dans cette deuxième hypothèse, le fait que nous n'ayons pas réussi à former des rubans larges et longs et des monocouches qui peuvent être considérées comme infinies peut suggérer que c'est lié à une orientation préférentielle des nanoparticules cristallines difficile à obtenir dans les rubans.

Il est intéressant de noter que comme pour les nanoparticules de 6 nm, on observe la formation de monocouches isotropes associées à la présence de "plaques" en microscopie optique (points orange de la

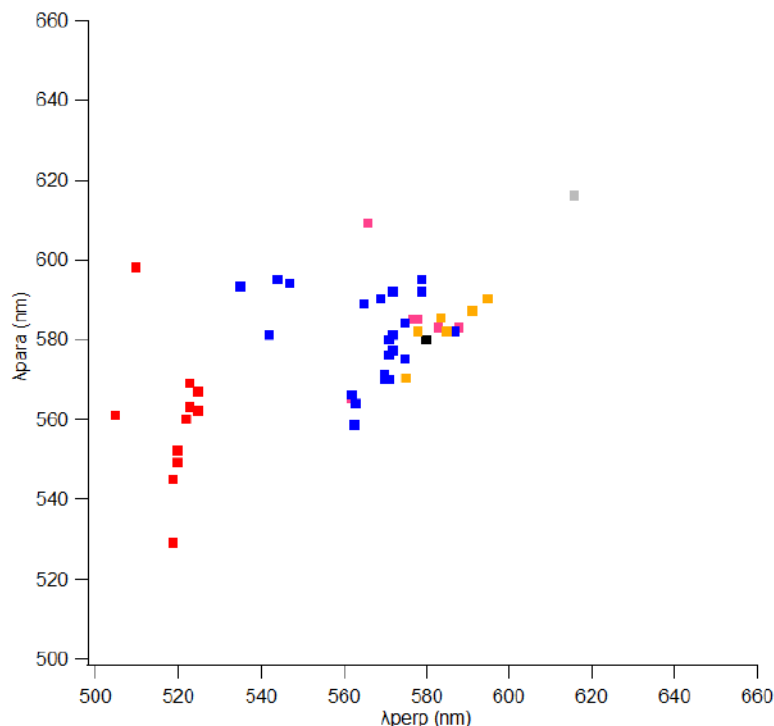


FIGURE 5.19: Données issues des mesures de micro-spectrophotométrie sur des échantillons de nanoparticules de 7 nm de diamètre avec cristal liquide réparties selon les positions de la LSPR en polarisation parallèle et perpendiculaire aux stries. Les points rouge correspondent aux zones de chaînes, les points bleus correspondent aux zones de rubans ou de monocouches isotropes et les points orange correspondent à des structures isotropes associées aux "plaques" observées en microscopie optique. Les points rose correspondent à un échantillon (préparé le 06/04/2018) mesuré en AFM quelques jours plus tard et dont la LSPR mesurée le jour même suggère la formation de rubans comprimés. Le point gris correspond à une monocouche hypothétique de même distance interparticulaire que les chaînes infinies.

fig 5.19. La LSPR moyenne est de $584 \pm 7 \text{ nm}$ (moyenne sur 6 zones), ce qui est assez proche de la valeur mesurée pour une monocouche de nanoparticules déposées sur PVA sans cristal liquide. Ces monocouches de type "plaques" ne sont donc quasiment pas comprimées par le cristal liquide comme pour les nanoparticules de 6 nm.

Nanoparticules d'or de 8,3 et 9,5 nm de diamètre et recouvertes de ligands longs et rigides

Dans le cas des nanoparticules Au-L2, la valeur maximale de la LSPR pour des chaînes infinies atteint les 574 nm, ce qui donne une distance interparticulaire de 1,9 nm et une compression de 1,1 nm (fig 5.20). Comme pour les nanoparticules de 5 et 6 nm, la plupart des zones de rubans sont situées dans l'intervalle défini par la valeur de λ_{max} des chaînes infinies et celle pour une monocouche hypothétique de même distance interparticulaire (point gris). Cela suggère donc que pour un grand diamètre, la distance interparticulaire diminue probablement, en lien avec une longueur d'onde maximale néanmoins supérieure, mais encore assez peu lorsque les nanoparticules s'agrègent autour des défauts linéaires. On remarque tout de même la présence de quelques zones de rubans et monocouches à faible λ_{para} , ce qui témoigne de la formation de structures 2D à partir de chaînes courtes.

Pour les nanoparticules Au-L4, nous n'avons malheureusement pas pu mesurer de zones de rubans parallèles aux stries (fig 5.21). Néanmoins, nous avons tout de même mesuré une zone de monocouches isotropes proche de ce qu'on attend pour une monocouche infinie avec la même distance interparticulaire

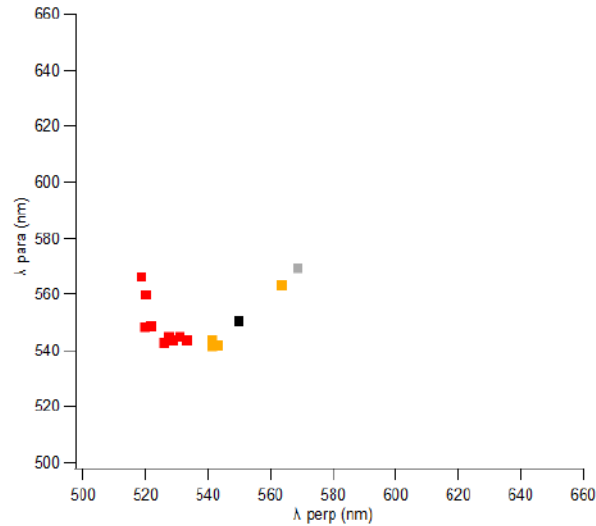


FIGURE 5.21: Données issues des mesures de micro-spectrophotométrie sur des échantillons de nanoparticules Au-L4 avec cristal liquide réparties selon les positions de la LSPR en polarisation parallèle et perpendiculaire aux stries. Les points rouge correspondent aux zones de chaînes et les points orange correspondent à des structures isotropes.

Vieillessement des échantillons de nanoparticules d'or dans les stries huileuses

Tous les échantillons que nous avons mentionnés jusqu'ici correspondaient à des échantillons qui ont été mesurés par micro-spectrophotométrie immédiatement après le dépôt sur le substrat. Nous nous sommes alors demandés si l'organisation des nanoparticules était susceptible d'évoluer dans les stries huileuses. Pour répondre à cette question, nous avons mesuré la réponse optique d'un échantillon de nanoparticules d'or monocristallines de 7 nm de diamètre dispersées dans les stries huileuses quelques minutes après sa préparation puis alors que l'échantillon a été mesuré à nouveau 20 jours plus tard. Les mesures sur l'échantillon fraîchement préparé indiquent un mélange de rubans parallèles (3 zones sur 6) aux stries avec des valeurs moyennes de $\lambda_{perp} = 573,7 \pm 6,6nm$ et $\lambda_{para} = 590,0 \pm 8,7nm$ et de monocouches isotropes (3 zones sur 6) avec des valeurs moyennes de $\lambda_{perp} = 577,7 \pm 13,8nm$ et $\lambda_{para} = 577,0 \pm 10,4nm$. Il s'agit donc de structures 2D peu comprimée dans le cristal liquide ou, plus sûrement de morceaux de monocouches isotropes mais petits et comprimés néanmoins. Les images de microscopie optique de l'échantillon sont typiques d'un échantillon contenant des structures 2D comprimées. En effet, on observe la formation caractéristique de zones brillantes associée à une concentration localement élevée (fig 5.22 et 5.23).

Les mesures de micro-spectrophotométrie sur le même échantillon 20 jours plus tard, indiquent toujours la présence de rubans parallèles aux stries et de monocouches isotropes et la microscopie optique ne révèle pas d'évolution significative que ce soit pour l'allure des domaines brillants (observés entre polariseurs parallèles) ou pour la présence de stries huileuses de 8CB (observés entre polariseurs croisés). Par contre, la LSPR dans les deux directions se retrouve très red-shifté après 20 jours. En effet, sur 9 zones mesurées on trouve des valeurs moyennes de $\lambda_{perp} = 607,4 \pm 29,2nm$ et $\lambda_{para} = 649,6 \pm 9,8nm$ sur 5 zones de rubans et $\lambda_{perp} = 618,2 \pm 21,4nm$ et $\lambda_{para} = 617,5 \pm 17,1nm$ sur 4 zones de monocouches isotropes (points verts de la figure 5.24). Les nanoparticules sont donc beaucoup plus proches les une des autres dans les monocouches isotropes après 20 jours. On peut utiliser les rubans parallèles aux stries, pour estimer la valeur minimale de la distance interparticulaire en assimilant les rubans à des monocouches infinies. On trouve ainsi une valeur minimale de la distance interparticulaire qui peut être aussi petite que

