



THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne

pour le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : Physique

Ecole doctorale SDLM

présentée par

Makha Ndao

Préparée à l'unité de recherche (6251 UMR- CNRS IPR)
Institut de Physique de Rennes
Sciences et Propriétés de la Matière

**Propriétés physiques
des cristaux Liquides
discotiques
nanoconfinés.**

**Thèse soutenue à Rennes
le 14 Octobre 2013**

devant le jury composé de :

Laurence NOIREZ

Directrice de recherche CNRS, Laboratoire Léon
Brillouin / *rapporteuse*

Olivier CHAUVET

Professeur, Institut des Matériaux de Nantes /
rapporteur

Eric GRELET

Chargé de recherche, CRPP Bordeaux/
examineur

Patrick HUBER

Professeur, Université technique de Hambourg /
examineur

Ronan LEFORT

Maître de Conférences, Université de Rennes 1/
directeur de thèse

Remerciements

Je rends grâce à Allah, le tout puissant qui m'a donné la foi et la force de réaliser ce travail.

Mes remerciements vont à l'endroit d'abord de l'ancienne directrice de l'IPR Anne Renault et l'actuel directeur Jean Pierre Landesman de m'avoir accueilli dans ce laboratoire et de m'avoir accompagné durant mes démarches administratives. A travers vous, je remercie également toute la direction de l'IPR qui m'a permis de travailler dans un environnement de travail de qualité. Je tiens à accorder une mention spéciale à Valérie Ferry qui a été toujours là même durant les moments difficiles pour m'accompagner et m'aider dans toutes mes démarches. Valérie ne change pas, restes comme tu es. Je garde une belle image de toi.

Je tiens à remercier le président de mon jury de thèse le professeur Patrick Hubert d'abord de m'avoir fait honneur de participer à ce jury mais aussi de l'accueil qu'il nous avait réservé à Hambourg en Allemagne durant notre workshop. Je le remercie également pour les échanges durant ces années de thèse.

Je remercie le professeur Olivier Chauvet et Madame Laurence Noirez d'avoir rapporté ma thèse et de m'avoir honoré en faisant partie de mon jury. Je vous remercie aussi pour les remarques, les suggestions, conseils et les compliments. Laurence je tiens particulièrement également à vous dire merci pour les moments passés ensemble dans votre laboratoire sur le diffractomètre PAXY. Je vous remercie pour les échanges, les discussions et les conseils professionnels et extra-professionnels durant ces années de thèse.

Je remercie Monsieur Eric Grelet d'avoir participé à mon jury. C'est un honneur de vous avoir dans mon jury. J'ai rencontré Eric presque depuis le début de cette thèse à Saclay et il m'a toute de suite marqué de par son professionnalisme et sa curiosité scientifique. Je vous remercie pour les discussions, les échanges, les critiques objectives et les conseils durant la thèse et pendant la soutenance. Ils sont fructueux et me serviront de viatique durant ma carrière de chercheur.

Je remercie également tous nos collaborateurs durant cette thèse : Harald Bock du CRPP de Bordeaux pour la synthèse de l'échantillon Pyrène, Jean M. Zanotti pour le transfert de technologie pour la synthèse des alumines poreuses, Bernhard Frick à l'ILL pour l'étude de la dynamique moléculaire et Andreas Schoenhals pour sa collaboration.

Je remercie mon directeur de thèse Ronan Lefort. Comme je te l'ai toujours dit, je n'ai pas les mots pour te remercier. Ronan, ton nom « LEFORT », ce n'est pas du hasard tu es très fort et je suis bien placé pour le dire. Durant cette thèse, j'ai bénéficié de ton savoir, ton savoir-faire et ton expérience pour réaliser ce travail. Parce que travailler avec toutes ces techniques et les logiciels qui les accompagnent c'était pas évident. Tu sais tirer le meilleur d'une personne sans le vexer. Au-delà de tes qualités scientifiques, j'ai rencontré une personne humainement au dessus du lot. Tu es un meneur d'homme, je t'assure que tu

peux travailler avec n'importe quel type de personne. J'ai bien aimé et apprécié les moments passés ensemble durant les expériences aux grands instruments à l'ILL à Grenoble et au LLB à Saclay. Je n'ai rien oublié depuis le début, tu as toujours été là pour m'aider et m'accompagner non pas seulement dans ma situation professionnelle mais aussi dans ma situation personnelle et extra-professionnelle. Et cela avait commencé depuis le Sénégal avant même mon arrivée à Rennes. J'ai connu des moments difficiles durant cette thèse mais heureusement que j'avais un encadreur comme toi. Ronan saches que tu es un frère. J'ai bien dit un frère et je pense qu'un jour tu viendras me rendre visite au Sénégal.

Durant cette thèse, j'ai eu la chance de travailler dans une équipe composée de personnes fantastiques. Cette équipe dirigée par le « capitaine du bateau » Denis Morineau chef du département nanosciences-matériaux. Pour moi, Denis était officieusement mon co-encadreur. Il a joué pleinement le rôle du co-directeur. Tout ce que j'ai dit pour Ronan reste valable pour toi. Denis tu es un grand scientifique doté d'une personnalité avérée. J'ai partagé le même bureau que lui pendant deux ans, il m'a marqué par son goût du travail et son professionnalisme. J'ai bien apprécié les moments passés ensemble durant les expériences de diffraction et de diffusion de neutrons et durant les missions en France et à l'étranger. Je te remercie pour ton soutien et tes conseils surtout durant les moments difficiles. Denis toi aussi tu es un frère et j'espère que tu viendras un jour me voir aussi au Sénégal.

Je remercie également Aziz Gouffi, mon « cousin ». Merci pour les échanges, les discussions et les conseils. Aziz, je t'admire de par ton envie de toujours mieux faire, de produire et d'aller de l'avant avec un grand professionnalisme.

Dans la « nano-team », il n'y avait pas seulement les permanents. Il y'avaient aussi des non-permanents pleins de qualités professionnelles et personnelles. Parmi eux, Rémi Busselez que je tiens personnellement à remercier d'abord d'avoir fait partie de ceux qui m'ont initié aux expériences de diffusion de neutrons. Un vrai scientifique aussi bon en expérimentation qu'en simulation doté d'une grande personnalité. Je te remercie ensuite de t'être déplacé pour venir me soutenir et m'assister le jour de ma soutenance.

Une personne qui m'est chère reste Carole Cerclier « ma prof » qui m'a initié et formé à la synthèse des matrices d'alumines poreuses. Elle est toujours calme mais travailleuse. J'ai beaucoup aimé d'avoir travaillé avec toi dans la salle de chimie comme pendant les expériences aux grands instruments.

Durant ces trois années, j'ai travaillé dans un groupe où il y'avait des doctorants et stagiaires remarquables de par leur qualités scientifiques et personnelles. Je veux nommer entre autres les aînés, Gilbert que j'ai remplacé, Abdel mon « frère » comme on aime s'appeler, merci Abdel pour les discussions et les moments de rigolades pendant les pauses-café et Richard et Minxia merci pour les échanges et les moments passés ensemble durant notre colloque à Dinard. Ensuite les plus jeunes, Ramona une fille très sympathique que j'aime bien, toujours souriante. Sujeet « Pr Dutta » comme je l'appelle toujours, une personne assoiffée de savoir et très aimable qui rigole toujours. Je te remercie pour ton

investissement pendant ton stage de Master 1 qui m'a permis de développer l'ellipsomètre spectroscopique à transmission. Je suis content et fier que tu sois revenu pour faire ta thèse avec l'équipe, cela prouve que tu as aimé notre collaboration au paravent. Je remercie également Mahmoud « Pr Israel » pour les échanges pendant les pauses- café.

Je remercie tous les stagiaires que j'ai croisés durant cette thèse Fabien, Yoann, Thomas et tous les autres pour les discussions et les moments de rigolade pendant les coffee-break et à l'heure du déjeuner.

Je remercie les ingénieures Loïc, Alain Moréac et Jean- Claude pour leur apport technique. Alain merci pour les discussions et pour tout. Tu es une personne bien.

Je tiens sincèrement à remercier Bertrand Toudic et Philippe Rabillier pour leurs soutiens et leurs conseils. Philippe je te remercie pour tout ce que tu as fait pour moi. Tu m'as marqué et ça pour toute ma vie.

Je remercie également mon parrain Jérôme Lambert. Je remercie également tous ceux qui m'ont permis d'enseigner durant cette thèse notamment Soraya, Marina, Gabriel et Aziz.

Après avoir remercié « ma famille » IPR, je tiens à remercier ma deuxième, celle avec qui je restais le plus souvent et qui m'ont accompagné et aidé à vivre plus facilement et plus agréablement à Rennes. Je ne voulais pas m'aventurer à citer des noms, juste pour ne pas oublier quelqu'un. Cependant, je ne peux pas ne pas citer quelques uns parmi lesquels : Lama Diallo, merci mon ami tu es un homme juste et bien, Elhadji Guene le « grand frère » qui m'a accueilli à l'IPR et qui en partie grâce à ses conseils, j'ai fait cette thèse et notre grand à tous Makhtar Mbodji, Ablaye et Tapha Lo merci pour tout les gars, « le grand frère » Oumar Dia et sa femme Diala, merci surtout pour les repas durant les fêtes nationales vous avez toujours été accueillant, Mouhamed Seck que j'ai trouvé à l'IPR et qui m'a beaucoup aidé, je remercie « la petite sœur » Coumba Sow qui a toujours été là merci pour ta gentillesse, je remercie très sincèrement mon ami Tapha Diagne et sa femme Aby qui sont toujours disponibles, je remercie mon ami Mamadou Ciss et sa femme Aby. Je remercie mon ami Hady Senghor de Nantes quelqu'un de bien et mon ami Lamine Diouf « le sage ». Je remercie « mes petits frères » Dame Thiam, Oumar Barro, Ibra Breusemine, Oumar Diop Kana, Adama Ba Ass, Pape Ousmane, Ousmane Magassa, les gars vous êtes les « best », je remercie mon amie Wemsiy Diagne « l'américaine », je remercie également mes amis Alioune, Djogui, Palaye, Joe, Fabrice, Daouda Diédjou, Said Gaye, Thierno Diop, Serigne M. Amar et sa femme, Mame Cheikh Lo, Ablaye, Lamine Sambou, Papi Kane, Habib Sène « Ozil », Mamadou Ba, Soda Cissé, Awa Cissé, Binta Ba, Julie Réauté et tous les autres. Je remercie mes amis et promotionnaire du Sénégal qui sont en France actuellement Cheikh Ndiaye Bordeaux, Ousmane M. Hanne Avignon, Bamba Guèye et son ami Moussa à Strasbourg.

Je remercie les amis des associations (CRISEN et ARSER) parmi eux, Samba Dème, Amadou Ba, Mamadou Barry, Sette Diama, Daouda Sall, Bamba Sène, Abdoulaye Ba, le tonton Pape Sy et sa femme, le ton Arouna Sène. Je remercie aussi l'association Afrique-entre-aide qui était présente à ma soutenance par la personne de Gisèle et Valérie.

Je remercie mes proches parmi lesquels, mon oncle Ndiaye Kébé, mon oncle Elhadji Ka et sa famille à Dakar, mon oncle Gor Ka et sa famille, Madame Mari Cissé, tonton Abdou Ndao Mr le maire, Monsieur Diarra « Pa Diarra », Bintou Fofona merci pour tout.

Je remercie ma famille, mon père, ma mère, mes sœurs, mes frères, mes tantes, mes oncles, mes neveux et nièces. Je tiens personnellement à citer certains parmi eux, à travers Cheikh je remercie tous mes frères et à travers Awa qui est plus qu'une sœur pour moi, je remercie ses petites sœurs et mon oncle paternel Babacar Ndao qui joue pleinement le rôle d'un père. Je remercie du fond du cœur mon petit frère Baba Ndao qui est ici avec moi et mes cousins Bassirou Ka à Paris et Abdou Koro Kébé à Rennes, vous êtes les meilleurs.

Je dédie une mention spéciale au projet européen ANR-09-BLAN-0419 dénommé TEMPLDISCO qui m'a permis financièrement de réaliser cette thèse.

Sommaire

Présentation du projet

Les matériaux

I) Les matrices nanoporeuses de confinement.....	23
I.1) Les matrices poreuses à structure spatiale désordonnée.....	23
I.1.1) Les Aérogels.....	23
I.1.2) Le Vycor	24
I.1.3) les Aérosils.....	25
I.2) Les matrices poreuses à structure spatiale ordonnée	25
I.2.1) Membranes à trace	26
I.2.2) Les silices poreuses mésostructurées MCM-41	26
I.2.3) Matériaux macroscopiquement orientés.....	26
I.2.3.1) Le silicium poreux Sip	27
I.2.3.2) Les Oxydes d'Aluminium Anodiques poreux (AAO)	29
I.2.3.2.1) Protocole de synthèse alumines.	30
I.2.3.2.1.1) Préparation de la surface d'aluminium	30
I.2.3.2.1.2) L'anodisation	31
I.2.3.2.1.3) Première anodisation.....	31
I.2.3.2.1.4) Dissolution de la couche d'alumine.....	32
I.2.3.2.1.5) Deuxième anodisation.....	32
I.2.3.2.2) Traitement post-anodisation.....	33
I.2.3.2.3) Résultats expérimentaux et caractérisation des matrices poreuses	34
I.2.3.2.4) Greffage des AAO	37
I.2.3.2.4.1) Objectif et principe	37
I.2.3.2.4.2) Exemple d'un greffage hydrophile : cas du TEOS	37
I.2.3.2.4.3) Exemple d'un greffage hydrophobe : cas du HMDS.....	37
I.2.3.2.4.4) Mise en évidence du greffage	38
I.2.3.2.5) Traitement d'image et caractérisation des pores.....	38