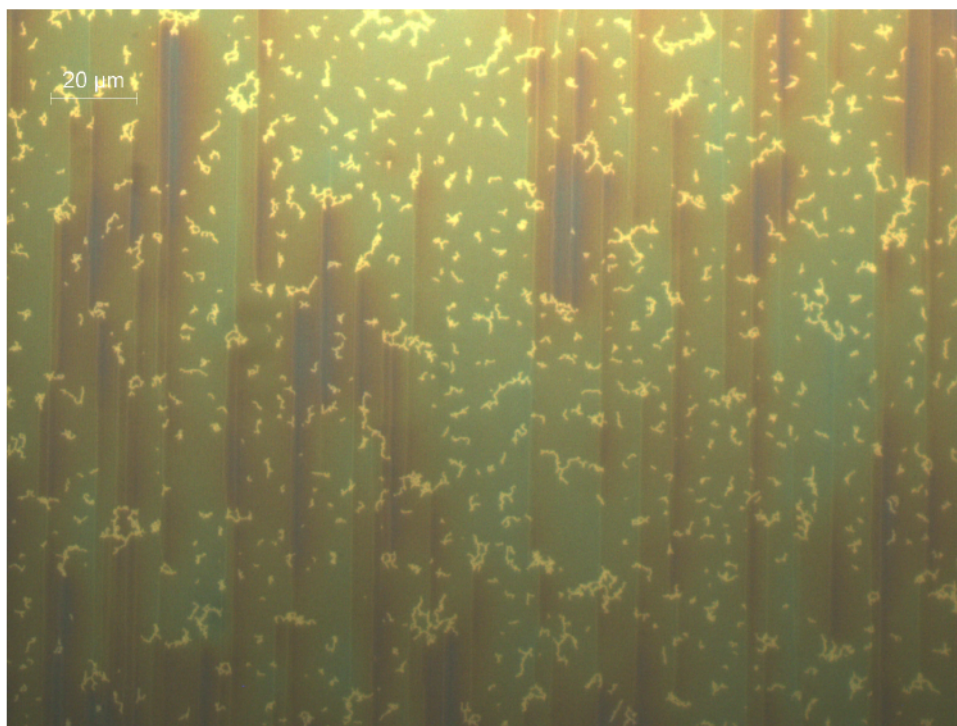


FIGURE 5.22: Image de microscopie optique en analyseur/polariseur parallèles d'un échantillon récent de nanoparticules de 7 nm de diamètre dans les stries huileuses

0,36 nm dans le cas de rubans après 20 jours, alors que dans un échantillon fraîchement préparé les distances les plus faibles sont observés pour les chaînes avec une distance interparticulaire bord-à-bord qui atteint 0,8 nm seulement. Le vieillissement des échantillons conduit donc à une diminution de la distance interparticulaire dans les structures 2D. Cette évolution suggère que les structures que nous formons après le dépôt du mélange ne correspondent pas à des structures d'équilibre et que cet équilibre n'est atteint qu'après plusieurs jours.

Ce phénomène de vieillissement des structures 2D dans les stries huileuses a également été observé pour les nanoparticules de 6 nm de diamètre. En effet, des zones de rubans parallèles aux stries présentant des valeurs élevées de λ_{para} ont été mises en évidence par micro-spectrophotométrie sur un échantillon âgé de 3 jours (fig 5.25). En moyenne, nous trouvons 4 zones de rubans avec $\lambda_{perp} = 554,8 \pm 14,7 \text{ nm}$ et $\lambda_{para} = 589,4 \pm 14,9 \text{ nm}$. Cela correspond à une valeur minimale de la distance interparticulaire qui peut atteindre 0,68 nm. La distance diminue donc quasiment de moitié par rapport à un échantillon mesuré après sa préparation (1,3 nm). Il est intéressant de remarquer que nous avons également pu mesurer sur cet échantillon âgé de 3 jours, une zone de chaînes de nanoparticules dont la valeur de $\lambda_{para} = 582,5 \text{ nm}$ est significativement plus élevée que celle mesurée dans des échantillons récents dont la LSPR se situe à 563 nm. Cela se traduit par une distance interparticulaire qui passe de 1,3 nm à 0,82 nm après 3 jours de vieillissement. Il semble ainsi que les chaînes formées initialement dans les défauts linéaires ne sont pas des structures d'équilibre. Cette structure d'équilibre correspond à une compression encore plus forte des nanoparticules dans le cristal liquide que ce soit pour les chaînes ou les structures 2D.

A partir des observations faites sur les distances interparticulaires sans cristal liquide, nous avons conclu qu'un paramètre possiblement variable est la conformation d'équilibre des ligands qui dans le modèle est associé à l et n'est pas considéré comme pouvant changer lorsque les ligands sont en interaction. Nous avons mis en évidence sans cristal liquide que pour le dodécane-thiol, la distance interparticulaire



FIGURE 5.23: Image de microscopie optique en analyseur/polariseur croisés d'un échantillon récent de nanoparticules de 7 nm de diamètre dans les stries huileuses

est beaucoup plus grande que la valeur d'équilibre simulée par Shaposhnikov et al. [vi11]. Ceci pourrait suggérer que après déposition, la conformation des ligands est proche de celle qu'ils ont dans le solvant et est plutôt étendue. Dans le cristal liquide une compression a lieu à partir de cette conformation initiale que nous avons décrite dans les parties précédentes, en lien avec la compressibilité de cette conformation plutôt étendue. Sur le long terme la conformation des ligands peut varier (avec et sans cristal liquide) pour correspondre finalement à la conformation d'équilibre du ligand, beaucoup plus déformée quand ils sont en interaction pour favoriser les interactions inter-ligands de Van der Waals [vi11]. Il semble que ce soit le cas, de telle sorte que les évolutions observées dans le cristal liquide de "vieillissement" seraient des variations de l qui diminuerait pour attendre la conformation d'équilibre.

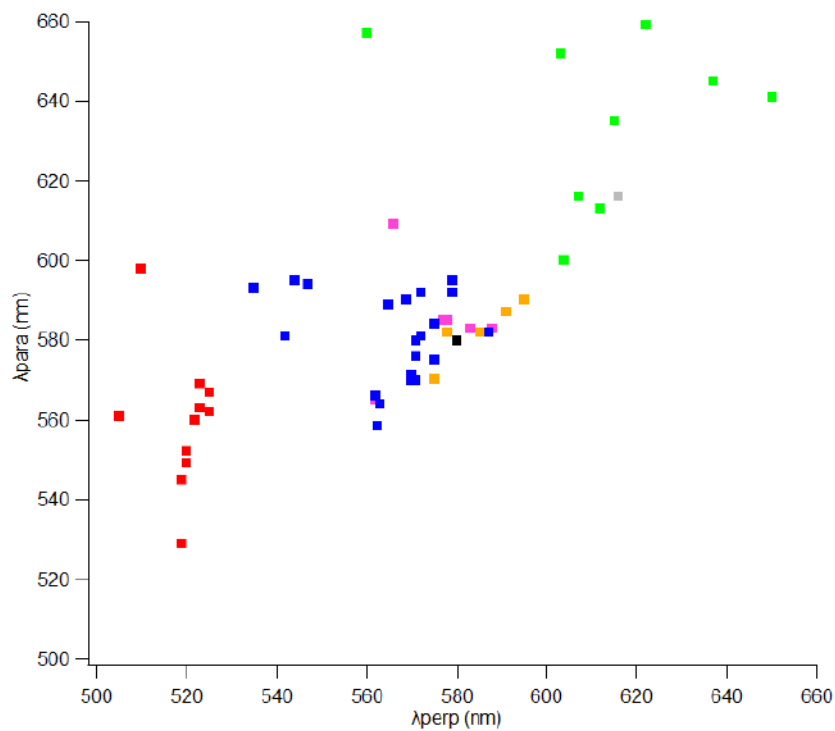


FIGURE 5.24: Données issues des mesures de micro-spectrophotométrie sur des échantillons de nanoparticules de 7 nm de diamètre avec cristal liquide réparties selon les positions de la LSPR en polarisation parallèle et perpendiculaire aux stries: Les points rouge désignent les zones de chaînes de nanoparticules, les points bleu correspondent aux rubans et les points orange correspondent à des structures isotropes associées aux "plaques" observées en microscopie optique. Les points verts correspondent aux données de l'échantillon indiqué en rose 20 jours après sa préparation

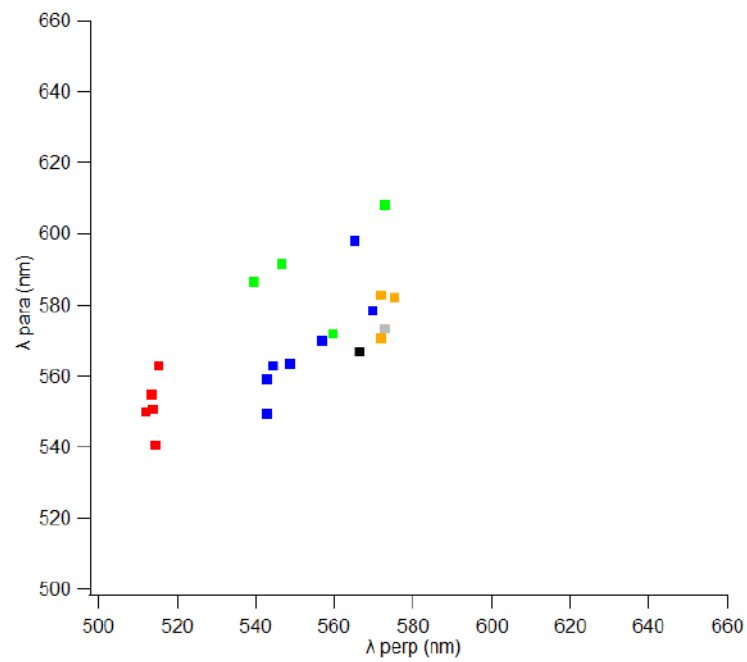


FIGURE 5.25: Données issues des mesures de micro-spectrophotométrie sur des échantillons de nanoparticules de 6 nm de diamètre avec cristal liquide réparties selon les positions de la LSPR en polarisation parallèle et perpendiculaire aux stries: Les points rouge désignent les zones de chaînes de nanoparticules, les points bleu correspondent aux rubans et les points orange décrivent les monocouches isotropes. Les points verts correspondent aux données d'un échantillon constitué d'un mélange de rubans et de monocouches 20 jours après sa préparation

5.4 Conclusion

Nous avons étudié comment varient les distances interparticulaires dans les monocouches sans cristal liquide pour des nanoparticules dont la taille et les ligands varient, mettant en évidence qu'on obtient des ligands probablement interdigités mais peu déformés. Ensuite nous avons étudié la formation de chaînes dans les stries huileuses pour ces mêmes nanoparticules puis de structures 2D. Nous avons réussi à former des chaînes pour quasiment toutes les nanoparticules, confirmant la grande efficacité des dislocations des stries huileuses dans le piégeage de nanoparticules.

Nous avons mis en évidence pour toutes les nanoparticules que le piégeage de nanoparticules dans les lignes de dislocations induit une compression, ce qui permet d'évaluer le diamètre des coeurs de défauts à environ 7 à 8 nm. La compression dans les chaînes augmente de 5 à 9,5 nm de diamètre, en accord avec l'hypothèse d'un désordre supplémentaire autour des lignes de défauts induit par les nanoparticules. Cela nous a donc permis de construire un modèle prenant en compte les interactions entre nanoparticules et celles entre les nanoparticules et le cristal liquide. Les observations en parallèle de compression induite par le cristal liquide et du fait que néanmoins la formation de chaîne est préférée à une agrégation soit à 2D, soit à 3D, permet d'obtenir un ordre de grandeur pour les énergies par unité de ligne du coeur des dislocations qui se situerait entre 10^{-19} et $2,7 \times 10^{-19}$ J/nm, en accord avec des dislocations de vecteur de Burger variant entre 2 et 6 et donc des énergies par unité de ligne variant d'un facteur 3. On obtient donc des énergies par unité de ligne 2,5 fois plus forte qu'attendue dans un système simple de film suspendu, probablement en lien avec les fortes désorientations additionnelles entre couches smectiques dans les joints de grain tournants. Par ailleurs nous démontrons que la compression est beaucoup plus forte pour des nanoparticules cristallines avec ligand d'oleylamine dans les chaînes. Cela suggère qu'il peut y avoir une interaction préférentielle entre les faces cristallines dans les chaînes permettant aux nanoparticules de se rapprocher fortement, jusqu'à une distance bord à bord de 0,8 nm et amplifiant considérablement les couplages électromagnétiques entre nanoparticules qui permettront un contrôle par la polarisation de l'absorption de lumière qui va varier de 520 à 570 nm pour une polarisation respectivement perpendiculaire et parallèle aux stries.

La croissance des structures 2D apparaît proche de celle observée pour les particules de 6 nm, suggérant qu'on doit également obtenir des monocouches hexagonales orientées, quel que soit le diamètre et les ligands. Seule la croissance des nanoparticules cristallines pourrait être différente et correspondant à une distance bord-à-bord supérieure dans les rubans, en lien avec une moins bonne orientation entre nanoparticules dans les structures hexagonales. Finalement un phénomène de vieillissement semble à l'oeuvre dans toutes les structures, se traduisant par un rapprochement possible très fort entre nanoparticules dans les stries huileuses, que ce soit en chaîne ou en rubans. Cela suggère une mise à l'équilibre des ligands sous une forme très comprimée et en forte interaction de Van der Waals entre ligands de nanoparticules voisines. Il serait donc intéressant d'étudier si ce phénomène est caractéristique de la matrice de strie huileuse, éventuellement amplifié par la compression induite par le cristal liquide ou non?

5.5 References

- [vi1] S. J. Barrow, A. M. Funston, D. E. Gómez, T. J. Davis, and P. Mulvaney, "Surface Plasmon Resonances in Strongly Coupled Gold Nanosphere Chains from Monomer to Hexamer", *Nano Lett.*, vol. 11, no. 10, pp. 4180–4187, Oct. 2011, ISSN: 1530-6984. DOI: [10.1021/nl202080a](https://doi.org/10.1021/nl202080a). [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/nl202080a> (visited on 12/05/2018).

- [vi2] D. Coursault, J.-F. Blach, J. Grand, A. Coati, A. Vlad, B. Zappone, D. Babonneau, G. Lévi, N. Félidj, B. Donnio, J.-L. Gallani, M. Alba, Y. Garreau, Y. Borensztein, M. Goldmann, and E. Lacaze, "Towards a control of anisotropic interactions between soft nanospheres using dense arrays of smectic liquid crystal edge dislocations", *ACS Nano*, vol. 9, no. 12, pp. 11 678–11 689, 2015. DOI: [10.1021/acsnano.5b02538](https://doi.org/10.1021/acsnano.5b02538).
- [vi3] S. Lin, M. Li, E. Dujardin, C. Girard, and S. Mann, "One-dimensional plasmon coupling by facile self-assembly of gold nanoparticles into branched chain networks", *Advanced Materials*, vol. 17, no. 21, pp. 2553–2559, 2005, ISSN: 1521-4095. DOI: [10.1002/adma.200500828](https://doi.org/10.1002/adma.200500828). [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200500828>.
- [vi4] F. Bonell, A. Sanchot, E. Dujardin, R. Péchou, C. Girard, M. Li, and S. Mann, "Processing and near-field optical properties of self-assembled plasmonic nanoparticle networks", *J. Chem. Phys.*, vol. 130, no. 3, p. 034 702, Jan. 2009, ISSN: 0021-9606. DOI: [10.1063/1.3046291](https://doi.org/10.1063/1.3046291). (visited on 12/05/2018).
- [vi5] P. Mulvaney, "Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles", English, *Langmuir*, vol. 12, no. 3, 788–800, FEB 7 1996, ISSN: 0743-7463. DOI: [10.1021/1a9502711](https://doi.org/10.1021/1a9502711).
- [vi6] L. Motte, F. Billoudet, and M. P. Pileni, "Self-Assembled Monolayer of Nanosized Particles Differing by Their Sizes", *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no. 44, pp. 16 425–16 429, Nov. 1995, ISSN: 0022-3654. DOI: [10.1021/j100044a033](https://doi.org/10.1021/j100044a033). (visited on 12/05/2018).
- [vi7] T. Wen, D. Zhang, Q. Wen, Y. Liao, C. Zhang, J. Li, W. Tian, Y. Li, H. Zhang, Y. Li, Q. Yang, and Z. Zhong, "Enhanced Optical Modulation Depth of Terahertz Waves by Self-Assembled Monolayer of Plasmonic Gold Nanoparticles", *Advanced Optical Materials*, vol. 4, no. 12, pp. 1974–1980, Dec. 2016, ISSN: 2195-1071. DOI: [10.1002/adom.201600248](https://doi.org/10.1002/adom.201600248). (visited on 12/05/2018).
- [vi8] J. E. Martin, J. P. Wilcoxon, J. Odinek, and P. Provencio, "Control of the Interparticle Spacing in Gold Nanoparticle Superlattices", *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 40, pp. 9475–9486, Oct. 2000, ISSN: 1520-6106. DOI: [10.1021/jp001292t](https://doi.org/10.1021/jp001292t). (visited on 12/05/2018).
- [vi9] Y. Wan, N. Goubet, P.-A. Albouy, N. Schaeffer, and M.-P. Pileni, "Hierarchy in au nanocrystal ordering in a supracrystal: li. control of interparticle distances", *Langmuir*, vol. 29, no. 44, pp. 13 576–13 581, 2013.
- [vi10] R. Greget, "Propriétés magnétiques des nanoparticules d'or fonctionnalisées", thesis, Université de Strasbourg, Jan. 2011.
- [vi11] P. Schapotschnikow, R. Pool, and T. J. Vlugt, "Molecular simulations of interacting nanocrystals", *Nano letters*, vol. 8, no. 9, pp. 2930–2934, 2008.
- [vi12] 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, and 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, no. 1, pp. 17–30, Jan. 1998, ISSN: 0743-7463. DOI: [10.1021/1a970588w](https://doi.org/10.1021/1a970588w). (visited on 12/05/2018).
- [vi13] Z. Wang, X.-D. Wen, R. Hoffmann, J. S. Son, R. Li, C.-C. Fang, D.-M. Smilgies, and T. Hyeon, "Reconstructing a solid-solid phase transformation pathway in CdSe nanosheets with associated soft ligands", en, *PNAS*, vol. 107, no. 40, pp. 17 119–17 124, Oct. 2010, ISSN: 0027-8424, 1091-6490. DOI: [10.1073/pnas.1011224107](https://doi.org/10.1073/pnas.1011224107). (visited on 12/05/2018).
- [vi14] N. Goubet, P. A. Albouy, A. Thompson, and M. P. Pileni, "Polymorphism in nanoparticle-based crystals depending upon their single or polycrystalline character", en, *CrystEngComm*, vol. 18, no. 33, pp. 6166–6175, 2016. DOI: [10.1039/C6CE01006G](https://doi.org/10.1039/C6CE01006G). (visited on 12/05/2018).
- [vi15] B. Abécassis, M. D. Tessier, P. Davidson, and B. Dubertret, "Self-Assembly of CdSe Nanoplatelets into Giant Micrometer-Scale Needles Emitting Polarized Light", *Nano Lett.*, vol. 14, no. 2, pp. 710–715, Feb. 2014, ISSN: 1530-6984. DOI: [10.1021/nl4039746](https://doi.org/10.1021/nl4039746). (visited on 12/05/2018).