I.2.3.2.5.1) Porosité et taille des pores.....	39
II) Les Cristaux Liquides.....	41
II.1) Historique	41
II.2) Les cristaux liquides thermotropes.....	42
II.2.1) Les cristaux liquides calamitiques	42
II.2.2) Les cristaux liquides discotiques colonnaires (CLDCs)	43
II.2.2.1) Exemples des Triphénylènes et des dérivés Pyrènes.....	43
II.2.2.2) Ordre colonnaire orientationnel et transition colonnaire/ isotrope.....	44
III) Protocole de remplissage des pores	45
III.1) Remplissage total.....	45
III.2) Remplissage partiel.....	46
I) Calorimétrie différentielle à balayage (Differential scanning calorimetry, DSC)	48
I.1) Dispositif expérimental et mesures	48
II) Structure et dynamique moléculaire	49
II.1) Diffusion de neutrons.....	49
II.1.1) Principe de la diffusion des neutrons.....	50
II.1.2) Diffusion dans la matière	51
II.1.2.1) Diffusion cohérente et diffusion incohérente	52
II.1.2.2) Fonction de diffusion intermédiaire, facteur de structure et.....	54
Fonction de corrélation.....	54
II.1.2.3) Facteur de structure et fonction de diffusion dynamique	55
II.1.3) Dispositifs expérimentaux : diffractomètres et spectromètres	56
II.1.3.1) Diffractométrie par diffusion aux petits angles	57
II.1.3.2) Spectromètres pour l'étude de la dynamique moléculaire.....	57
II.1.3.2.1) Spectromètre à rétrodiffusion (backscattering, BS) : IN16	58
II.1.3.2.2) Spectromètre à temps de vol (time of flight, TOF): IN5B	59
II.2) La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	63
II.2.1) Introduction.....	63
II.2.2) Le magnétisme nucléaire	64
II.2.3) Effet Zeeman et spectroscopie RMN	64

II.2.4) Principe de la RMN	65
II.2.5) Interactions magnétiques locales et informations RMN	68
I) Propriétés thermodynamiques et transitions de phases des CLDC	72
I.1) Etude calorimétrique des CLDCs par DSC.....	72
I.1.1) Etudes des CLDCs bulk.....	72
I.1.2) Effet du confinement.....	75
II) Ordre orientationnel par RMN du solide	77
II.1) Ordre orientationnel des CLDCs par RMN du solide du ^{13}C	77
II.1.1) Principe de la mesure	78
II.1.2) Résultats	80
II.1.2.1) Le HPT bulk et confiné	80
II.1.2.2) Py4CEH bulk.....	86
III) Structure et diagramme de phase des CLDCs étudiés par DNPA	88
III.1) Dispositifs expérimentaux.....	88
III.1.1) Les matériaux	88
III.1.2) Utilisation de la DNPA et de la diffraction des rayons- X.....	88
III.1.2.1) La DNPA.....	88
III.1.2.2) La diffraction des rayons- X.....	89
III.1.3) Résultats et discussion	89
III.1.3.1) Textures du HPT et du Py4CEH bulk	89
III.1.3.2) Effet de la matrice de confinement sur les textures des CLDCs.....	92
III.1.3.3) Transitions de phase des CLDCs sous confinement	97
I) Dynamique moléculaire des CLDs vue par QENS	106
I.2.1) Détails des échantillons et préparation des données.....	107
I.2.2) Expériences de Backscattering (BS)	107
I.3.1) Déplacement quadratique moyen effectif (MSD)	108
I.3.2) Phase isotrope bulk.....	109
I.3.3) Phase colonnaire bulk.....	114
I.4) Dynamique du Py4CEH confiné dans les nanopores.....	117

I.5) Discussion et Conclusion	122
Conclusion et perspectives	126

Présentation du projet

L'objectif de cette thèse est de mener une étude fondamentale et expérimentale des propriétés physiques des cristaux liquides discotiques colonnaires (CLDCs) confinés dans des matrices poreuses templates hautement ordonnées à l'échelle nanométrique. Ces systèmes génériques s'avèrent directement pertinents pour des applications à court terme dans les domaines de l'électronique moléculaire. Cependant, leurs propriétés structurales et dynamiques restent aujourd'hui mal connues et morcelées, alors que leur maîtrise est un préalable essentiel à la mise en œuvre de ces technologies dites « template ». Ma thèse s'inscrit dans un projet européen ANR-09-BLAN-0419 dénommé TEMPLDISCO qui regroupe un consortium d'équipes de recherche françaises (IPR Rennes, CRPP Bordeaux, ILL Grenoble et LLB Saclay) et allemandes (PMS, Saarbrücken // Hamburg University of Technology et BAM Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin) avec une reconnaissance internationale dans des domaines de la physico-chimie des liquides, des systèmes vitrifiables, de la matière molle et du confinement. Cette association de chercheurs de différents domaines a permis de constituer un environnement de compétences scientifiques très favorable au déroulement de ma thèse, qui s'est insérée dans le projet global sur les aspects de synthèse des matrices poreuses templates et la caractérisation structurale et dynamique des cristaux liquides discotiques nanoconfinés.

Aujourd'hui, les dispositifs électroniques et optoélectroniques organiques à base de cristaux liquides discotiques sont considérés comme une alternative aux semiconducteurs classiques de par leur versatilité, leur compatibilité avec des substrats flexibles, leur faible coût, leur facilité de réalisation et la possibilité de les produire à grande échelle. Ainsi, l'électronique organique à base de CLDCs pourrait être à l'origine de dispositifs efficaces à faible coût, portables et jetables tels que les diodes accordables électroluminescentes organiques (OLED), des transistors à effet de champ en couches minces (OFET) ou des cellules photovoltaïques (OPV)^{1,2,3,4}. Son marché atteindra environ 30 milliards de dollars en 2015 (IDTechEX 2006³). Les compagnies européennes sont actuellement très bien positionnées sur le marché mondial de la production des PV [source: PV News, Mars 2008] le secteur étant soutenu par d'importants investissements publics et privés^{3,5,6}. En particulier, l'Allemagne arrive juste derrière le Japon pour la production de panneaux solaires à base de silicium.

L'efficacité de conversion photovoltaïque ou les dimensions d'intégration typiques de la plupart des composants à base organique ou hybrides restent encore limitées comparées à ceux issus de l'industrie du silicium. Néanmoins, les performances des dispositifs organiques ont été considérablement améliorées durant cette décennie grâce principalement à une recherche fondamentale en forte croissance sur la chimie des polymères photoconducteurs (c.f. Figure I.1a)).

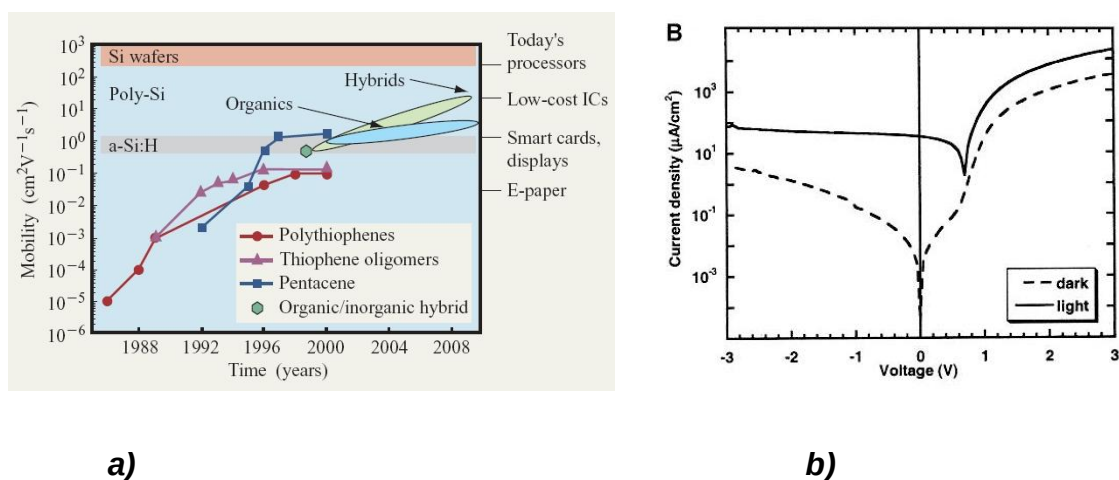


Figure I.1 : *a) Evolution de la performance des polymères photoconducteurs¹; b) performance des photodiode à base de CLDC⁶.*

De nouveaux dispositifs à fort impact économique sont attendus à partir de matériaux hybrides tels que les cellules Grätzel⁷. Aujourd'hui, les espèces moléculaires auto-organisées à forte conjugaison π sont à l'origine de l'émergence de nouvelles structures de films minces hybrides organiques/inorganiques grâce à un effort considérable de recherche durant ces dernières années. Les propriétés photoconductrices de ces structures peuvent être améliorées en les couplant à des matrices poreuses très ordonnées⁸.

Depuis leur découverte en 1977 par Chandrasekhar⁹, les cristaux liquides discotiques colonnaires (CLDCs) constituent parmi ces systèmes organiques un des champs de recherche particulièrement attrayant. Durant ces dix dernières années, les CLDCs ont suscité de plus en plus d'intérêt de la part de nombreux groupes de recherche^{10,11,12}. Ces cristaux liquides sont susceptibles de s'auto-organiser et de former un réseau de structure colonnaire ordonnée grâce à la forme plane de leurs molécules (c.f. figure I.2).

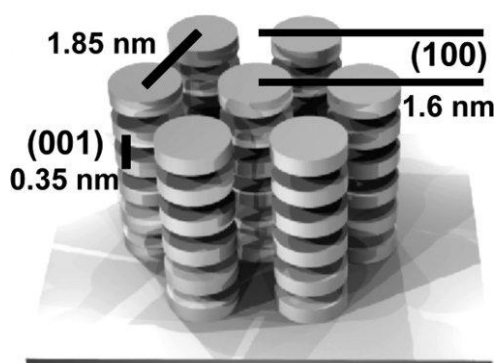


Figure I.2 : *Vue schématique de l'organisation moléculaire d'un cristal liquide discotique dans sa phase colonnaire¹³.*

Les molécules des CLDCs sont souvent composées de noyaux polyaromatiques rigides entourées de chaînes aliphatiques flexibles fonctionnalisables. La superposition des molécules dans une phase colonnaire favorise un recouvrement

des orbitales électroniques π des molécules voisines. Cette architecture confère à l'ensemble des propriétés électroniques remarquables, les porteurs de charge pouvant migrer sur de grandes distances avec une grande mobilité. Ces CLDCs se sont révélés dépasser la performance de nombreux polymères photoconducteurs surtout en termes de transport des porteurs de charges ou des réponses des excitons à courte durée de vie¹⁴. Cependant, l'utilisation des CLDCs dans des dispositifs à semiconducteurs organiques nécessite une bonne maîtrise des paramètres influant sur les mécanismes d'alignement méso ou macroscopiques dans les phases colonnaires^{8,15} sur de grands monodomaines, et de préférence à température ambiante. Une méthode très prometteuse visant à optimiser les longueurs de diffusion des porteurs de charge a été récemment proposée, basée sur la formation de nanofils orientés de CLDCs par auto-assemblage dans des matrices dites « templates » (de moulage) (cf. figure I.3)^{16,17,18}.

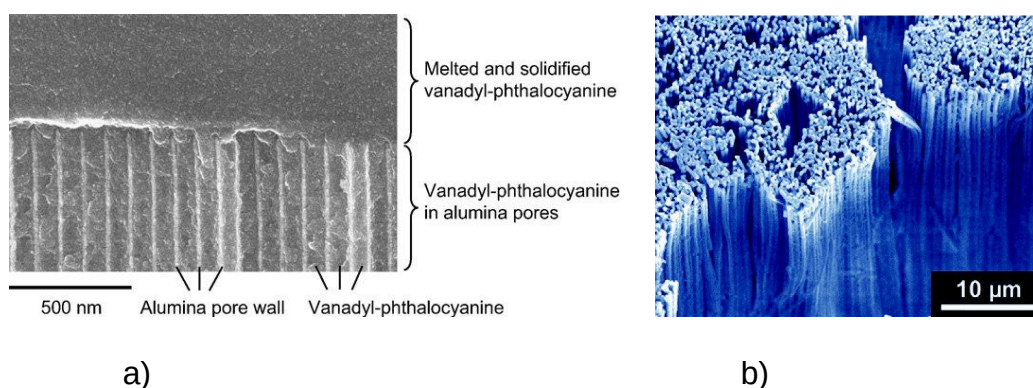


Figure I.3 : Synthèse de nanofils de CLDCs par la méthode template: a) CLDC intégré dans une alumine poreuse (AAO) templates¹⁹; b) nanofils CLDCs obtenus après dissolution chimique de la matrice d'alumine¹³.

Toutefois à ce jour, les propriétés physiques (structure et dynamique) de ces auto-organisations sont mal connues, et restent un véritable verrou scientifique.

Le but de cette thèse vise ainsi à mener une étude systématique des propriétés fondamentales des CLDCs confinés dans des matrices poreuses solides templates constituées de pores macroscopiquement orientés à l'échelle nanométrique.

Pour explorer les propriétés structurales des CLDCs confinés sur une large échelle spatiale (allant de l'agencement moléculaire aux textures d'alignement macroscopique) et dynamique (allant des mouvements moléculaires locaux des chaînes latérales aux paramètres d'ordre des fluctuations collectives), nous avons choisi de nous concentrer sur un ensemble de techniques expérimentales complémentaires, essentiellement de diffraction et diffusion, laissant une grande part à la diffusion de neutrons, les résultats acquis au cours de ce travail étant régulièrement remis en perspective au sein du projet plus global Tempdisco.

Les diagrammes de phase des CLDCs en volume (« bulk ») ont été explorés par plusieurs techniques (calorimétrie, microscopie optique polarisée)²⁰ et leur structure dans les différentes phases a été caractérisée par diffraction de rayons X, le plus souvent. Kim et al., ont montré la formation de monodomaines étendus au delà de l'échelle du mm en observant l'influence de l'interaction de surface et de l'action d'un champ externe²¹. Dans la droite ligne des travaux pionniers

d'Adam. et al.¹¹, qui a démontré la potentialité des phases colonnaires ordonnées de promouvoir une forte mobilité de porteurs de charges dans un système organique, la majeure partie des efforts a été portée sur le design chimique et la fonctionnalisation de molécules discotiques nouvelles, dans une stratégie visant à moduler la fonction finale du matériau par un contrôle fin des champs d'interaction dans un premier temps, et de la structure locale dans un second temps. Les progrès les plus récents concernent les efforts de synthèse d'une variété de dérivés aromatiques (triphénylènes, pyrène, coronène, phtalocyanines et analogues d'HBC), permettant une gradation des propriétés électroniques donneur/accepteur en fonction du greffage choisi comme chaînes latérales¹⁴.

La recherche sur les aspects d'intégration, de processing et d'optimisation des propriétés électroniques d'un dispositif sont à l'heure actuelle encore bien moins avancées. Dans le cadre du présent travail, nous nous sommes concentrés sur l'étude des propriétés de systèmes prometteurs particuliers : les nanofils discotiques obtenus par voies de synthèse template. Cette méthode d'élaboration consiste à imprégner des membranes solides nanoporeuses à structure de pores unidirectionnelle contrôlée par des matériaux discotiques. Ces méthodes ont plus largement démontré leur efficacité pour la synthèse de nanofils variés, de systèmes polymères aux assemblages métalliques autoassemblés. La possibilité de façonner des nanofils colonnaires discotiques dans des membranes d'alumine anodique (AAO) poreuse a récemment été rapportée, et a ouvert la voie à de nombreuses pistes de recherche fondamentale et appliquée^{13,19}. Cependant, ces études pionnières ont suggéré que l'ordre à grande distance que l'on pouvait trouver dans les CLDCs en volume est facilement perdu dans les nanofils discotiques. Une des raisons à cela est à chercher dans les nombreux effets physiques que le confinement à l'échelle nanométrique impose sur la phase fluide.