- [vi16] B. Rozic, J. Fresnais, C. Molinaro, J. Calixte, S. Umadevi, S. Lau-Truong, N. Felidj, T. Kraus, F. Charra, V. Dupuis, T. Hegmann, C. Fiorini-Debuisschert, B. Gallas, and E. Lacaze, "Oriented gold nanorods and gold nanorod chains within smectic liquid crystal topological defects", *ACS Nano*, 2017.
- [vi17] P. F., "Brownian motion of an anisotropic particle", *J. Phys. Radium*, vol. 7, pp. 1–11, 1936.
- [vi18] —, "Brownian motion of an anisotropic particle", *J. Phys. Radium*, vol. 5, pp. 497–511, 1934.
- [vi19] P. O. et P. Pieranski, *Smectic and columnar liquid crystals : Concepts and physical properties illustrated by experiments*. Taylor and Francis, 2005.
- [vi20] D. Coursault, J. Grand, B. Zappone, H. Ayeb, G. Lévi, N. Félidj, and E. Lacaze, "Linear Self-Assembly of Nanoparticles Within Liquid Crystal Defect Arrays", *Advanced Materials*, vol. 24, no. 11, pp. 1461–1465, Mar. 2012, ISSN: 1521-4095. DOI: [10.1002/adma.2011103791](https://doi.org/10.1002/adma.2011103791). (visited on 11/27/2018).
- [vi21] B. Vincent, J. Edwards, S. Emmett, and A. Jones, "Depletion flocculation in dispersions of sterically-stabilised particles (soft spheres)", *Colloids and Surfaces*, vol. 18, no. 2, pp. 261–281, Jun. 1986, ISSN: 0166-6622. DOI: [10.1016/0166-6622\(86\)80317-1](https://doi.org/10.1016/0166-6622(86)80317-1). (visited on 12/05/2018).
- [vi22] P. C. Ohara, D. V. Leff, J. R. Heath, and W. M. Gelbart, "Crystallization of Opals from Polydisperse Nanoparticles", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 75, no. 19, pp. 3466–3469, 1995. DOI: [10.1103/PhysRevLett.75.3466](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.3466).
- [vi23] S. J. Khan, F. Pierce, C. M. Sorensen, and A. Chakrabarti, "Self-assembly of ligated gold nanoparticles: Phenomenological modeling and computer simulations", *Langmuir*, vol. 25, pp. 13 861–13 868, 2009. DOI: [10.1021/1a9008202](https://doi.org/10.1021/1a9008202).
- [vi24] N. Goubet, J. Richardi, P.-A. Albouy, and M.-P. Pileni, "Which forces control supracrystal nucleation in organic media?", *Advanced Functional Materials*, vol. 21, no. 14, pp. 2693–2704, 2011.
- [vi25] J.-C. Géminard, C. Laroche, and P. Oswald, "Edge dislocation in a vertical smectic-a film: Line tension versus film thickness and burgers vector", *Phys. Rev. E*, vol. 58, pp. 5923–5925, 5 Nov. 1998. DOI: [10.1103/PhysRevE.58.5923](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.58.5923).
- [vi26] M. Kléman, *Points, lignes, parois dans les fluides anisotropes et les solides cristallins*, ser. Points, lignes, parois dans les fluides anisotropes et les solides cristallins vol. 1. Éditions de physique, 1977.
- [vi27] J. S. Pendery, O. Merchiers, D. Coursault, J. Grand, H. Ayeb, R. Greget, B. Donnio, J.-L. Gallani, C. Rosenblatt, N. Felidj, Y. Borensztein, and E. Lacaze, "Gold nanoparticle self-assembly moderated by a cholesteric liquid crystal", *Soft Matter*, vol. 9, pp. 9366–9375, 2013.
- [vi28] I. Gharbi, "Films hybrides cristal liquide polymérisés et auto-organisation des nanoparticules d'or", thesis, Paris 6, Mar. 2018. (visited on 11/27/2018).

Conclusion générale et perspectives

Conclusion

Nos mesures de diffraction des rayons X au synchrotron nous ont permis de mieux comprendre la structure des stries huileuses. Elle sont caractérisées par la présence d'un joint de grain tournant situé au plus près du centre de courbure des couches smectiques organisées en hémicylindres aplaties. Nous connaissons maintenant la localisation des dislocations du joint de grain tournant et nous avons déterminé leur vecteur de burger, égal à 2, 6 et 4, lorsqu'on évolue de la base du joint de grain vers son sommet. Nous avons mis en évidence l'influence du joint de grain tournant et des dislocations sur les couches smectiques proches. Nous estimons effectivement que les couches smectiques situées à proximité du joint de grain sont comprimées de 1,5% en s'atténuant sur une distance comprise entre 11 et 26 couches smectiques et sont plus comprimées par le joint de grain que par les dislocations. Cela nous a permis d'évaluer l'énergie par unité de ligne du joint de grain, qui, malgré le phénomène de compression, reste d'un ordre de grandeur inférieur à l'énergie par unité de ligne du coeur des dislocations. En revanche, nous avons également identifié le signal des couches smectiques non impactées par le joint de grain (à plus grande distance). Une dilatation a été observée au niveau de ces couches smectiques dans un échantillon épais. Ce phénomène pourrait s'expliquer par le fait que le film de cristal liquide est situé entre deux interfaces différentes avec le PVA et l'air. Il serait par conséquent important maintenant d'étudier ce phénomène pour différentes épaisseurs pour mettre en évidence sans ambiguïté cette éventuelle influence des interfaces.

Nous avons pu retrouver pour des nanoparticules de plus grandes tailles (5 à 9,5 nm de diamètre) les résultats obtenus précédemment par Coursault et al. pour des nanoparticules de 4 nm avec la formation de chaînes de nanoparticules parallèles aux stries en accord avec un piégeage préférentiel des nanoparticules dans les défauts linéaires (dislocations et éventuellement disinclinaisons). De plus, grâce à des mesures RBS et en nous basant sur un modèle de stries huileuses contenant 6 ou 7 lignes de défauts (ce que nous avons confirmé par diffraction des rayons X), nous avons pu estimer que les chaînes formées correspondaient à un remplissage des lignes de dislocations entre 68% et 83%, ce qui suggère qu'elles sont particulièrement longues. Cela confirme définitivement l'efficacité des stries huileuses pour former des auto-assemblages anisotropes et orientés à grande échelle.

La formation de ces chaînes dans les stries huileuses permet ainsi de contrôler la réponse optique des nanoparticules en fonction de la polarisation de la lumière. Lorsque celle-ci est perpendiculaire aux stries la LSPR est légèrement décalée vers 500 nm tandis que lorsque elle est parallèle aux stries et donc aux chaînes, un red-shift de la LSPR est observé à 563 nm, ce qui d'après nos calculs dipolaires implique une distance interparticulaire bords à bords de 1,3 nm pour des nanoparticules de 6 nm de diamètre. Nous avons ainsi pu mettre en évidence à la fois grâce à nos mesures de spectrophotométrie et de diffraction de rayons X que le piégeage de nanoparticules dans les lignes de dislocations induit une compression qui est par ailleurs de plus en plus forte lorsque la taille des nanoparticules augmente de 5 à 9,5 nm de diamètre. Cela ajouté au fait qu'aucune compression n'a été observée pour des nanoparticules de 4 nm de diamètre a permis de démontrer que les nanoparticules qui sont comprimées sont trop volumineuses par rapport aux coeurs des défauts linéaires et créent du désordre supplémentaire autour des lignes de défauts. Nous pouvons ainsi en déduire que le diamètre moyen des lignes de dislocation doit être compris entre 7,6 et 8,6 nm (pour une couche de ligands dodécane-thiol de 1,8 nm d'épaisseur).

Nous avons donc construit un modèle prenant en compte les interactions entre nanoparticules et celles entre les nanoparticules et le cristal liquide. Les observations en parallèle d'une compression induite par le cristal liquide et du fait que néanmoins la formation de chaîne est préférée à une agrégation soit à 2D, soit à 3D, permet d'obtenir un ordre de grandeur pour les énergies par unité de ligne du coeur des dislocations qui se situerait entre 10^{-19} et $2,7 \times 10^{-19}$ J/nm, en accord avec des dislocations de vecteur

de Burger variant entre 2 et 6 et donc des énergies par unité de ligne variant d'un facteur 3. On obtient donc des énergies par unité de ligne 2,5 fois plus forte qu'attendue dans un système simple de film suspendu, probablement en lien avec les fortes désorientations additionnelles entre couches smectiques dans les joints de grain tournants. Par ailleurs nous démontrons que la compression est beaucoup plus forte pour des nanoparticules cristallines avec ligand d'oleylamine dans les chaînes. Cela suggère qu'il peut y avoir une interaction préférentielle entre les faces cristallines dans les chaînes permettant aux nanoparticules de se rapprocher fortement, jusqu'à une distance bord à bord de $0,8 \text{ nm}$ et amplifiant considérablement les couplages électromagnétiques entre nanoparticules qui permettront un contrôle par la polarisation de l'absorption de lumière qui va varier de 520 à 570 nm pour une polarisation respectivement perpendiculaire et parallèle aux stries.

Concernant la formation de structures 2D, nous avons pu confirmer grâce à une combinaison de microscopie optique, de microspectrophotométrie et de mesures RBS, l'hypothèse proposée par Delphine Coursault selon laquelle les structures 2D se forment en lien avec une augmentation de la concentration en nanoparticules dans le cristal liquide. Au cours de nos travaux nous avons montré que la densité surfacique en nanoparticules moyenne mesurée sur de grandes surfaces par microspectrophotométrie et RBS était similaire pour une zone de chaînes et de rubans. C'est par conséquent par l'analyse des images de microscopie optique en analyseur/polariseur parallèles que nous avons montré que les zones de rubans sont caractérisées par la formation de domaines brillants associés à des zones localement fortement concentrées en nanoparticules et favorisant donc la formation de structures 2D. Dans l'optique de parfaitement contrôler l'auto-assemblage des nanoparticules dans les stries huileuses, il sera maintenant crucial de mieux appréhender les conditions de préparation des échantillons menant soit à une bonne dispersion des nanoparticules, soit à une concentration inhomogène dans le réseau de défauts topologiques.

Toujours en nous basant sur notre modèle de stries huileuses à 6 ou 7 lignes de défauts et pour des nanoparticules de 6 nm de diamètre séparées d'une distance de $1,3 \text{ nm}$, nous avons estimé que la concentration critique pour laquelle toutes les lignes de défauts sont remplies était de $1350 \text{ Nps}/\mu\text{m}^2$. Nous avons effectivement observé que lorsque la densité surfacique était de $2570 \text{ Nps}/\mu\text{m}^2$ (d'après les mesures RBS), des structures de rubans larges et de monocouches isotropes apparaissent. Cela suggère qu'après remplissage des lignes de défauts par les nanoparticules, le reste des nanoparticules pouvait s'agréger autour des lignes de défauts. Cette agrégation pourrait notamment être favorisée par un gradient de déformations élastiques des couches smectiques à proximité des coeurs de défauts. Nous avons ainsi étudié l'organisation des nanoparticules dans un échantillon de rubans larges/monocouches isotropes en présence de cristal liquide par diffraction des rayons X au synchrotron. Nos résultats montrent que ces structures 2D correspondent à un arrangement hexagonal sans rugosité et que 26 % des domaines hexagonaux de nanoparticules sont orientés de manière à ce que la direction (10) soit parallèle à la direction des lignes de défauts. Ce résultat confirme l'hypothèse d'une croissance de structures 2D par agrégation autour des chaînes préalablement formées avec une probable influence également du gradient de déformation élastique autour des défauts. Par conséquent, les 74 % restants de nanoparticules non orientées correspondraient à des nanoparticules trop éloignées des lignes de défauts ce qui suggère que pour obtenir des structures 2D quasi-parfaitement orientées, il est préférable de former des rubans plutôt que des monocouches 2D.

Par ailleurs, il est intéressant de constater que la compression des nanoparticules observée dans les chaînes est similaire à celle observée dans les structures 2D, or on aurait pu s'attendre à une compression plus forte puisque les nanoparticules occupent des zones cristal liquide sans défauts. Ce phénomène s'interprète néanmoins par la diminution de la surface d'une monocouche hexagonale compacte par rapport à des chaînes individuelles pour une même distance entre nanoparticules qui permet de compenser

le coût en énergie lié à la présence de nanoparticules en dehors des défauts. Nous mettons alors en évidence deux phénomènes supplémentaires. Pour de très grandes concentrations de $12600 \text{ Nps}/\mu\text{m}^2$, nous avons observé par microscopie optique la formation de plaques brillantes recouvrant de grandes surfaces de stries huileuses sans perturber leur structure. Les mesures de micro-spectrophotométrie indiquent une LSPR identique dans les deux directions de polarisation et proche de celle mesurée pour une monocouche hexagonale sans nanoparticule, autrement dit une fois les défauts des stries huileuses remplis, les nanoparticules forment des structures sans compression. La formation de ces structures 2D non comprimée n'est pas parfaitement claire pour le moment et il serait maintenant intéressant de réaliser des mesures d'AFM afin de vérifier si cette structure ne correspond pas à une expulsion des monocouches à la surface des hémicylindres. Par ailleurs, à plus petite concentration, lorsque les chaînes ou rubans sont formés dans les stries huileuses, à plus petite concentration, nous mettons en évidence un phénomène de compression qui se met en place avec le temps, pour des échantillons vieux de quelques jours. Pour les nanoparticules cristallines, dans les rubans, les distances bord à bord peuvent descendre à $0,36 \text{ nm}$. Cela suggère que la conformation des ligands peut varier avec le temps pour devenir très déformée mais avec de grandes interactions de Van der Waals entre ligands de nanoparticules voisines [vii1].

Ces résultats illustrent donc la grande richesse de ces systèmes composites défauts topologiques smectiques/nanoparticules. Nous avons progressé dans la compréhension de la structure et des énergies des défauts topologiques, les dislocations présentes le long des joints de grain tournants enterrés au sein des stries huileuses smectiques, mais également nous avons montré comment les structures 1D (chaînes) mais également 2D (rubans et monocouches hexagonaux) étaient contrôlées par le système de défauts pour devenir hautement anisotropes. Ces résultats ouvrent des perspectives intéressantes en terme de contrôle de l'absorption optique plasmon quand des nanoparticules métalliques sont organisées, mais au-delà pour l'organisation induite d'autres types de nano-objets. Par ailleurs ils illustrent qu'en retour, l'étude des nano-objets et de leur organisation dans les défauts topologiques peut apporter des informations intéressantes sur les défauts topologiques eux-mêmes.

Perspectives

Nous avons vu que nous sommes capables de modifier la réponse optique des nanoparticules d'or dans les stries huileuses à travers une organisation et des interactions qui vont varier selon la concentration en nanoparticules ou leur nature (taille, ligands, cristallinité...). Cependant, nous nous sommes demandé s'il était possible de modifier directement l'auto-assemblage des nanoparticules sur un même échantillon. Pour cela, nous avons voulu exploiter les propriétés des matériaux mésomorphes qui peuvent présenter différentes phases cristal liquides en fonction de la température (voir chapitre 1). Étant donné que ces résultats sont encore préliminaires, nous les présentons comme des perspectives, qui peuvent être considérées comme prometteuses.

Influence de la température sur la structure des stries huileuses

Afin de comprendre le rôle joué par le cristal liquide sur l'auto-assemblage des nanoparticules, nous avons tout d'abord étudié l'évolution de la structure des stries huileuses pures, sans nanoparticules, en fonction de la température. Dans cette optique, l'échantillon de stries huileuses sans nanoparticules décrit au chapitre 3 a été mesuré par diffraction des rayons X au synchrotron en augmentant la température du porte-échantillon. En configuration GISAXS, on constate que l'intensité globale diffractée par les couches smectiques diminue en lien avec un paramètre d'ordre qui diminue [vii2], [vii3] au cours du chauffage de

l'échantillon (fig 5.26). Ainsi, l'intensité mesurée pour $\alpha > \omega = 40^\circ$ où le nombre de couches est le plus faible, devient très faible vers $29,3^\circ$. Cependant, on observe après normalisation des courbes à différentes températures (fig 5.26) que c'est l'intensité aux faibles angles qui semble le plus diminuer avec notamment une disparition de la "bosse" située entre 20 et 35° à partir de $29,3^\circ\text{C}$. L'intensité mesurée entre 20 et 80° devient nulle à partir de $31,2^\circ\text{C}$, ce qui signifie que les couches tournantes ont disparues à cette température.