En effet, il est important de noter que plusieurs propriétés physicochimiques de la matière condensée telles que les liaisons hydrogènes dans les liquides, la physique des polymères, les transitions de phases, les phénomènes critiques, et les transitions vitreuses ont été reconsidérées dans les systèmes confinés^{1,22,23,24,25,26,27,28,29,30,31,32,33}. Par exemple dans les nanophases, les propriétés statiques et dynamiques sont dominées par les effets de taille finie et d'interface dans des pores de quelques dizaines de nanomètres de tailles de diamètres. Dans notre approche, nous comptons apporter une étude approfondie sur les effets de confinement sur l'ordre supramoléculaire, les transitions et les diagrammes de phases et la dynamique moléculaire des CLDCs.

Pour intégrer ces aspects dans notre travail de recherche, nous nous sommes basés sur la forte culture de notre équipe et de ses collaborateurs sur le nanoconfinement des cristaux liquides calamitiques (sous forme de bâtonnets)^{22,34,35,36,37,38} pour étudier les CLDCs confinés dans des nanocanaux. Il a ainsi été montré que la plupart des propriétés fondamentales des phases sont profondément affectées par le confinement et que de nouvelles caractéristiques différentes de celles observées sur le bulk sont observées. D'une part, les diagrammes de phases et la nature des transitions de phases sont fortement affectés par le confinement. Les transitions des phases des cristaux liquides calamitiques bulk sont supprimées et de nouvelles structures sont observées. La figure I.4 illustre ces observations dans le cas d'un composé présentant en volume une phase smectique, dont le domaine de stabilité se décale vers les basses températures, s'étend et devient à courte portée lorsqu'elle est confinée dans du silicium poreux³⁷.

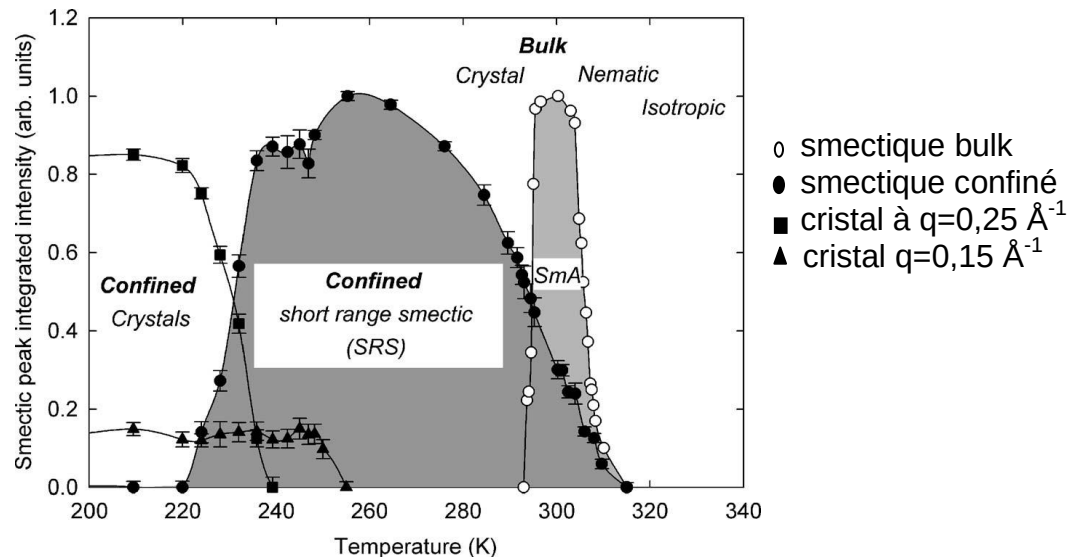


Figure I.4 : Le comportement de la phase du 8CB bulk et confiné dans du silicium poreux, révélée par la variation de température de l'intensité intégrée de certains pics de Bragg caractéristiques sélectionnées des différentes phases. Le pic Bragg du smectique bulk (cercles ouverts) et 8CB confiné (cercles pleins) est situé à $0,2 \text{ \AA}^{-1}$. Les pics de Bragg cristallins correspondant à deux phases différentes apparaissent successivement pour les valeurs de q $0,25$ et $0,15 \text{ \AA}^{-1}$ (Carrés et des triangles, respectivement)³⁷. Les lignes noires servent de guides pour l'œil.

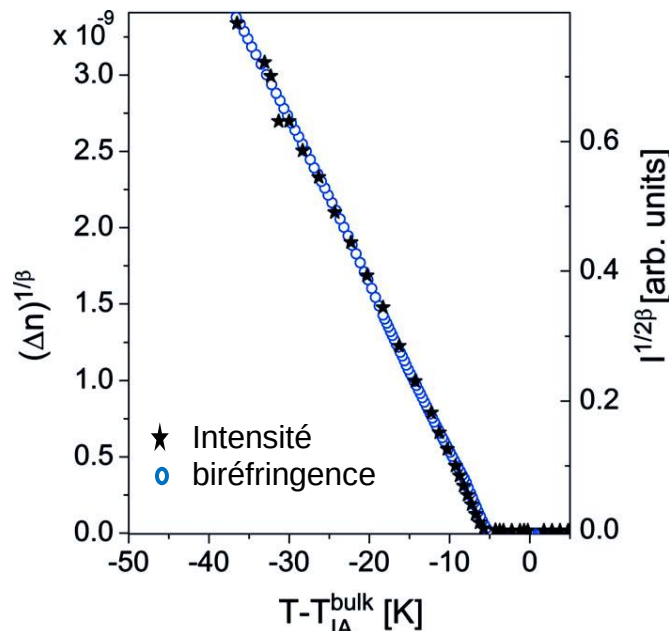


Figure I. 5: L'intensité intégrée de la raie smectique du 12CB élevée à la puissance $1/(2\beta)$ (courbe noire) et la biréfringence élevée à la puissance $1/\beta$ (courbe bleue) avec $\beta = 0,17$ ³⁹. Les courbes sont normalisées par rapport à la température de la transition isotrope-smectique A (T_{I-A}^{bulk}) bulk.

Ces changements de comportement des calamitiques sous l'effet de la température sont contrôlés par les interactions de surface et les effets de désordre gelés, et affectent aussi bien les paramètres d'ordre translationnels qu'orientationnels, les transitions de phases du bulk pouvant être remplacées par des comportements semi-critiques typiques de classes d'universalité des modèles de champs aléatoires (figure I.5).

Comparés aux cristaux liquides nématiques, les paramètres physiques qui gouvernent l'ancrage des CLDCs dans des matrices poreuses solides restent jusqu'à présent mal connus. Comme les calamitiques, les CLDCs exhibent des phases mésomorphes avec en même temps un ordre orientationnel et translationnel longue portée. Ce sont des matériaux souples, et donc très sensible au confinement spatial. L'interaction entre le CLDC et la matrice poreuse peut ainsi effectivement agir comme un champ externe anisotrope se couplant aux différents paramètres d'ordre.

Pour les CLDCs, nous nous attendons donc à observer des effets de confinement similaires à ceux connus sur les calamitiques, par exemple sur le caractère des transitions de phase, les mécanismes de croissance des longueurs de corrélation statique (sous l'effet de la température) et la formation d'éventuels nouveaux états thermodynamiques intermédiaires (métastables ou cinétiquement piégés).

Le contrôle de l'alignement des CLDCs et de leur interaction interfaciale dans les matrices poreuses nécessitent une étude systématique de différentes combinaisons (CLDCs/ matrice poreuse), et du traitement physique et chimique de la surface (en variant l'hydrophobie ou le greffage de surface). La topologie des pores (caractère fortement unidirectionnel) et l'interaction de surface joueront un rôle capital dans le contrôle de l'ordre supramoléculaire des CLDCs dans les pores surtout dans leur phase colonnaire.

Il est connu que les CLDCs sont spontanément orientés de manière planaire dans les films minces ouverts^{18,40,41}. Dans l'orientation planaire, la tension de surface air/ cristal liquide domine la tension de surface cristal liquide/ substrat. D'où l'ancrage planaire (edge-on) qui est favorisé par rapport à l'ancrage homéotrope. Ceci est incompatible avec la croissance 1D de colonnes le long de l'axe principal d'un canal cylindrique, à moins que cette frustration puisse être réduite par une déformation élastique ou un défaut topologique. L'étude fine des textures confinées dans des pores cylindriques a donc retenu en premier lieu toute notre attention.

D'autre part, la dynamique des cristaux liquides est elle aussi fortement affectée par le confinement. A ce titre, l'énorme ratio surface/ volume joue un rôle dominant car il provoque des hétérogénéités pilotées par les populations interfaciales. Ceci est à l'origine de certains comportements typiques des liquides vitrifiables, comme l'apparition de réponses relaxationnelles s'écartant fortement des modes de Debye, ainsi que des dépendances en température super-Arrheniennes du temps de relaxation moyen. Il a été montré que le confinement peut entraîner un ralentissement global de la dynamique moléculaire des systèmes confiné. A titre d'exemple, la figure I.6 affiche les fonctions intermédiaires de diffusion incohérentes du 8CB bulk et confiné dans du Sip représentées à la même température et pour 3 différents Q. La fonction de diffusion intermédiaire incohérente est la transformée de Fourier en fonction de la distance de la fonction d'autocorrélation. Cette dernière est la fonction qui permet de décrire l'ensemble

des processus stochastiques donnés par la position du diffuseur, permettant ainsi de décrire de la dynamique moléculaire.

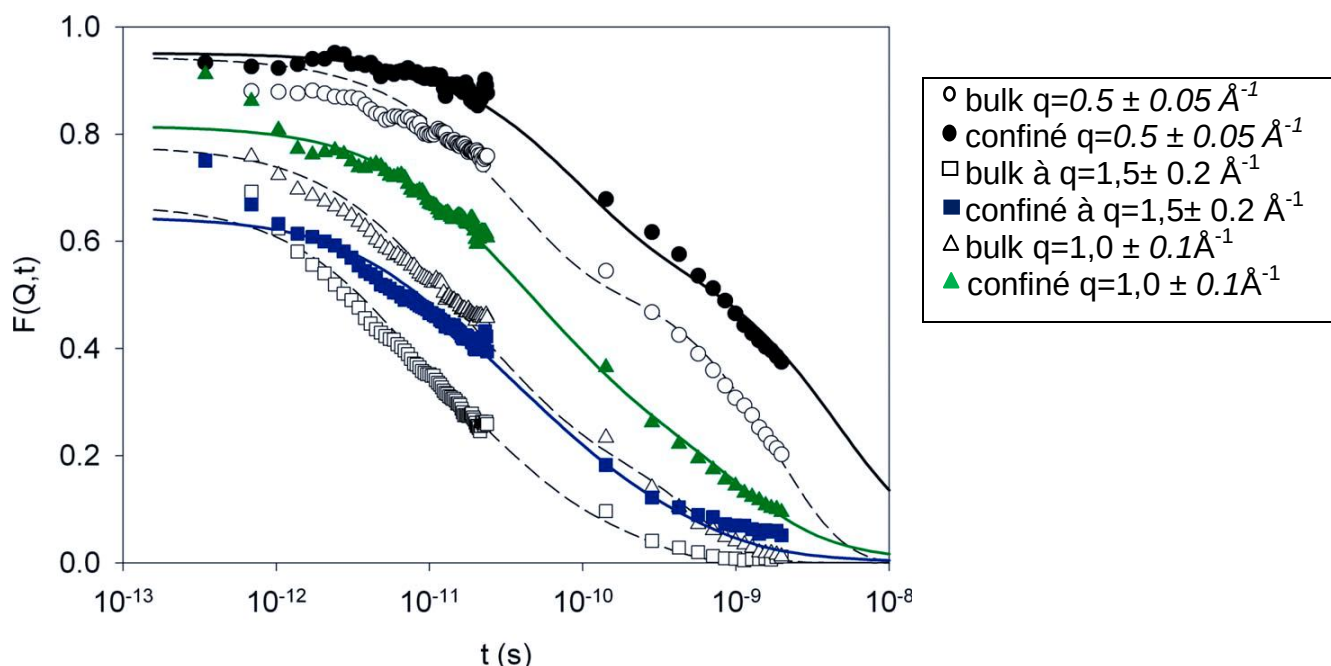


Figure 1.6 : (Couleur en ligne) fonctions de diffusion intermédiaires incohérentes du 8CB bulk (symboles ouverts) et 8CB confiné dans le silicium poreux (symboles pleins) à 296 K et mesurée à $Q = 0,50 \pm 0,05$ (cercles), $1,0 \pm 0,1$ (triangles), et $1,5 \pm 0,2 \text{ \AA}^{-1}$ (carrés). Les lignes continues et pointillées sont les meilleurs ajustements obtenus par le fit³⁴.

Les fonctions intermédiaires de diffusion incohérente ne montrent pas de changement important de la nature des modes relaxationnels en jeu, mais démontrent l'existence d'un ralentissement global des mouvements moléculaires du 8CB dans tous les systèmes (bulk et confinés).

Plusieurs auteurs ont souligné l'importance des modes de relaxation de dynamiques moléculaires sur la mobilité des porteurs de charges dans les colonnes des CLDCs^{42,43,44}. Cependant, aucune étude des effets du confinement sur ces paramètres dynamiques n'a été rapportée sur les CLDCs à ce jour. Pour ces raisons, nous avons décidé de porter un soin particulier à traiter la caractérisation de la dynamique moléculaire des CLDCs dans les systèmes confinés que nous avons étudiés.

Notre étude sur les CLDCs bulk s'est portée d'abord sur les cristaux commerciaux (dérivés triphenylènes) commercialisés par Synthron dont les caractéristiques en volumes sont bien connues et détaillées dans la littérature. Ensuite le dérivé pyrène Py₄CEH synthétisé par nos collaborateurs du CRPP de Bordeaux qui n'est pas très connu.

Pour étudier les effets de confinement, nous avons synthétisé et caractérisé des oxydes anodiques d'aluminium (AAO) et du silicium poreux (Sip) par voie électrochimique. Différentes tailles de pores ont été spécialement synthétisées pour sonder l'orientation colonnaire dans les templates solides. Les matrices ont été caractérisées par Microscopie à force atomique (AFM), microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie à transmission (TEM).