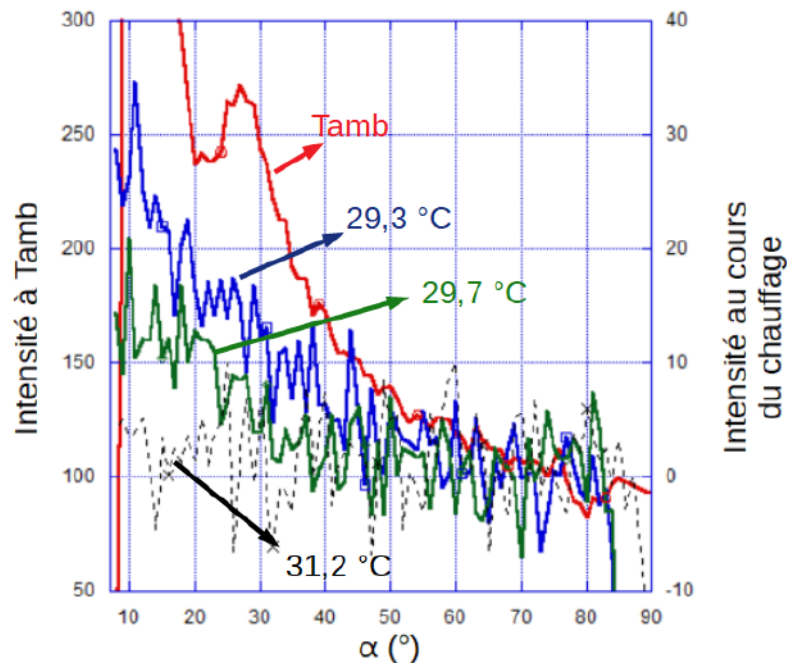


FIGURE 5.26: Evolution de l'intensité diffractée en configuration GISAXS en fonction de α . La courbe rouge correspond à la mesure à température ambiante, la courbe bleu correspond à la mesure à $29,3^\circ$, la courbe verte correspond à la mesure à $29,7^\circ$ et la courbe noire correspond à la mesure à $31,2^\circ$. Les courbes ont été normalisées pour qu'on puisse analyser l'évolution de la forme des courbes, en lien avec l'évolution de la structure.

Parallèlement à ces mesures en configuration GISAXS, nous avons réalisé des mesures de réflectivité au moyen d'un détecteur ponctuel placé devant le détecteur Eiger. Ce montage nous permet ainsi de mesurer l'intensité diffractée par les couches parallèles au substrat ($\alpha = 90^\circ$) qui est cachée par le beamstop en configuration GISAXS. On peut ainsi connaître l'évolution du nombre de couches smectiques planes en fonction de la température au cours du chauffage sur le même échantillon et les mêmes zones que pour les mesures GISAXS (fig 5.27). On remarque que comme pour les couches tournantes, la diminution du paramètre d'ordre entraîne une forte diminution de l'intensité entre la température ambiante et $T = 29,3^\circ$. Il est surtout intéressant de noter que à la température de $31,2^\circ$ où les couches tournantes ont disparues, on mesure toujours un signal de réflectivité, ce qui implique qu'à cette température le film smectique n'est plus constitué que de couches smectiques planes parallèles au substrat.

Si on trace l'évolution de l'intensité intégrée de la courbe en réflexion (entre 20 et 80°) en fonction de la température, on constate que celle-ci n'est pas linéaire comme ce serait le cas si seul le paramètre d'ordre diminuait lors du chauffage des stries huileuses (fig 5.28). Le fait que l'intensité intégrée aux différentes températures de chauffage soient largement en dessous de la droite attendue dans le cas où seul le paramètre d'ordre joue un rôle, montre qu'un profond changement de structure doit avoir lieu permettant d'éliminer les couches tournantes.

Ce phénomène peut s'expliquer par un rapprochement des joints de grain tournant situés de chaque

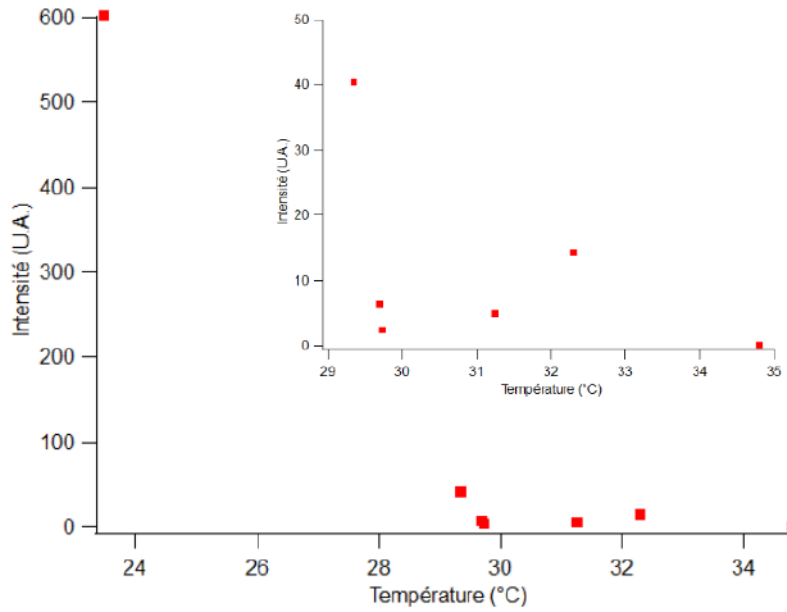


FIGURE 5.27: Evolution de l'intensité diffractée en réflectivité en fonction de la température. L'insert représente un zoom de l'évolution en température de la réflectivité entre 29 et 35°

cotés des murs de courbures. La diminution de la distance entre les centre de courbure et les murs de courbures devrait en effet, conduire à une diminution tout d'abord du nombre total de couches qui tournent en accord avec la figure 5.28 qui montre que vers 29°C l'intensité a beaucoup diminué par rapport à une diminution linéaire prévue par l'évolution du paramètre d'ordre avec la température (chapitre 1). Par ailleurs ce rapprochement devrait également conduire à une diminution de la proportion de couches de $\alpha < \omega$ par rapport au nombre de couches situées à $\alpha > \omega$ comme le montre le schéma de la figure 5.29, ce qui correspond bien à nos observations. Finalement, lorsque les joints de grain tournant se touchent la structure doit évoluer vers une structure envahie des couches smectiques planes en accord avec nos observations (fig 5.27).

Nous avons également fait des mesures de la période des stries huileuses par microscopie optique en lumière polarisée en fonction de la température et contrairement à ce qui est suggéré par les mesures de diffraction des rayons X, on observe toujours des stries à 31,2° où les couches tournantes sont censées avoir disparues et où les stries ne devraient pas être observées (fig 5.30). Il faut néanmoins remarquer que le système utilisé pour chauffer et mesurer la température des échantillons est différent entre le montage de microscopie optique et le montage de diffraction des rayons X. Cela peut ainsi conduire à des écarts entre les températures mesurées et il est donc probable que la température où les stries disparaissent en microscopie optique ($T \sim 33^\circ$) corresponde en fait à la température où les couches tournantes disparaissent en diffraction des rayons X ($T = 31,2^\circ$). Par ailleurs, ces mesures de microscopie optique nous ont permis de mettre en évidence une diminution de la période des stries à l'approche de la température où les stries ne sont plus visibles (fig 5.30). Ce résultat est en accord avec un rapprochement des joints de grain si la taille de la zone centrale des hémicylindres ne varie pas ou varie moins. Nos résultats montrent donc que si on se rapproche de la température de transition smectique/nématique, on observe une modification de structure imposée en fait par la diminution de la période des stries qui aboutit à la disparition des couches qui tournent en lien avec les joints de grain voisins qui doivent s'effondrer. L'origine de cette diminution de période n'est pas claire. Néanmoins la diminution de période observées en microscopie optique plafonne vers 15 à 20 % et est en accord avec une diminution de période uniquement gérée par la diminution du

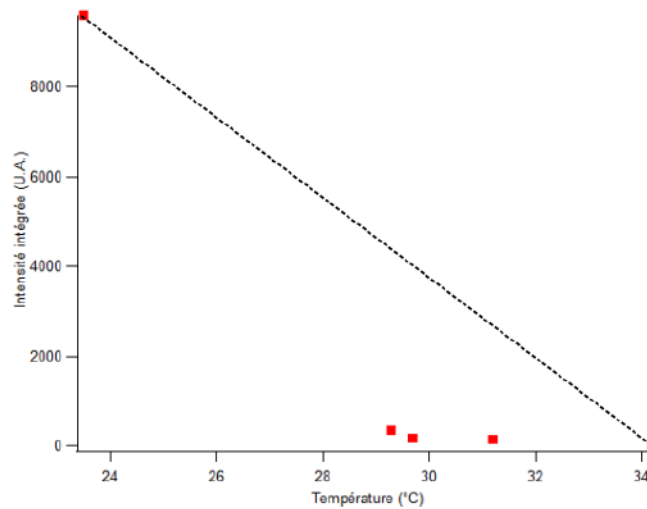


FIGURE 5.28: Evolution de l'intensité intégrée en configuration GISAXS en fonction de la température. La disparition totale des couches smectiques apparaît lorsque la réflectivité devient nulle vers $34,2^{\circ}$