Les diagrammes et les transitions de phases des CLDCs ont été étudiés par la calorimétrie en utilisant la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

La structure des cristaux liquides dépend de l'arrangement supramoléculaire à l'échelle nanométrique. Ainsi elle a été étudiée en combinant le microscope optique polarisé (POM), la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) du carbone ^{13}C , des mesures de biréfringence et la diffraction de neutrons et / ou de rayon X. La RMN permet de déterminer l'alignement des cristaux liquides dans les colonnes en déterminant le paramètre d'ordre d'orientation, alors que la diffraction de neutrons (diffraction de neutrons aux petits angles PAXY, Laboratoire Léon Brillouin, Saclay) ou de rayons X nous informe sur le type d'ancrage (homéotrope ou planaire) aux interfaces CLDCs/ matrices poreuses et la distribution (radiale ou planaire) des colonnes.

La dynamique moléculaire des CLDCs a été sondée par la diffusion quasiélastique de neutrons (QENS) sur une large gamme de température dans toutes les phases des cristaux liquides. Deux techniques complémentaires de QENS ont été utilisées pour couvrir une large fenêtre d'énergie pour étudier toutes les dynamiques. Le spectromètre de rétrodiffusion IN16 et le spectromètre de temps de vol (TOF) IN5B de l'Institut Laue Langevin (ILL) de Grenoble ont été utilisés pour couvrir toutes les dynamiques moléculaires de ces échantillons.

Ce rapport comporte quatre principaux chapitres:

Le premier présente les matériaux utilisés durant cette thèse pour l'étude des propriétés physiques des systèmes confinés. Ce chapitre est organisé en trois grandes parties : les matrices poreuses de confinement, les cristaux liquides et les protocoles de remplissage des pores. Les protocoles de synthèse et les caractérisations des matériaux macroscopiquement orientés des alumines poreuses (AAO) et le silicium poreux (Sip) sont présentés en détail. Les cristaux liquides sont présentés de manière générale avec les deux principaux mésogènes (le Hexakis [pentyloxy] triphenylene, HPT et le Pyrene-1, 3, 6,8-tetracarboxylic tétra 2-ethylhexylester Py_4CEH) utilisés pendant mes travaux de thèse. Le HPT est commercialisé par Synthon et le Py_4CEH est synthétisé par nos collaborateurs du CRRP. Les deux techniques de remplissage utilisées pour le confinement des CLDC sont décrites également en détail dans la dernière partie.

Le deuxième chapitre présente l'ensemble des techniques complémentaires pour l'étude des propriétés physiques des CLDCs confinés dans les canaux nanométriques.

Le troisième chapitre concerne l'étude des phases et de la structure des CLDCs en volume et en confiné dans les matrices poreuses solides. Le chapitre est structuré en trois grandes parties. La première partie étudie les propriétés thermodynamiques et les transitions de phases des CLDCs des deux types de mésogènes (HPT et Py_4CEH). Cette étude permet d'abord de cerner les points de transition et de déterminer les zones de stabilités thermiques des CLDCs. Puis elle permet d'observer les éventuels changements de comportement induits par des effets de confinement (dépression des températures de transitions des phases, ouverture d'hystérésis, élargissement des zones de stabilité thermiques, type de transition : vitreuses, premier ou second ordre, ...). La deuxième partie étudie l'ordre orientationnel des CLDCs par la RMN du solide. Cette technique permet d'étudier l'organisation supramoléculaire des CLDCs dans les colonnes. Enfin, la troisième partie du chapitre est consacrée à l'étude de la structure et du comportement thermique des CLDC par la diffraction de neutrons aux petits angles (DNPA). Cette technique permet d'accéder aux textures des phases

colonnaires et à la nature de ces transitions de phase aussi bien en bulk qu'en géométries confinées.

Le quatrième chapitre traite de la dynamique moléculaire des CLDCs déterminée par diffusion quasiélastique de neutrons (QENS) sur le mésogène Py₄CEH en combinant techniques de backscattering (BS) et de temps de vol (TOF). Une étude détaillée de la mobilité moléculaire est présentée sur le Py₄CEH bulk et confiné dans les différentes phases des CLDCs.

Le dernier chapitre est consacré à la conclusion générale sur les résultats obtenus et les perspectives de la thèse.

Les Matériaux

Depuis une trentaine d'années, les matériaux nanoporeux ont attiré une attention très particulière de la communauté scientifique, au regard des propriétés allant bien au-delà de leur seules applications potentielles dans les domaines de la chimie de synthèse ou de la catalyse. En effet, l'émergence de nouveaux matériaux de topologie et de taille de pores contrôlée, voire présentant des ordres à grande distance ont ouvert la voie d'une part à de nouvelles méthodes de synthèse des matériaux (méthodes dites « template »), mais également à des études fondamentales des propriétés physico-chimiques de phases fluides confinées plus ou moins complexes.

L'objet de ce chapitre est en premier lieu de présenter succinctement une vue d'ensemble de ces nanomatériaux poreux à structure contrôlée. Un développement plus particulièrement détaillé des méthodes de synthèse et des caractérisations physiques des membranes poreuses à structure ordonnée sera proposé, au vu de leur importance particulière au sein de ce travail de thèse.

I) Les matrices nanoporeuses de confinement

L'objectif de la thèse consiste à contrôler les paramètres pouvant influencer sur l'alignement macroscopique des cristaux liquides discotiques colonnaires (CLDCs). Les CLDCs ont la possibilité de s'auto-assembler dans un réseau ordonné de colonnes dans leurs phases bulk. Cependant cet alignement n'est pas toujours parfait et nécessite de nouvelles méthodes de contrôle de cette auto-organisation pour des fins de recherche et des applications industrielles. Ainsi une des méthodes consiste à confiner les CLDCs dans des matrices poreuses. D'où l'intérêt de bien choisir les meilleures matrices de confinement pour orienter macroscopiquement ces CLDCs.

I.1) Les matrices poreuses à structure spatiale désordonnée

La taille des pores est une des premières propriétés essentielles des matériaux mésoporeux que l'on a cherché à contrôler, tant pour des finalités de recherches fondamentales (nanoconfinement) que d'applications ciblées (catalyse hétérogène ciblée, industrie pétrolière...). Beaucoup de ces matériaux ont été basés sur des verres de silice tels que les Aérogels et Aérosils, CPG ou Vycor⁴⁵. Bien que de porosité calibrée, la plupart de ces matériaux ont une structure de pores désordonnée, voire isotrope. Nous en présentons ici quelques exemples.

I.1.1) Les Aérogels

Les Aérogels sont obtenus après une polymérisation du tétraéthoxysilane dans une solution de méthanol. Cette réaction entraîne une condensation de particules de silice de diamètre 3 nm et 5 nm^{46,47,48} en clusters, qui vont réticuler de manière quasi fractale. Les vides de ce réseau de silice s'apparentent à des pores interconnectés de taille très fortement dispersée typiquement entre 10nm et 70nm de diamètre^{48, 49}. La porosité des aérogels de silice est très grande, pouvant atteindre plus de 95%. La Figure II.1 présente une image d'un aérogel en microscopie électronique à transmission. Malgré une grande porosité et une taille de pore variée, les aérogels sont inadaptés à l'étude des nanofibres de cristaux liquides discotiques à cause de l'interconnectivité et la distribution isotrope des pores.

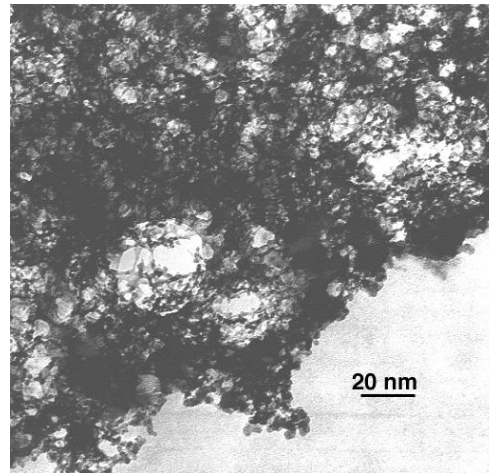


Figure II. 1 : Micrographie d'une matrice d'aérogel d'après^{46,47, 48}.

I.1.2) Le Vycor

Une décomposition spinodale d'un mélange initial de SiO_2 , B_2O_3 et Na_2O conduit à la formation de verres de silice à porosité contrôlée. Le mécanisme modal de séparation des deux phases SiO_2 et B_2O_3 du mélange mène à des structures spatiales fortement corrélées, avec une taille caractéristique dominante. Des bains successifs d'acide permettent d'éliminer la phase riche en bore et d'aboutir à une phase composée de 96% de SiO_2 . On obtient ainsi un réseau interconnecté de pores de diamètres très peu dispersés 4 nm à 6 nm (Figure II.2). Ces types de matrices seraient idéaux pour l'étude combinée (surtout dans des conditions drastiques de confinement) des effets de taille finie (diamètre de pore petit) et de rugosité de surface (état des surfaces des pores). Cependant, l'interconnecté des pores et leur distribution isotrope s'opposent à une réalisation de nanofils de cristaux liquides discotiques.

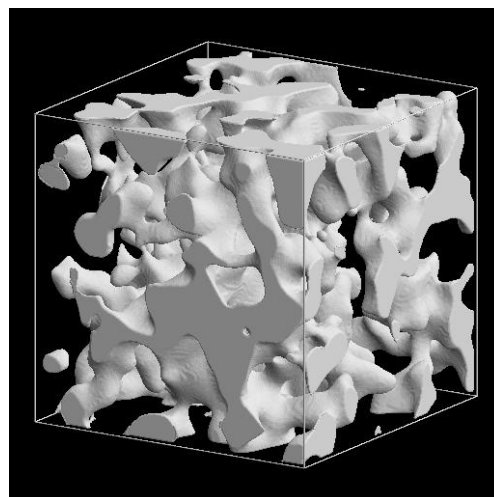


Figure II. 2: Représentation numérique 3D d'un modèle de Vycor composé de 28% de porosité en gris d'après Pellenq et al.⁵⁰

I.1.3) les Aérosils

Une association de particules de silice de diamètre 7nm forme dans un solvant un gel fractal. Ce dernier, grâce au caractère hydrophile de la surface des particules de silice, donne un réseau flexible de pores de diamètre modulable qui est dû aux liaisons hydrogènes. La structure poreuse est fortement distribuée, et la taille des pores dépend de la concentration du gel en silice. Ce réseau a la capacité de se réorganiser. Il est possible en particulier de rendre un tel gel anisotrope à l'aide d'une action extérieure.

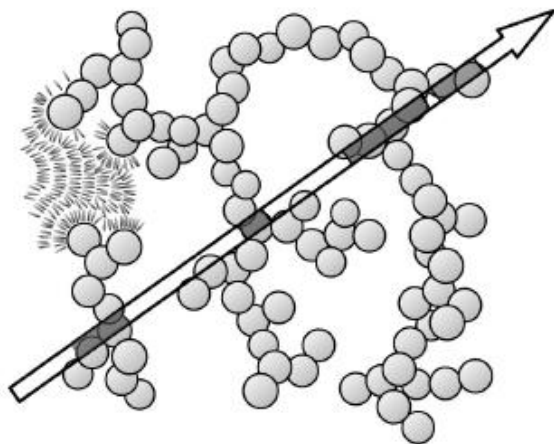


Figure II. 3 : Exemple d'un gel d'aérosils isotrope dans un cristal liquide⁵¹.

La plupart de ces matériaux ont été largement employés pour étudier les propriétés de mise en ordre de cristaux liquides calamitiques qui sont confinés à l'échelle nanométrique. En particulier, les phénomènes de désordre gelé impactant les transitions de phase mésogènes sont apparus comme une des caractéristiques universelles du comportement des cristaux liquides dans ces matériaux.

L'extension de ce type de travaux à l'étude des transitions de phase de cristaux liquides discotiques colonnaires sous désordre gelé nous est cependant apparue prématurée, au vu de la connaissance relativement réduite des propriétés structurales et dynamiques de ces systèmes à l'échelle nanométrique.

Nous avons donc concentré notre attention sur des matériaux à porosité contrôlée, mais présentant en plus une structure de pores macroscopiquement orientée, afin de faciliter l'approche expérimentale.

I.2) Les matrices poreuses à structure spatiale ordonnée

Ces matrices poreuses à porosité contrôlée nous permettront de confiner les cristaux liquides et de suivre leur alignement dans les pores. Les matrices avec des tailles de pores modulables nous serviront d'une part à orienter macroscopiquement les CLDCs. D'autre part, les effets de confinement (taille finie, type d'ancrage, interaction de surface, ...) pourraient être étudiés. Une étude des effets de confinement permettrait de déterminer les paramètres qui gouvernent le type d'ancrage des CLDCs aux interfaces et d'agir sur eux pour les modifier. Les propriétés des CLDCs confinés dans ces types de matrices sont plus simples à étudier avec nos techniques expérimentales (DNPA, QENS,...).

I.2.1) Membranes à trace

Pour former ces types de matériaux, il faut irradier le film de polymère avec des ions lourds très énergétiques (Krypton, Xénon, ...). Un premier bombardement, sous l'effet de ces ions accélérés laisse des traces latentes sur le film (tracking) par création de radicaux libres. Ces traces sont disposées de manière aléatoire sur la surface. Afin d'ouvrir les pores à partir de ces traces, une deuxième phase d'irradiation à l'UV est nécessaire pour homogénéiser la présence de centres réactifs le long des traces. La révélation chimique de ces traces latentes se fera sous l'effet d'attaque d'une solution de soude fortement concentrée (etching)⁵⁵. Cette méthode donne une distribution parfaitement monodisperse de pores, mais peu nombreux (très faible porosité) et de répartition totalement aléatoire.

I.2.2) Les silices poreuses mésostructurées MCM-41

Le produit MCM-41 (Mobil Catalyst Material- 41) fait parti de la famille des matériaux à porosité anisotrope. Constitué de silice, il a la particularité d'être formé d'un réseau hexagonal de type nid d'abeille de pores cylindriques identiques non-interconnectés.

Un procédé de chimie sol-gel a permis sa synthèse. En polymérisant des précurseurs de silice tels que le TEOS (Tétraéthoxysilane) en présence d'agents structurants, on obtient un matériau hybride composé d'une partie minérale comme hôte et d'une partie organique (micelles) imbriquée dedans. Ces agents structurants sont formés de molécules tensioactives (molécules amphiphiles) composées d'une tête polaire et d'une chaîne carbonée hydrophobe.

L'organisation initiale des micelles peut être obtenue par une calcination de ce matériau. La taille des pores est ajustable et modulable grâce aux micelles. Ce qui donne des pores de diamètre $2nm$ à $5nm$. Dans certaines conditions on peut obtenir des pores de diamètre $150nm$ en utilisant un polymère tribloc comme agent structurant⁵⁵.

L'inconvénient majeur de ce type de matériaux du point de vue de l'analyse expérimentale des phases confinées est sa forme de poudre, l'orientation des axes des pores étant invariablement répartie aléatoirement dans un référentiel de laboratoire.

I.2.3) Matériaux macroscopiquement orientés

Au cours de cette thèse, nous avons porté une attention particulière à des matrices de confinement présentant à la fois des diamètres de pores contrôlés, mais également une structure de pores anisotrope et macroscopiquement orientée (uniaxiale). En effet, notre premier objectif a été d'étudier le couplage structural entre les phases mésogènes des cristaux liquides discotiques et un pore nanométrique, en particulier la répartition spatiale des directeurs colonnaires sous nanoconfinement. Nous avons choisi d'aborder ce problème par un ensemble de techniques comme la diffraction ou la résonance magnétique nucléaire, pour lesquelles l'analyse des résultats s'avère grandement simplifiée lorsque le réseau poreux possède macroscopiquement une direction privilégiée dans le référentiel de l'expérience (par exemple par rapport au faisceau incident ou au champ magnétique statique).

Deux matériaux mésoporeux présentent l'ensemble de ces caractéristiques : le silicium poreux et l'alumine anodique. Nous en présentons ici les principales caractéristiques. Au cours de ma thèse, les membranes de silicium poreux ont été réalisées en Allemagne dans le cadre notre collaboration avec l'équipe de P. Hubert

de l'université de Saarlandes. Les membranes d'alumine poreuse ont été synthétisées à l'IPR (l'Institut de Physique de Rennes), au terme d'un travail d'optimisation des méthodes de synthèse que j'ai pu effectuer sous la direction de C. V. Cerclier (post doctorante à l'IPR), après un transfert de technologie effectué en collaboration avec J-M. Zanotti du LLB (Laboratoire Léon Brillouin), CEA Saclay à Paris.

1.2.3.1) Le silicium poreux Sip

Aujourd'hui le silicium poreux (Sip) a atteint un essor considérable dans des applications industrielles depuis la découverte de sa luminescence vers les années 1990. Il est utilisé actuellement comme guide d'ondes pour la propagation de la lumière dans des dispositifs intégrés. L'aspect insoluble du Silicium poreux a été découvert pour la première fois en 1956 par Ulrich et Turner^{52, 53} durant une étude de l'électropolissage du silicium cristallin en milieu acide fluorhydrique (HF), d'eau et d'éthanol. L'éthanol facilite la mouillabilité du silicium. En effet, l'éthanol va permettre le transport du reste de la solution jusqu'à l'intérieur du silicium entraînant ainsi une homogénéité de l'attaque de la solution d'acide en surface comme en volume. Cependant la structure hexagonale de cette matrice poreuse a été découverte par Watanabe et al.⁵⁴.

Les matrices de silicium poreux utilisées dans ce travail ont été synthétisées à l'Université de Saarlandes en Allemagne, dans le groupe de P. Huber, dans le cadre du contrat d'ANR TempDISCO.

Pour être dans de bonnes conditions de départ tous les paramètres initiaux du procédé de synthèse ont été déterminés de manière empirique par l'équipe de Sarrebruck. Ces paramètres ont été ensuite optimisés pour répondre au cahier des charges spécifique de notre projet (épaisseur des couches, taille des pores).

Dans le schéma de principe de la Figure II.4. a), le wafer de silicium est maintenu en contact sur une anode en acier alors que la cathode est en platine. Le reste du bâti est en Téflon pour éviter qu'il ne soit corrodé par l'acide. Pendant la réaction la cathode tourne pour faire évacuer le gaz dihydrogène qui s'est formé via deux trous se trouvant sur la partie supérieure du montage. La réaction se passe sous la hotte pour que ce gaz soit aspiré. Pour avoir un bon contact électrique entre la base métallique inférieure et le wafer de silicium, une laque d'argent est étalée sur toute la base d'acier avant de mettre le silicium dessus.

Un joint en Viton sert à faire l'étanchéité du montage, en plus de visser raisonnablement les différentes parties entre elles. En effet, il ne faut pas appliquer de contraintes trop importantes au silicium sinon il y a un risque de le briser et d'attaquer directement l'anode.

Un courant de 240 mA est ensuite imposé au montage, cette valeur est vérifiée avant chaque synthèse. Le courant est assez faible mais le voltage est important, la tension appliquée est de quelques dizaines de volt (variable monitorée en cours de synthèse). Pour obtenir une épaisseur poreuse d'environ 100µm, l'attaque doit durer un peu plus de 2h.

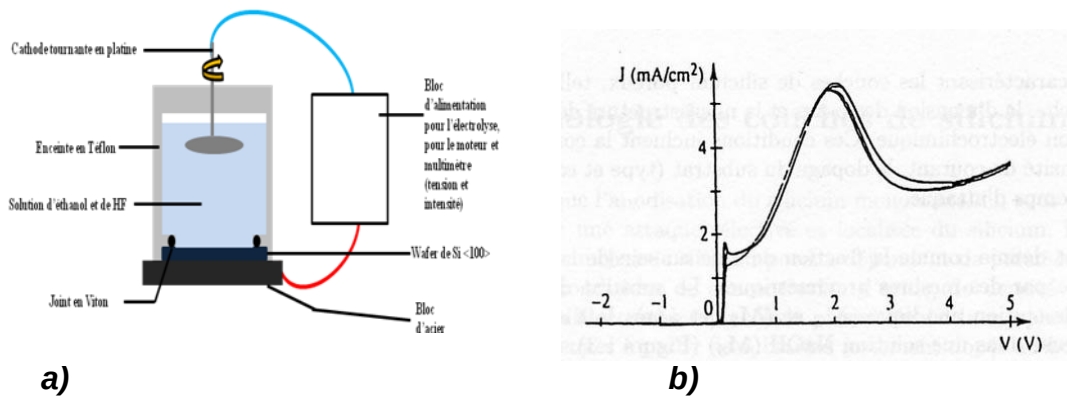


Figure II. 4: Schéma de principe de la cellule de dissolution électrochimique pour la synthèse du silicium poreux a) et Courbe caractéristique de la densité de courant J vs tension V de l'attaque électrochimique à l'interface Si (type p) / solution fluorée b) d'après ⁵⁵.

En élevant la densité de courant J ou la différence de potentiel ddp, on peut polir le silicium cristallin, mais si on fait varier la densité de courant en restant inférieure à une certaine valeur critique de J , les premiers pores commencent à se former quand la densité devient constante en fonction de la ddp ⁵⁶.

La figure II.4.b) montre la caractéristique de la densité de courant J vs tension V de l'attaque électrochimique à l'interface Si (type p) / solution fluorée en début de dissolution du silicium sous l'effet de l'anodisation.

La morphologie des pores du silicium poreux dépend du type caractère (n ou p), de l'orientation cristallographique et du taux de dopage du substrat de silicium. Elle dépend aussi de la composition de la solution électrolytique.

Quand l'attaque électrochimique est terminée, il est possible soit de laisser la couche poreuse sur le wafer, soit de la détacher totalement en appliquant un pulse de courant, typiquement dix fois le courant d'attaque. La figure II.5 montre une photo du silicium poreux ainsi détaché du wafer.

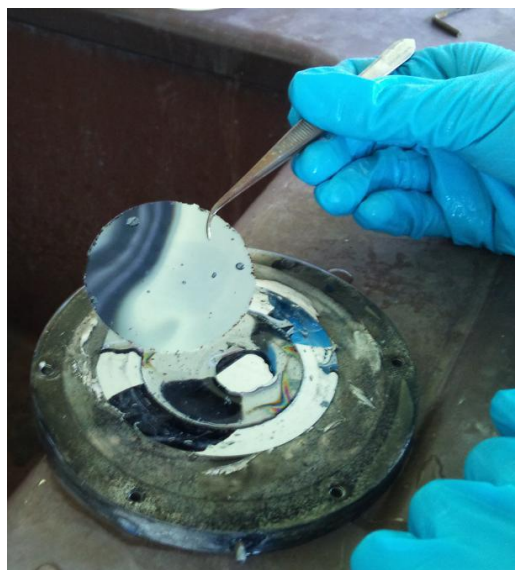


Figure II. 5 : Couche de silicium poreux (Sip) détachée du wafer d'épaisseur 90 μm vers le centre de la zone d'attaque et de 80 μm sur les bords.

Une fois obtenue, la matrice poreuse a été caractérisée par MEB (Microscopie Electronique à Balayage) sur la plateforme commune de Rennes (CMEBA).

Deux échantillons différents ont été observés, une couche poreuse non détachée du wafer de silicium monocristallin et une membrane autosupportée. Au plus fort grossissement ($\times 50.000$) nous pouvons voir distinctement la structure poreuse et confirmer le caractère fortement anisotrope des pores en vue de côté (Figure II.6 b). De plus, sur la Figure II.6 a), nous pouvons discerner l'ouverture des pores. L'arrangement des pores ne se fait pas selon un ordre pseudo-cristallin, au mieux un ordre hexatique à très courte distance est observé. La résolution du MEB ne permet pas de mesurer le diamètre des pores. Des mesures complémentaires par TEM réalisées en Allemagne ont permis de caractériser une taille moyenne d'environ 8nm.

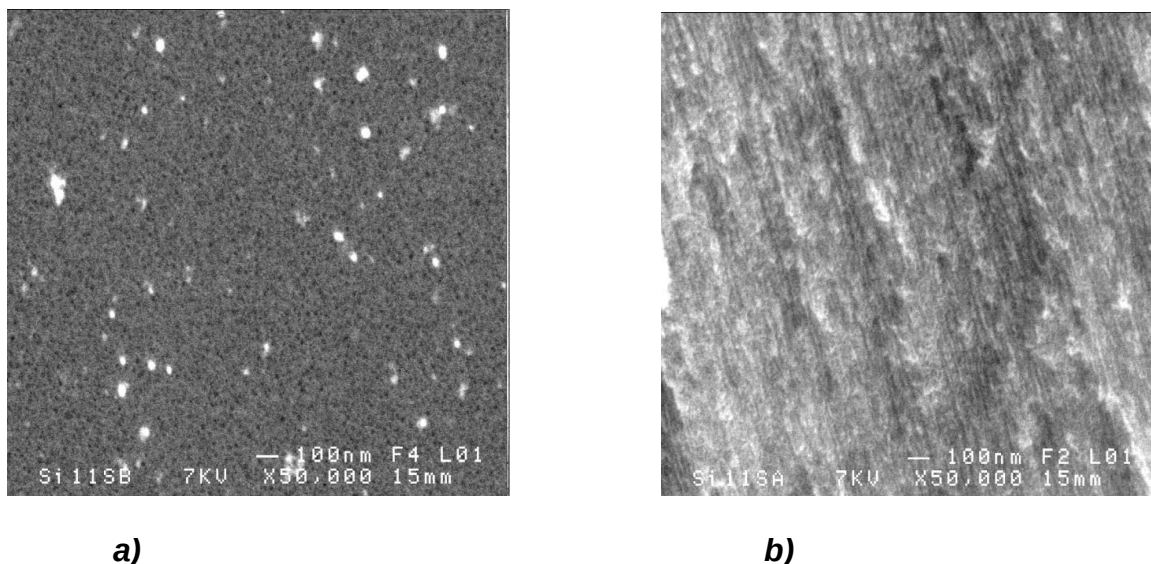


Figure II. 6 : organisation **a)** en surface d'une couche de silicium poreux et **b)** interne de la même couche. En a) les pores cylindriques en noir sont séparés par le substrat de silicium cristallin en blanc⁵⁷.

L'épaisseur de la couche poreuse, détachée ou non, est sur ces échantillons de 90 μm vers le centre de la zone d'attaque et de 80 μm sur les bords. Le rapport d'aspect des pores (longueur divisée par le diamètre) est compris entre 4000 et 4500, et montre la très forte anisotropie de ce genre de matrice poreuse.

Les techniques de microscopie électronique ne donnant qu'une information sur la surface de l'échantillon, il n'a pas été possible de caractériser les propriétés physico-chimiques de la surface interne des pores (nature chimique, morphologie...). Toutefois, il est à présent bien établi au travers d'observations indirectes que le silicium poreux présente des surfaces internes de forme très irrégulières, à l'origine de phénomènes de désordre gelé pouvant impacter le comportement de phases confinées^{36,39}.

1.2.3.2) Les Oxydes d'Aluminium Anodiques poreux (AAO)

La surface d'aluminium est spontanément couverte d'une fine couche d'oxyde d'aluminium assez résistante de quelques nanomètres. La grande affinité de

l'aluminium à l'oxygène favorise l'oxydation de sa surface et la formation de cette couche d'alumine Al_2O_3 . Néanmoins ce caractère oxydé de la surface d'une cellule d'aluminium quand elle est placée en position anodique dans un électrolyte a été découvert pour la première fois en 1857 par J. S. Safrany⁵⁸. Depuis on assiste à un perfectionnement des procédés d'anodisation. Ainsi en 1995, Masuda et Fakuda fournissent les conditions nécessaires à l'obtention d'une matrice poreuse avec un réseau de pores bien ordonnés de façon hexagonale.

Ces dernières années l'anodisation de l'aluminium a connu une expansion industrielle. Dès lors la conception, le développement et la réalisation des matériaux nanostructurés sont devenus un grand champ de recherche de beaucoup de scientifiques grâce à leurs propriétés et leurs applications dans la microélectronique, la photovoltaïque, l'Optique, l'Optoélectronique, la micromécanique⁵⁹. En effet les oxydes d'aluminium poreux (AAO) fabriqués à partir de l'oxydation anodique d'aluminium pur dans un électrolyte d'acide sont à l'origine de méthodes de synthèse « template » permettant l'élaboration de nanotubes parmi les plus fines et les plus organisées jamais trouvées⁶⁰.

Dans le cadre de nos études j'ai pu synthétiser dans notre équipe des oxydes d'aluminium poreux avec de longs pores unidirectionnels organisés en réseau hexagonal.

I.2.3.2.1) Protocole de synthèse alumines.

L'objectif consiste à obtenir un film mince poreux d'alumine avec des pores de taille contrôlée et bien ordonnés. Nous travaillons à partir d'aluminium pur (99,99%, Aldrich, réf 266957-27.2G, lot #MKBF1693V). Dans le montage électrochimique, on trouve un générateur de courant ou de tension avec une cathode en acier inox ou en or résistant à l'attaque de l'électrolyte, une anode constituée par la cellule d'aluminium pure lui-même qui sera anodisée par une attaque sur une ou ses deux faces.