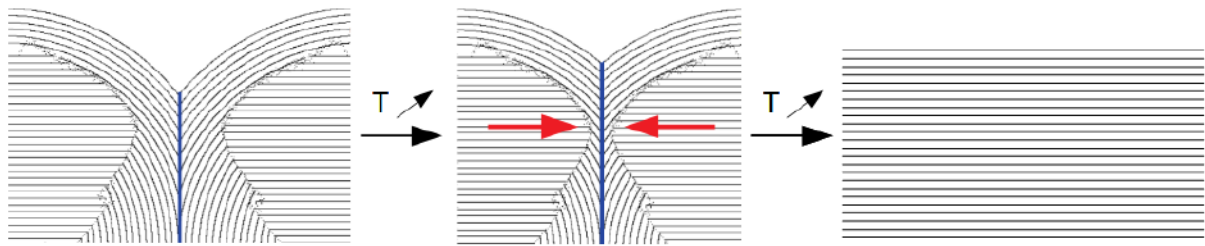


FIGURE 5.29: Evolution de la structure des stries huileuses en fonction de la température

volume des couches qui tournent sans que la taille de la zone centrale ne diminue. Autrement dit, quand on se rapprocherait de la transition, la zone occupée par le joint de grain central possiblement nématique augmenterait, en lien avec la favorisation des zones nématiques au sein de la structure smectique.

Par ailleurs, on peut noter que si le film de 8CB n'est effectivement plus constitué que de couches planes au dessus de $31,2^{\circ}$ alors à s'attend à ce que la biréfringence disparaisse et que l'échantillon soit noir en analyseur/polariseur croisés. Cependant, lorsque les stries ne sont plus visibles en microscopie optique, l'intensité lumineuse observée en réflexion n'est pas nulle en analyseur/polariseur croisé, ce qui pourrait indiquer la présence d'une phase nématique probablement située au niveau du substrat afin de respecter les conditions d'ancrage planaire sur le PVA en accord de nouveau avec la favorisation de zones nématiques au sein des films. Enfin, la diminution de la période des stries signifie que la densité des murs de courbure augmente ce qui serait en accord avec une organisation nématique à ce niveau qui serait favorisée à l'approche de la transition smectique/nématique.

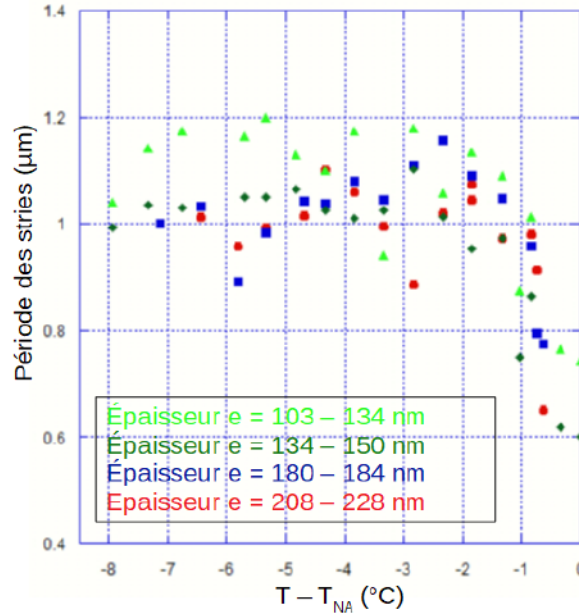


FIGURE 5.30: Evolution de la période des stries mesurée par microscopie optique en fonction de la température à différentes épaisseurs de cristal liquide

Influence de la température sur l'auto-assemblage des nanoparticules d'or

Recuit à 60°C

Maintenant que nous avons une meilleure compréhension du comportement des stries en fonction de la température, nous nous sommes intéressés à l'évolution de l'auto-assemblage des nanoparticules dans les stries. La première expérience réalisée dans ce but a consisté en la préparation d'un échantillon de chaînes de nanoparticules de 5 nm de diamètre formées dans les stries suivie d'un chauffage du film à 60°C pendant 2 minutes puis la température de la plaque chauffante a été diminuée progressivement jusqu'à température ambiante pendant environ 40 minutes. Une fois à température ambiante, nous avons mesuré la réponse optique des nanoparticules dans les stries huileuses comme précédemment dans les deux directions de polarisation (fig 5.31).

Pour une polarisation parallèle aux stries (courbe rouge), on constate une LSPR dont le maximum se situe vers 531 nm, ce qui suggère un faible couplage électromagnétique dans la direction des stries. En revanche, pour une polarisation de la lumière perpendiculaire aux stries (courbe noire), on constate une LSPR à 582 nm en lien avec un fort couplage entre nanoparticules dans cette direction. Il semble donc que l'anisotropie de la réponse optique des nanoparticules est inversée par rapport à ce que l'on observe dans le cas de chaînes ou rubans parallèles aux stries. On peut donc en déduire que cette nouvelle réponse optique est associée à la formation de chaînes ou rubans fins orientés perpendiculairement aux stries cette fois-ci. De plus, le fait que la valeur de λ_{perp} pour ces chaînes perpendiculaires soit supérieure à la valeur de λ_{para} observée pour des chaînes parallèles aux stries suggère que la distance interparticulaire est plus faible dans les chaînes perpendiculaires. Les chaînes perpendiculaires doivent donc être localisées dans une zone du cristal liquide où la compression est plus forte qu'au niveau des lignes de défauts où les chaînes parallèles sont piégées. On observe donc qu'avec un chauffage de la matrice on induit une rotation des chaînes avec rapprochement des nanoparticules.

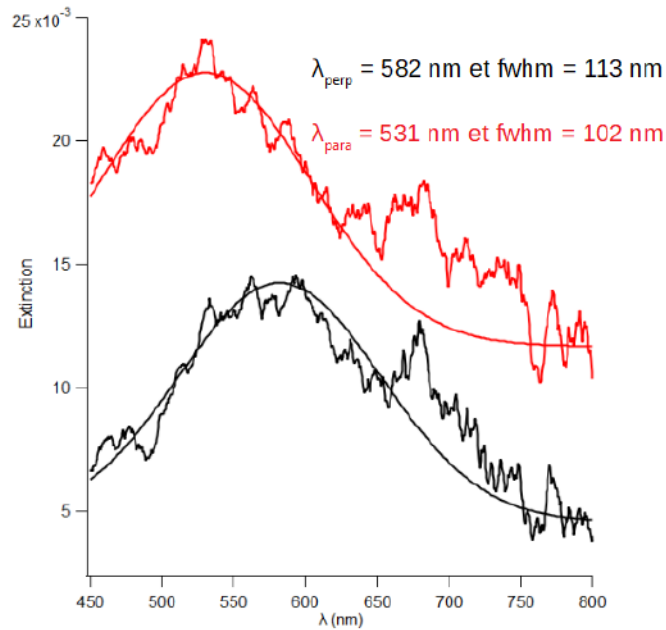


FIGURE 5.31: Spectre d'extinction d'un échantillon de stries huileuses en présence de nanoparticules après recuit à 60°. La courbe noire correspond à une polarisation perpendiculaire à la direction des stries huileuses tandis que la courbe rouge correspond à une polarisation parallèle aux stries.

Dépôt en phase nématique

L'auto-organisation de nanoparticules en chaînes orientées dans le sens du directeur (perpendiculairement aux stries dans notre cas) avait été mise en évidence en phase nématique par Musevic et al. pour des nanoparticules de 20 nm de diamètre imposant un ancrage homéotrope fort à leur surface [vii4]. Cela suggère que la rotation des chaînes dans la direction perpendiculaire aux stries pourrait être due au fait que le cristal liquide passe par la phase nématique lors du recuit. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons fait un dépôt d'une solution contenant du 8CB et des nanoparticules d'or dispersées dans du toluène directement sur une lame de verre recouverte de PVA et chauffée à 36° C donc en phase nématique. Toujours en phase nématique, nous avons mesuré la réponse optique des nanoparticules dans le cristal liquide par micro-spectrophotométrie, ce qui a révélé la formation de rubans orientés perpendiculairement aux stries en lien avec une LSPR à 560 nm pour une polarisation perpendiculaire aux stries et à 541 nm pour une polarisation parallèle (fig 5.32).

Ce résultat confirme que la phase nématique est responsable du changement d'orientation des chaînes après recuit. Par ailleurs, nos collègues S. Kralj et L. Mesarec ont trouvé que les molécules de cristal liquide en phase nématique sont orientées de manière parallèle à la direction des chaînes à la surface de chaînes de nanoparticules de diamètre 6 nm si l'ancrage est planaire ou tilté (fig 5.33). Or Gharbi et al. a montré que l'ancrage sur nos nanoparticules est tilté [vii5]. Cela confirme que en phase nématique, même pour de petits diamètres de nanoparticules, la structure stable correspond à des chaînes parallèles au directeur.