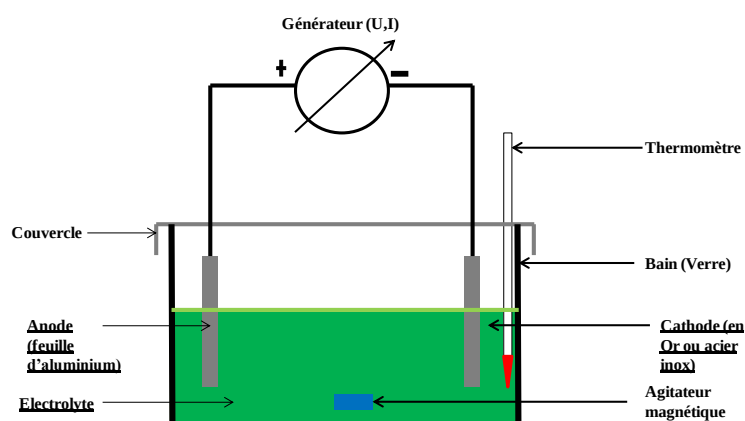


Figure II.7 : Schéma du montage électrochimique utilisé. Pour l'électropolissage, l'électrolyte utilisé est un mélange d'acide perchlorique (HClO_4 , 60%) et d'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Pour l'anodisation, on utilise une solution d'acide (oxalique, sulfurique, phosphorique, bromique,...)⁶¹.

Le procédé de synthèse se fera en trois étapes après le prétraitement de l'aluminium:

I.2.3.2.1.1) Préparation de la surface d'aluminium

- Polissage mécanique de la surface d'aluminium si nécessaire avec du papier abrasif.
- Nettoyage à l'acétone pour dégraisser la surface d'aluminium et enlever les éventuelles impuretés.
- Electropolissage : suppression de la couche d'alumine superficielle native à la surface pour se rapprocher de la composition en cœur de l'aluminium.

Pour l'électropolissage, l'électrolyte est fait d'un mélange d'acide perchlorique (HClO_4 60%) et d'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$ dans un rapport volumique 25/ 75. Et l'expérience a été faite avec une cathode en fil d'or. On obtient un bel aspect miroir sous une tension de 40 volts, pendant 30 secondes sous une température de 5°C avec une intensité de sortie de 7A pour un échantillon $20*50*1\text{mm} = \text{largeur}*longueur*\text{épaisseur}$. Pour obtenir une structure bien organisée et bien ordonnée, il est important d'éviter le maximum d'impuretés en surface de l'aluminium. C'est pourquoi cette étape de prétraitement doit être faite avec beaucoup de précaution.

Ainsi il est important de tenir compte de certaines variables d'électropolissage à savoir : la vitesse d'agitation magnétique, la température de l'électrolyte, le potentiel appliqué, la durée de l'électropolissage et le pourcentage volumique d'acide perchlorique dans l'électrolyte⁶².

Avant de l'anodiser, l'échantillon a été rincé abondamment à l'eau distillée.

I.2.3.2.1.2) L'anodisation

L'objectif consiste à faire les trois étapes de la Figure II.8 a) pour avoir les membranes nanoalumine poreuses représentées à la Figure II.8 b) suivantes :

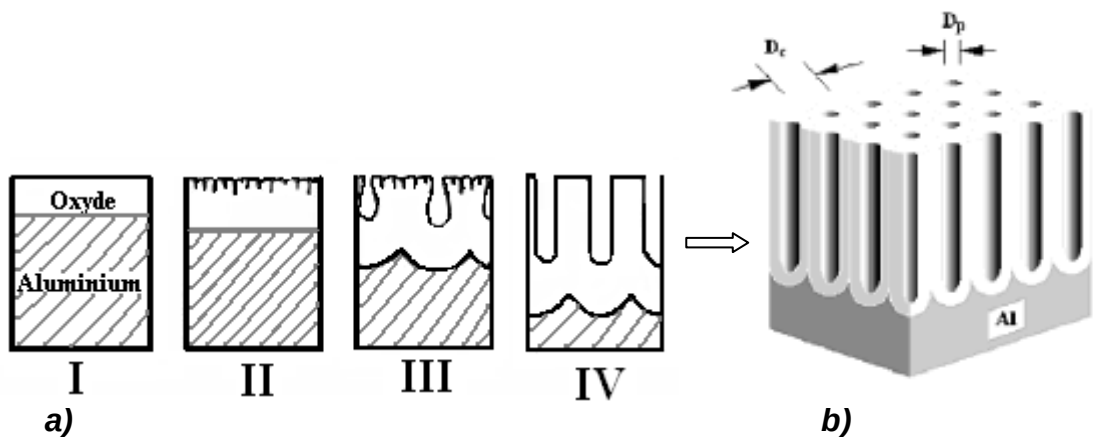


Figure II. 8 : Schéma des principales étapes de la double anodisation a) et Schéma d'une matrice nanoalumine poreuse après la double anodisation avec D_r comme distance interpores et D_p diamètre des pores b) d'après⁶¹.

I.2.3.2.1.3) Première anodisation

La première anodisation marque la formation d'une couche d'alumine poreuse sur la surface de l'aluminium^{58,59,61}. Ce qui est représenté sur les schémas I et II de la Figure II.8 a). Les irrégularités à la surface de l'aluminium donneront les empreintes ou les germes à partir desquels vont pousser les premiers pores après la dissolution de la couche poreuse.

On a utilisé le même montage que la Figure II.7 en remplaçant la cathode en fil d'Or par une cathode en acier inox. L'opération s'est déroulée sous une tension de

20 volts pendant 20 minutes à la température de 4°C sous vive agitation pour homogénéiser l'attaque de la solution d'acide (dégagement de gaz H₂ et/ou O₂ sous forme de bulles).

L'électrolyte de la première anodisation est une solution d'acide oxalique (HOOC-COOH) de concentration 0.3 M.

Cette étape se termine par un rinçage abondant à l'eau distillée.

La matrice a été analysée avec un Microscope à Balayage (MEB). L'image MEB de l'échantillon après la première anodisation et avant la dissolution de cette couche d'alumine est montrée à la figure II.9. Les germes des pores sont aperçus en volume.

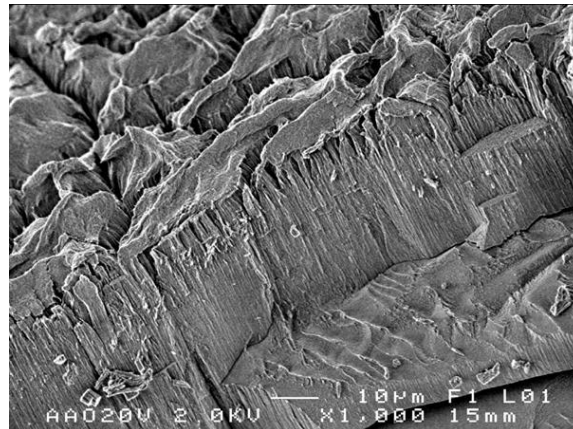


Figure II. 9 : Image MEB après la première anodisation avant la dissolution de la première couche.

I.2.3.2.1.4) Dissolution de la couche d'alumine

La dissolution de la couche d'alumine formée pendant la première anodisation est très importante durant l'anodisation car elle offre une meilleure structuration et une meilleure organisation des pores⁵⁸. La solution contenue dans un bécher est un mélange composée de 1,8%wt en masse d'acide chromique (CrO₃) et de 6% wt en masse d'acide phosphorique (H₃PO₄).

L'échantillon est mis en contact avec cette solution à 60°C sous agitation pendant 15 minutes puis il est rincé abondamment à l'eau distillée à la sortie de la solution (L'échantillon est alors à l'étape III de la Figure I.8 a).

I.2.3.2.1.5) Deuxième anodisation

La deuxième anodisation ou l'anodisation finale permet l'obtention de réseau ordonné de pores unidirectionnels. La dissolution de la couche poreuse après la première anodisation a laissé des empreintes sur la surface d'aluminium. Ainsi la deuxième anodisation va entraîner la germination des pores à partir de ces impacts. C'est cette étape de l'anodisation qui donnera une distribution ordonnée en réseau hexagonal des pores bien cylindriques et unidirectionnels⁵⁸.

Les conditions expérimentales sont les mêmes qu'à la première anodisation mais pour des temps beaucoup plus longs pouvant aller jusqu'à plusieurs heures (3 à 4 jours parfois). La nature de l'électrolyte permet de modifier la topologie (diamètre d'un pore et distance interpores) des matrices poreuses.

Dans le cadre de notre étude, l'électrolyte est une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 10% wt (pour les 25 nm) et une solution d'acide oxalique 0.3 M (pour les 50 nm) dont les résultats seront présentés après.

La double anodisation donne un réseau hexagonal de longs pores unidirectionnels. Cette deuxième anodisation donne un effet bien perceptible sur les images micrographiques MEB de la Figure II.11.

Pendant l'anodisation, il est important de tenir compte des paramètres d'anodisation tels que la tension de sortie, l'électrolyte, la température et la durée de manipulation pour avoir différents types de nanopores. Le tableau II.1 résumant les paramètres utilisés pour la synthèse des matrices de diamètres moyens 25 et 50 nm est donné à la fin du paragraphe des résultats expérimentaux.

I.2.3.2.2) Traitement post-anodisation

Le traitement post anodisation permet de dissoudre l'aluminium résiduel en le décapant et de déboucher les pores formés lors de l'anodisation.

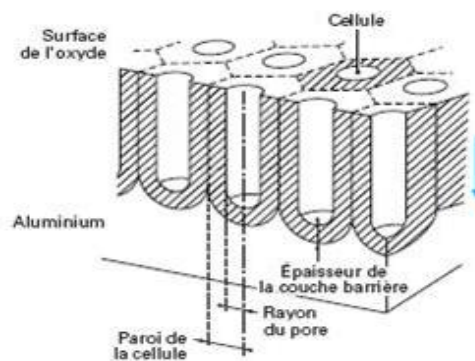


Figure II. 10 : Modèle de Keller de la membrane poreuse après l'anodisation d'après⁶².

La membrane obtenue après la deuxième anodisation est placée d'abord dans une solution saturée de sulfate de cuivre CuSO_4 ou de sel de mercure HgCl_2 (nocif pour la santé) jusqu'à ce que l'aluminium soit complètement dissout par décapage. Puis la cellule est rincée à l'eau distillée.

Après le décapage, la matrice d'alumine nanoporeuse sera plongée dans une solution d'acide phosphorique H_3PO_4 , 5%w pour déboucher les pores. Le traitement post-anodisation permet d'ajuster la morphologie des pores⁶³ Figure II.11. Cette étape s'est terminée aussi par un rinçage abondant à l'eau distillée.

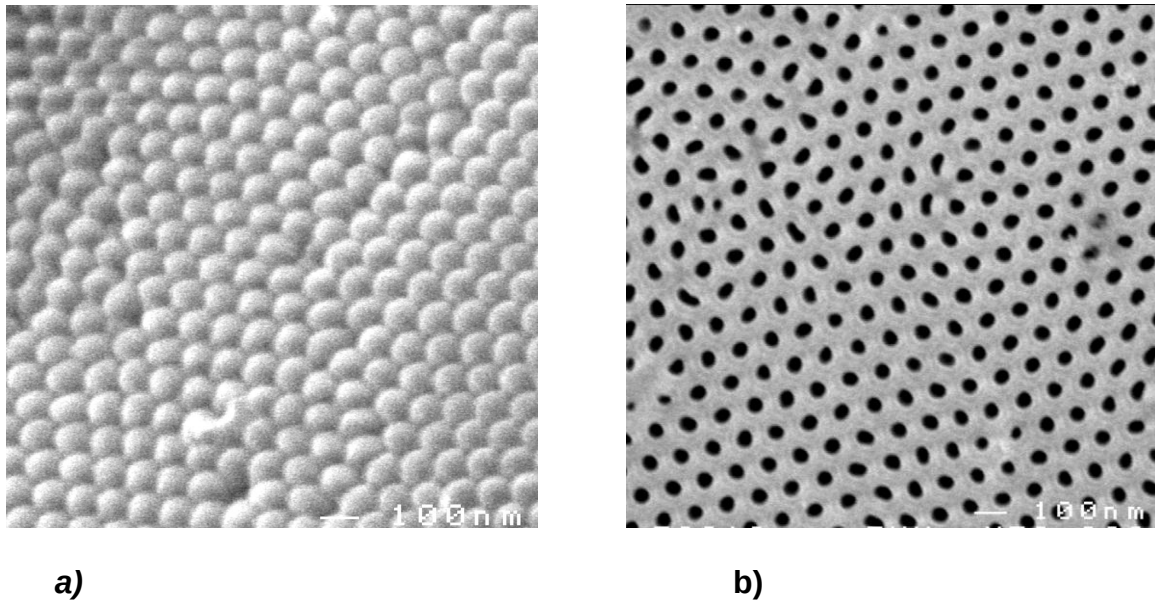


Figure II. 11 : Images MEB surfaciques d'une AAO de diamètre de pores 50nm obtenue par double anodisation à 40V et après le décapage de la couche barrière par du sulfate de cuivre CuSO_4 **a)** avant et **b)** après, le débouchage des pores avec une solution d'acide phosphorique H_3PO_4 , 5%wt pendant 10 min.

I.2.3.2.3) Résultats expérimentaux et caractérisation des matrices poreuses

Une double anodisation sur une cellule d'aluminium de mesures 20*50*1= Largeur*Longueur*épaisseur dans un électrolyte de 10% wt d'acide sulfurique sous une tension de 20 volts à la température de -5°C pendant 49 heures donne un aspect jaunâtre clair dont voici un cliché photographique à la figure II.12 avant le décapage de la couche barrière et le débouchage des pores: l'alumine est la partie de la cellule marquée 1 et la partie 2 est le résiduel d'aluminium qui a servi de support pour la pince croco pendant l'expérience.

Dans certains cas l'une des faces de l'échantillon d'aluminium est protégée par une couche de résine (vernise) pour ne pas être attaquée. Ainsi après dissolution de la couche barrière d'aluminium et le débouchage des pores formés, nous pourrions obtenir des pores parallèle uniforme ayant une profondeur égale à l'épaisseur de l'alumine.