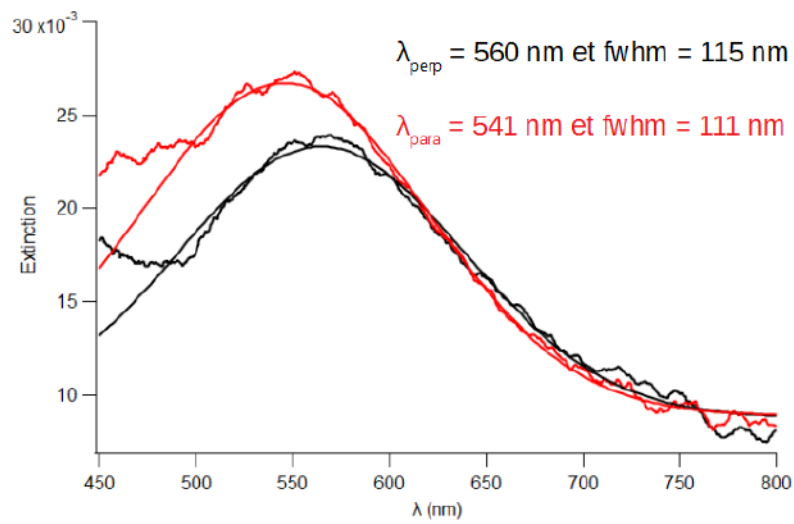


FIGURE 5.32: Spectre d'extinction d'un échantillon de stries huileuses en présence de nanoparticules après dépôt direct à 36° en phase nématique. La courbe noir correspond à une polarisation perpendiculaire à la direction des stries huileuses tandis que la courbe rouge correspond à une polarisation parallèle aux stries.



FIGURE 5.33: Orientation du directeur dans un cristal liquide en phase nématique autour d'une chaîne de nanoparticules de 6 nm de diamètre.

Suivi en température

Afin de comprendre l'évolution de l'auto-assemblage des nanoparticules dans les stries huileuses, nous avons réalisé des mesures de micro-spectrophotométrie sur un échantillon présentant des chaînes parallèles aux stries initialement à température ambiante, et nous avons suivi l'évolution de la réponse optique des nanoparticules à différentes températures en chauffage puis en refroidissement. L'évolution de l'auto-assemblage est résumé sur la figure 5.34.

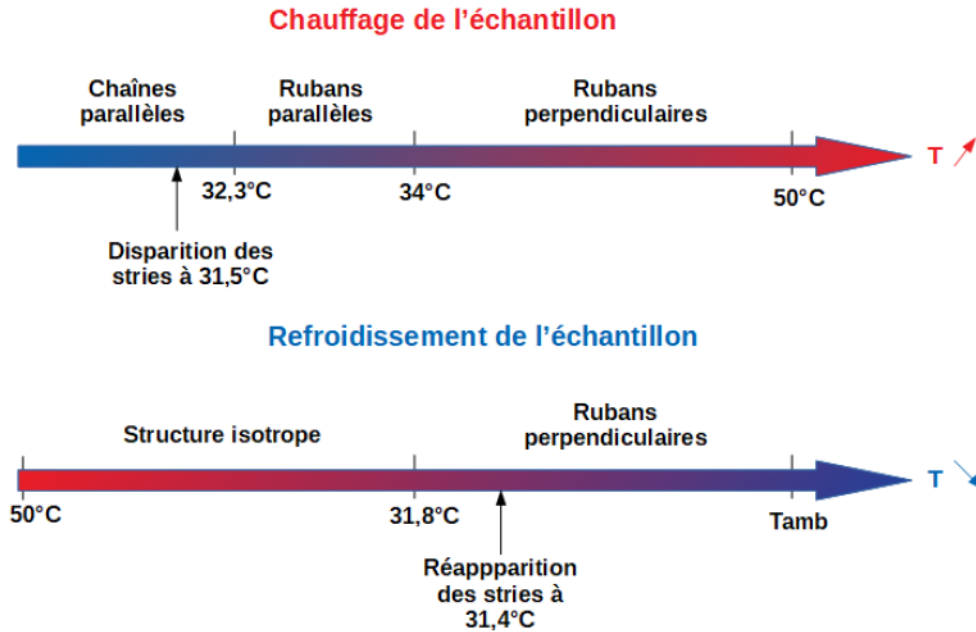


FIGURE 5.34: Evolution de la structure des nanoparticules en fonction de la température

On constate que lorsque la température augmente les chaînes évoluent vers des rubans parallèles ($\lambda_{perp} = 544 \text{ nm}$ et $\lambda_{para} = 551 \text{ nm}$) aux stries probablement en lien avec une disparition des dislocations du joint de grain tournant permettant une interaction latérale des chaînes. A partir de 34°C, soit en phase nématique, une inversion de l'anisotropie de la réponse optique se produit que l'on interprète comme la formation de rubans perpendiculaires aux stries ($\lambda_{perp} = 574 \text{ nm}$ et $\lambda_{para} = 554 \text{ nm}$). Cela confirme que la phase nématique est responsable de l'inversion de l'anisotropie de l'auto-assemblage. En phase isotrope, après un chauffage rapide jusqu'à 50°C, nous avons à nouveau mesuré la LSPR des nanoparticules et il semble que les rubans perpendiculaires sont toujours présents. Cependant, après un refroidissement lent jusqu'à la phase nématique à 33,9°C, on constate que la réponse optique des nanoparticules devient isotrope ($\lambda_{perp} = 552 \text{ nm}$ et $\lambda_{para} = 556 \text{ nm}$). Il semble ainsi que lorsque le cristal liquide se trouve en phase isotrope durant une longue durée (environ 30 minutes) les rubans perpendiculaires forment des structures isotropes. On remarque que cette phase isotrope de l'auto-organisation n'est pas comprimée en lien avec la structure isotrope du cristal liquide environnant.

Le fait que cette structure isotrope soit toujours présente en phase nématique indique qu'il est plus facile de réorienter des nanoparticules organisées en chaînes ou en rubans que des structures isotropes (peut-être 3D). On ne retrouve l'apparition de rubans perpendiculaires qu'à partir de 31,8°C, en phase smectique. Il est intéressant de noter que les rubans perpendiculaires font néanmoins à nouveau leur apparition en phase smectique mais avant que les stries soient visibles, donc dans la structure intermédiaire constituée uniquement de couches planes et d'une zone nématique au niveau du substrat. Ce doit être cette zone nématique qui serait responsable du changement d'anisotropie. Le fait que cette

anisotropie n'apparaisse pas avant en phase nématique pourrait s'expliquer par une cinétique lente de l'auto-assemblage. Une fois les stries formées, on confirme que la structure d'anisotropie inversée reste présente, comme cela avait été le cas après dépôt en phase nématique. Un piégeage de ces structures de nanoparticules perpendiculaires pourrait effectivement avoir lieu dans le joint de grain central faisant le lien entre les couches perpendiculaires au substrat et les couches parallèles au substrat (fig 3.6).

Finalement, on met en évidence la possibilité de contrôler l'auto-organisation et donc les propriétés optiques avec la température. Nous montrons que cela passe par une auto-organisation induite en phase nématique opposée de celle des stries huileuses qui permet une véritable rotation des chaînes, néanmoins probablement passant par une dislocation des chaînes parallèles avant une re-formation perpendiculairement. Néanmoins, si l'on veut réellement comprendre le détail du mécanisme de l'évolution de l'auto-assemblage, des expériences supplémentaires sont indispensables notamment en contrôlant mieux la vitesse de chauffage et de refroidissement.

Bibliography

- [vii1] P. Schapotschnikow, R. Pool, and T. J. Vlugt, "Molecular simulations of interacting nanocrystals", *Nano letters*, vol. 8, no. 9, pp. 2930–2934, 2008.
- [vii2] P. O. et P. Pieranski, *Smectic and columnar liquid crystals : Concepts and physical properties illustrated by experiments*. Taylor and Francis, 2005.
- [vii3] M. V. Kozlovsky and W. Haase, "Self-compacting smectic polymers. An unusual temperature dependence of interlayer distance for side chain polysiloxanes in sm a and sm b phases", en, *Acta Polymerica*, vol. 47, no. 8, pp. 361–364, Aug. 1996, ISSN: 1521-4044. DOI: 10.1002/actp.1996.010470808. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/actp.1996.010470808> (visited on 12/04/2018).
- [vii4] A. V. Ryzhkova and I. Musevic, "Particle size effects on nanocolloidal interactions in nematic liquid crystals", *Phys. Rev. E*, vol. 87, p. 032 501, 2013.
- [vii5] I. Gharbi, "Films hybrides cristal liquide polymérisés et auto-organisation des nanoparticules d'or", thesis, Paris 6, Mar. 2018. (visited on 11/27/2018).

Appendix

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 35: Abaque des teintes de Newton : Evolution de la couleur observée en microscopie optique en A/P croisés et parallèles en fonction de l'épaisseur de cristal liquide