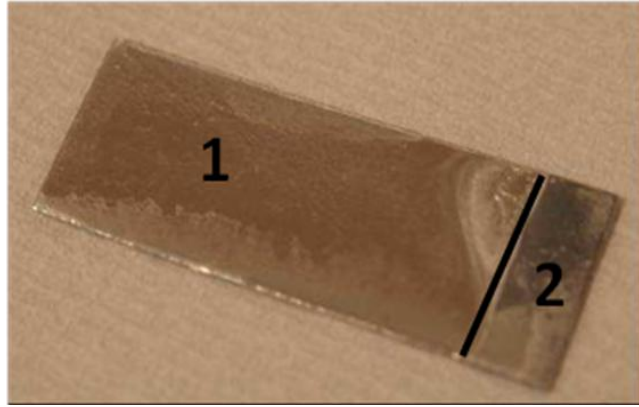
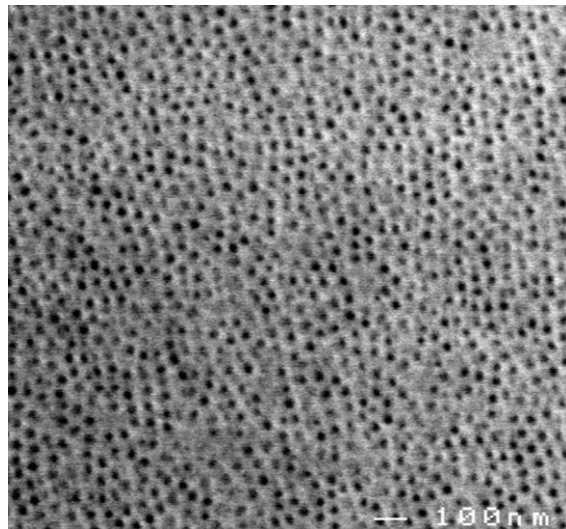
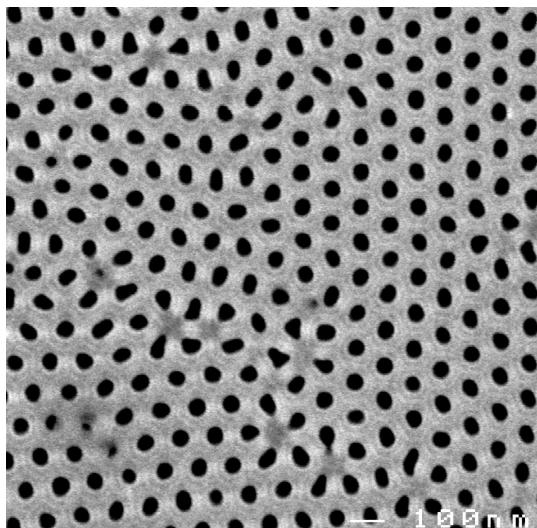
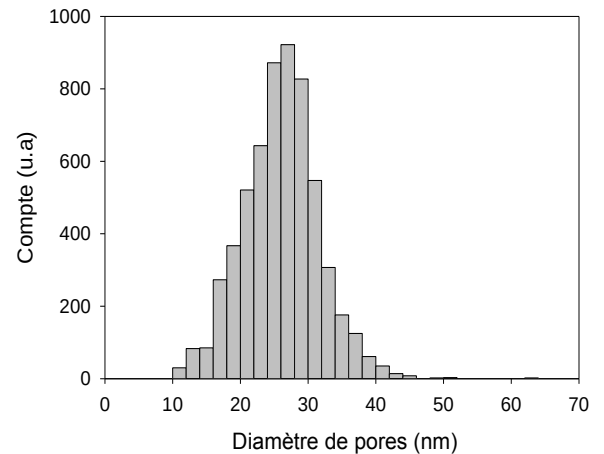


Figure II. 12: aspect de la membrane d'alumine poreuse avec des pores de diamètre 50nm tout juste après une double anodisation : 1 est l'alumine poreuse et 2 le résiduel d'aluminium servant de support pour la pince croco.

- La caractérisation surfacique de la membrane anopore a été réalisée avec un microscope électronique à balayage (J. Le Lannic; CMEBA (Rennes 1)). Pour faire les mesures MEB, la membrane a été d'abord séchée sous vide à 103°C pendant une heure puis elle a été métallisée pour avoir une meilleure image MEB. Le MEB montre déjà une distribution régulière des pores à la surface de la matrice poreuse comme on le voit sur les images de la Figure II.13. Les diamètres des pores des matrices ont été déterminés avec le logiciel «image J» à partir des images MEB. Nous avons synthétisé deux types de pores de diamètres moyens (50 nm et 25 nm) dont la forme et la distribution des tailles des pores sont rapportés Figure II.13.



a)



b)

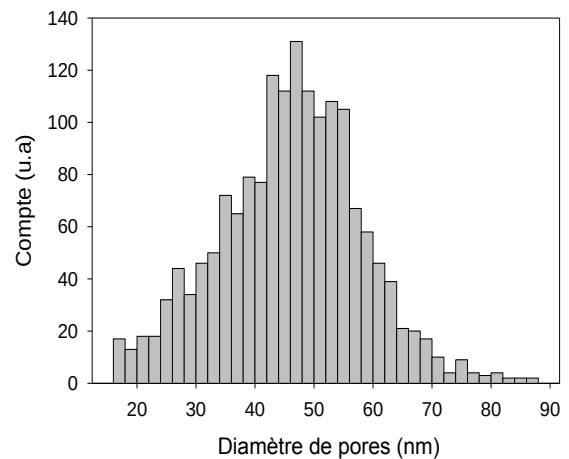


Figure II. 13: Images MEB des AAO vue de surface des matrices poreuses et la distribution de tailles de pores de diamètre : **a)** 25 nm et **b)** 50 nm.

- Afin de gagner en résolution et d'obtenir des indications sur la validité de ces valeurs au-delà de la surface, un ensemble d'observations a été réalisé avec un MET (Microscope Electronique à Transmission) à l'Institut des Matériaux de Nantes (IMN, N. Gautier). L'alumine est prélevée sur le support par grattage. Les images MET révèlent l'arrangement des canaux en un réseau hexagonal avec un diamètre de pore de l'ordre de 25 nm. Par observation de l'échantillon sur la tranche, la structure initiale semble conservée : les nanocanaux restent rectilignes et gardent leur arrangement hexagonal. Les images MET de la Figure II.14 montrent des pores unidirectionnels distribués suivant un réseau hexagonal.

Ces données laissent à penser que l'organisation des pores en réseau hexagonal non interconnecté persiste en volume.

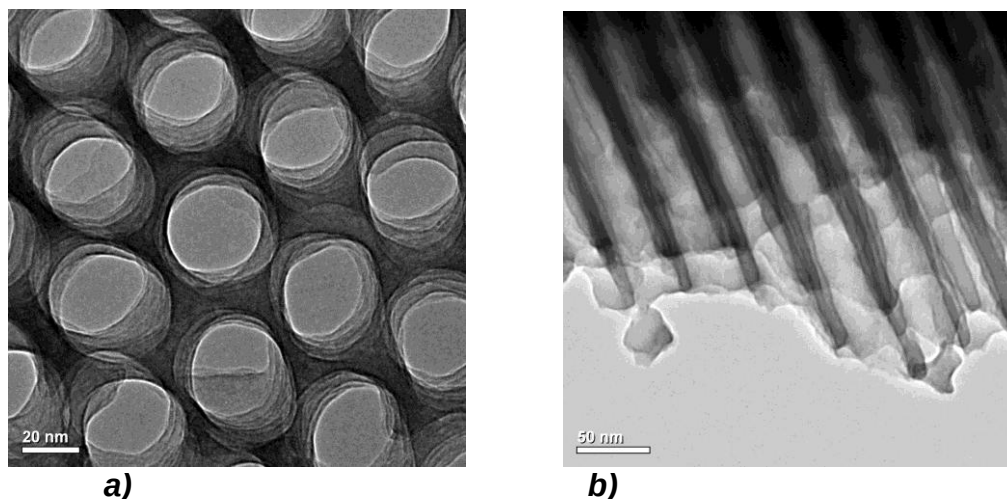


Figure II. 14: Images TEM des AAO 50nm **a)** distribution hexagonale en volume des pores en blancs et **b)** vue en profondeur des pores unidirectionnels en noirs. L'expérience a été réalisée à l'IMN de Nantes avec N. Gautier.

1.2.3.2.4) Greffage des AAO

1.2.3.2.4.1) Objectif et principe

Pour étudier comment la nature de la surface des pores influence l'ancrage des cristaux liquides, nous avons envisagé différentes stratégies visant à modifier les propriétés chimiques (hydrophilie, hydrophobie) des parois des alumines nanoporeuses par greffage covalent. Les alumines nanoporeuses non-greffées sont caractérisées par la présence de groupements $-OH$ à la surface des parois (ce qui semble permettre une réactivité analogue à celle des silanols dans les silices poreuses). La littérature a déjà rapporté le greffage d'alumines nanoporeuses via des organosilanes^{64,65,66}.

Dans le cadre du présent travail, nous avons cherché à réaliser un greffage qui nous permet de contrôler le caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface interne des pores. Le greffage est réalisé à partir de précurseurs silanes. Le principe de ce greffage est la réaction d'un groupement fonctionnel présent sur le silane (par exemple $Si-O-Et$, $Si-Cl$, $Si-NH$) avec les groupements $-OH$ présents à la surface de l'alumine.

1.2.3.2.4.2) Exemple d'un greffage hydrophile : cas du TEOS

Le réactif utilisé lors de ce greffage est le TEOS (Tetraethyloxysilane $Si-(O-C_2H_5)_4$, Sigma-Aldrich) qui rend hydrophiles les surfaces des interfaces des pores. La membrane est immergée dans 10ml d'une solution de 2%v en volume de TEOS dilués dans du toluène, à la température ambiante, pendant environ seize heures. La membrane est ensuite rincée et soniquée dans du toluène pendant deux minutes (2mn) à température ambiante. Un rinçage supplémentaire est réalisé avec de l'acétone. Enfin, la membrane est placée à l'étuve à $50^\circ C$ jusqu'à utilisation ultérieure.

1.2.3.2.4.3) Exemple d'un greffage hydrophobe : cas du HMDS

Dans ce cas, on greffe les matrices poreuses avec du HMDS Hexamethyldisilazane $(CH_3)_3-Si-NH-Si(CH_3)_3$, Sigma-Aldrich) qui inhibe les liaisons hydrogènes des alumines favorisant ainsi l'hydrophobie des matrices poreuses. La

membrane est placée dans un ballon et est immergée dans l'HMDS liquide (il faut choisir un volume suffisant pour recouvrir la membrane d'alumine). Le ballon est placé dans un montage à reflux (Figure II.15 a) à une température $T = 55$ à 60°C pendant 7 heures. La membrane est ensuite soniquée dans l'acétone (pendant 2 minutes à température ambiante) puis rincée. Enfin la membrane est placée à l'étuve à 50°C jusqu'à une utilisation ultérieure.

I.2.3.2.4.4) Mise en évidence du greffage

Des études de spectroscopie (micro-raman et FTIR-ATR) et infrarouge ont été réalisées sur les membranes. Cependant, ces techniques ne semblent pas suffisamment sensibles pour détecter le signal caractéristique des molécules greffées. Il faut probablement augmenter le temps/ nombre d'accumulation des spectres.

Pour vérifier le bon déroulement du greffage, nous avons déposé une goutte d'eau de $10\mu\text{L}$ à la surface de chaque échantillon. Le mouillage des membranes greffées est différent de celui d'une membrane non-greffée (Figure II.15 b)). La membrane non-greffée révèle une hydrophobie, qui est probablement liée à la structure de surface via la présence des canaux mais la membrane traitée avec l'HMDS est, quant à elle, plus hydrophobe que la membrane de référence car la goutte ressemble à une perle.

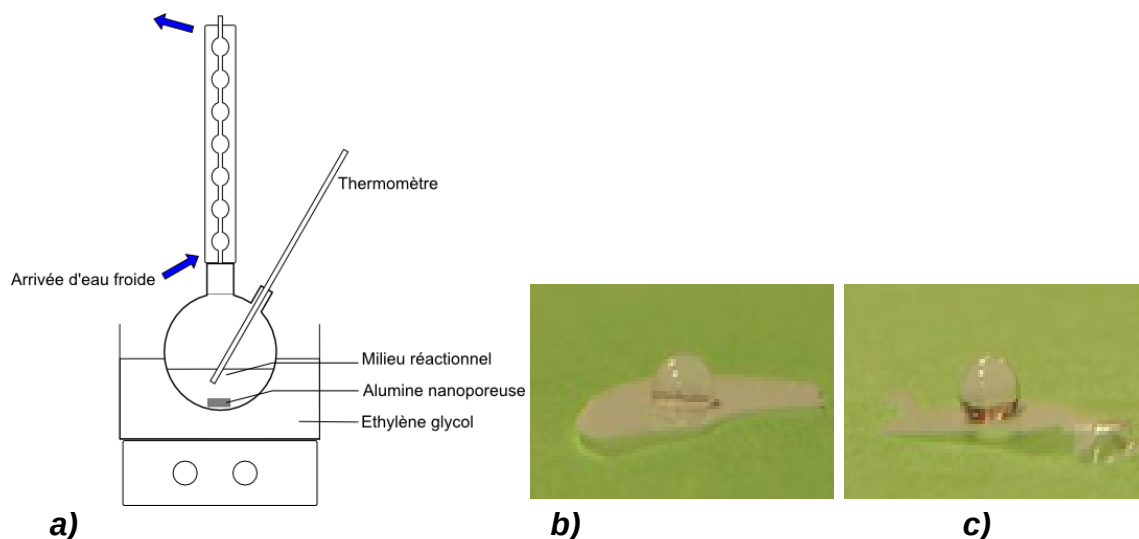


Figure II. 15 : a) Montage à reflux pour le greffage du HMDS sur les matrices d'alumine poreuses, mouillage par une goutte d'eau de la surface d'une b) AAO non-greffée, c) AAO greffée par un HMDS.

I.2.3.2.5) Traitement d'image et caractérisation des pores

Les images MEB et MET ont été caractérisées par analyse d'image grâce au logiciel Image J. Une binarisation des images MEB des matrices permet de filtrer vers un contraste maximum, et de pouvoir calculer ainsi la surface moyenne des pores de la matrice (figure II.16).

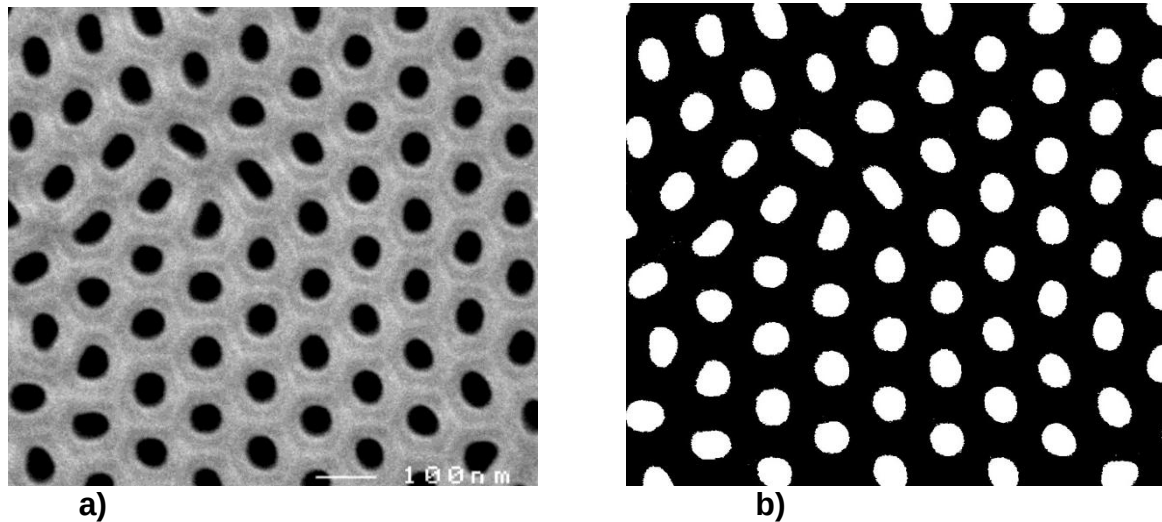


Figure II.16 : a) image MEB d'une matrice AAO 50 nm et b) Image binaire du même cliché; les pores sont en blanc et le reste de la surface de la matrice en noir.

La connaissance de ces surfaces va nous permettre de calculer la porosité, le diamètre des pores ainsi que d'estimer le volume poreux des alumines.

1.2.3.2.5.1) Porosité et taille des pores

Il faut ajuster le seuil de contraste afin de couvrir tous les pores de chaque échantillon. Pour chaque échantillon nous avons pu extraire les surfaces individuelles des pores et donc la surface moyenne d'un pore. Nous avons utilisé la même procédure pour plusieurs échantillons de matrices anodisées dans les mêmes conditions.

La porosité P est donnée par:

$$P = \frac{\sum_i s_i}{S} \times 100 \quad (\text{II.1})$$

Avec $\sum_i s_i$ la surface totale des pores et S la surface totale de la matrice.

En calculant la porosité pour plusieurs échantillons nous avons pu calculer la porosité moyenne (c.f tableau II.1 en fin de paragraphe).

A partir des données de surfaces individuelles des pores, nous avons calculé une surface moyenne de pore S_p . Le diamètre de pores D_p est relié à la surface par la formule :

$$S_p = \pi \left(\frac{D_p}{2} \right)^2 \quad (\text{II.2})$$

La mesure de l'épaisseur des pores nous a permis de calculer le volume de pore V_p par la formule :

$$V_p = e \times S_p \quad (\text{II.3})$$

La connaissance du volume poreux total est essentielle pour déterminer la quantité de cristal liquide à confiner dans ces pores.

Une autre caractéristique importante pour ces pores est la distance inter-pore D_{int} .

La distance inter-pore moyenne est évaluée à l'aide d'une transformée de Fourier de l'image de microscopie électronique. La figure II.17 nous montre les pics de Bragg

associés aux corrélations entre pores. Sur cette figure, 1 pixel correspond à un vecteur d'onde q .

Les positions des pics présents s'indexent dans un réseau réciproque hexagonal. Si le premier pic est situé par exemple à $q_{100} = 0.088 \text{ nm}^{-1}$, nous pouvons ainsi en déduire la distance inter-pore réelle D_{int} en nanomètre (nm) par la formule :

$$D_{\text{int}} = \frac{2\pi}{q_{100}} \text{ (nm)} \quad (\text{II.5})$$

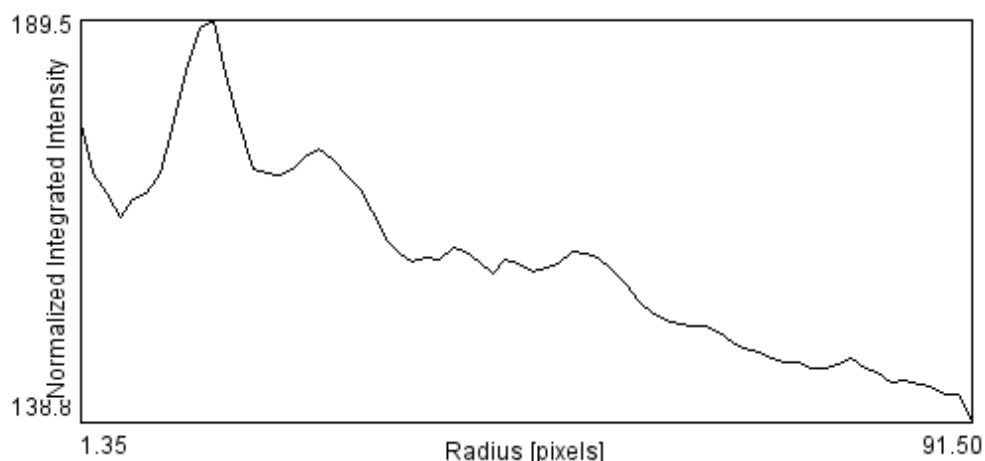


Figure II.17 : Pic de Bragg du pore dans le réseau réciproque en pixel pour les AAO50.

Le tableau II.1 est un résumé des paramètres d'anodisation et les types de pores obtenus avec ces calculs.

Tableau II. 1 : Paramètres d'anodisation et types de pores obtenus.

Distance interpore s (nm)	Diamètre moyen (nm)	Porosité	Densité de pores (canaux/ μm^2)	Voltage (V)	Electrolyte	Température (°C)
30±5	25±5	20%	354	40	0,3 M acide oxalique	5
72±2	50±10	24%	105	20	10% w acide sulfurique	-5

Les matrices d'AAO et du Sip ont des pores unidirectionnels, non interconnectés, macroscopiquement longs et parallèles sur un réseau ordonné. Elles pourront être utilisées pour étudier le confinement des CLDCs dans leurs pores. La variété de pores synthétisés permet d'étudier les effets de taille finie des matrices sur les

CLDCs confinés. Les surfaces des AAO étant lisses et hydrophobes et celle du silicium rugueuse, alors les effets d'interface (interaction de surface, rugosité, chimie des surface, ...) pourront être étudiées. Les matrices d'AAO et de Sip sont transparentes aux neutrons. Ainsi, les neutrons peuvent interagir directement avec les CLDCs confinés dans leurs pores et nous renseigner sur leurs propriétés structurales et dynamiques.

II) Les Cristaux Liquides

II.1) Historique

La découverte des cristaux liquides remontent au XIX siècle par des biologistes et botanistes. C'est le cas de Mettenheimer qui en 1847 observa une étrange croissance d'objets tubulaires à l'interface myéline/ eau. Cependant il faut noter que Buffon, dans son « Histoire naturelle » avait déjà remarqué ces tubes depuis 1749. Et il les qualifia d'« anguilles tortillées » obtenues à partir du blé ou seigle en solution dans l'eau. Ce n'était rien d'autre que des phases particulières de certaines composantes de la myéline.

La myéline constituée essentiellement de phospholipides, change de comportement en fonction de la concentration comme toutes les membranes cellulaires. Ce qui va entraîner des changements de phases intermédiaires en fonction de la concentration. Ce fut ainsi la découverte des premiers cristaux liquides appelés cristaux liquides lyotropes.

Par ailleurs il existe d'autres types de cristaux liquides qui dépendent d'autres paramètres autres que la concentration. Ainsi la deuxième grande catégorie est constituée des cristaux liquides thermotropes qui varient en fonction de la température.

La découverte des cristaux liquides thermotropes est attribuée au botaniste autrichien F. R. Reinitzer. En 1888 en voulant utiliser le point de fusion des esters pour déterminer la formule et la taille du benzoate de cholesteryle, il tomba sur deux autres points de fusion intermédiaires entre les phases cristalline et liquide isotrope.

Mais c'est Otto Lehmann concepteur du premier microscope polarisant à platine chauffante, qui se lança en premier à l'étude des cristaux liquides à travers ses échanges avec Reinitzer. Il fut le premier à les nommer « cristaux liquides »⁶⁷.

La classification des premiers cristaux liquides usuels fut l'œuvre de Georges Friedel. En 1922 il les classa en deux catégories⁶⁸:

- la phase « nématique » (du grec νῆμα, nêma) qui signifie littéralement « fil » pour faire allusion aux lignes noires visibles sous microscope polarisé dans cette phase,

- et la phase « smectique » (du grec σμῆγμα, smêgma) signifiant savons pour faire référence à la ressemblance de cette structure au savon en solution. Donc ces cristaux sont classés selon leur structure. Ainsi à part ces cristaux liquides calamitiques qui donnent ces deux mésophases (nématique et smectique), il y a les cristaux liquides discotiques (constitués de molécules sous formes de disques) et plus récemment les cristaux liquides en forme de banane. Dans la Figure II.18 on a des exemples de molécules pouvant présenter des mésophases.

- nématique chirale ou cholestérique: C'est une phase nématique qui a

la particularité de voir le vecteur directeur de l'orientation préférentielle tourner de manière hélicoïdale. Ce phénomène est dû à la chiralité des molécules constituant ces cristaux liquides.

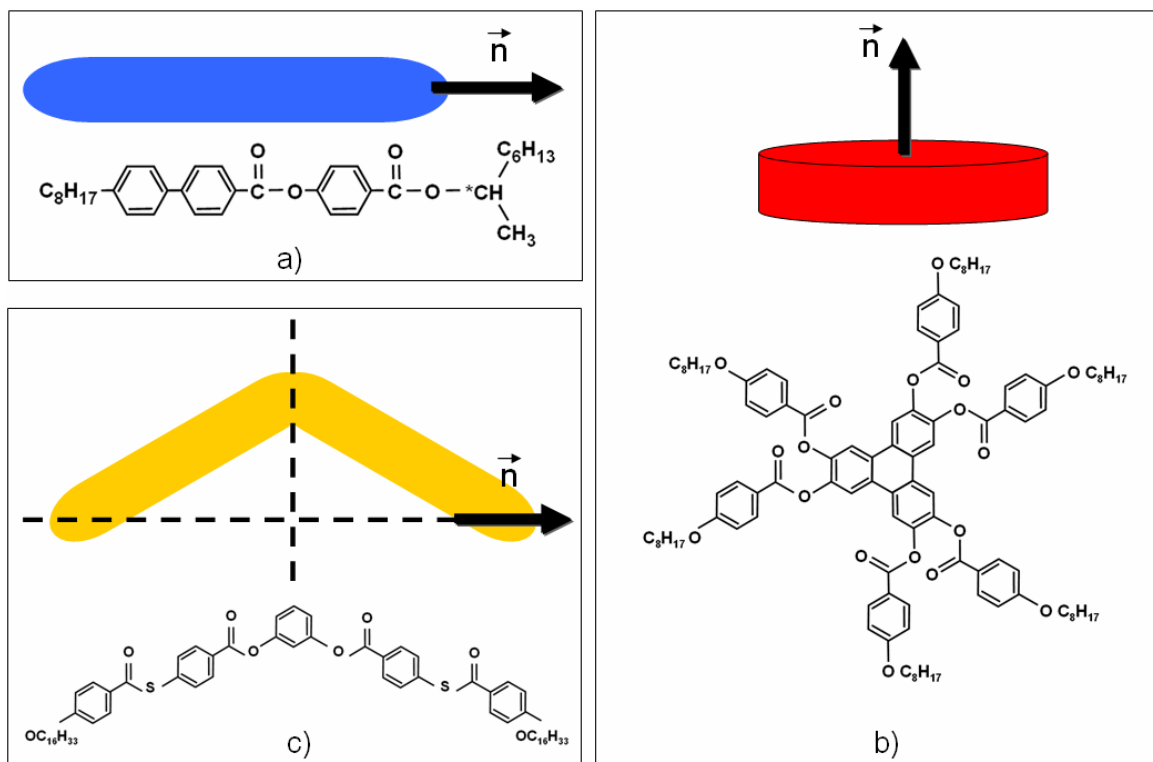


Figure II. 18 : Exemples et formes moléculaires des molécules susceptibles de présenter des mésophases cristal liquides : a) calamitiques, b) discotiques et c) bananes d'après⁶⁹.

II.2) Les cristaux liquides thermotropes

Les cristaux liquides thermotropes sont répartis, en fonction de l'état de la phase intermédiaire, en plusieurs catégories.

II.2.1) Les cristaux liquides calamitiques

Les cristaux liquides calamitiques sont constitués des nématiques, des smectiques, des cholestériques,... déjà présentés au paragraphe précédent.

Comme pour toute nouvelle découverte, les cristaux liquides ont suscité beaucoup de critiques surtout de la part des adeptes des phases classiques croyant que c'était des impuretés cristallines dans un liquide banal. Mais la découverte de la base théorique des phénomènes d'ordre dans les systèmes complexes par le physicien français Pierre-Gilles de Gennes a fortement influencé le développement moderne des cristaux liquides⁷⁰. En même temps arrivèrent les premières applications des cristaux liquides calamitiques (cristaux sous forme de bâtonnets ou tiges) avec les « afficheurs à cristaux liquides ». Aujourd'hui on assiste de plus en plus à de nouvelles applications dans l'électronique moléculaire, l'optoélectronique,

la photovoltaïque,...) avec de nouveaux types de cristaux liquides discotiques (constitués de molécules sous forme de disques).

II.2.2) Les cristaux liquides discotiques colonnaires (CLDCs)

Les cristaux liquides discotiques ont été synthétisés et caractérisés pour la première fois par S. Chandrasekhar en 1977 à Bangalore en Inde⁹. Et les premiers mésogènes synthétisés sont la famille des Benzene-hexa-*n*-alkanoates Figure II.19 a).

Les cristaux liquides discotiques sont formés de molécules planes composées de noyaux souvent polyaromatiques rigides et des chaînes périphériques flexibles susceptibles d'être fonctionnalisées. Cet ensemble confère à ces cristaux liquides des propriétés électroniques remarquables et modulables (caractère donneur ou accepteur de porteurs de charges). Ces matériaux, grâce à leur capacité d'auto-organisation en colonnes elles-mêmes en un réseau ordonné Figure II.19 b), promeuvent une forte conjugaison π -orbitale unidirectionnelle. Ainsi les porteurs de charges auront une grande mobilité le long de ces colonnes. Ce qui fait de ces matériaux de véritables candidats pour des applications en électronique moléculaire et en photovoltaïque organique^{71, 72} avec leur efficacité quantique record.

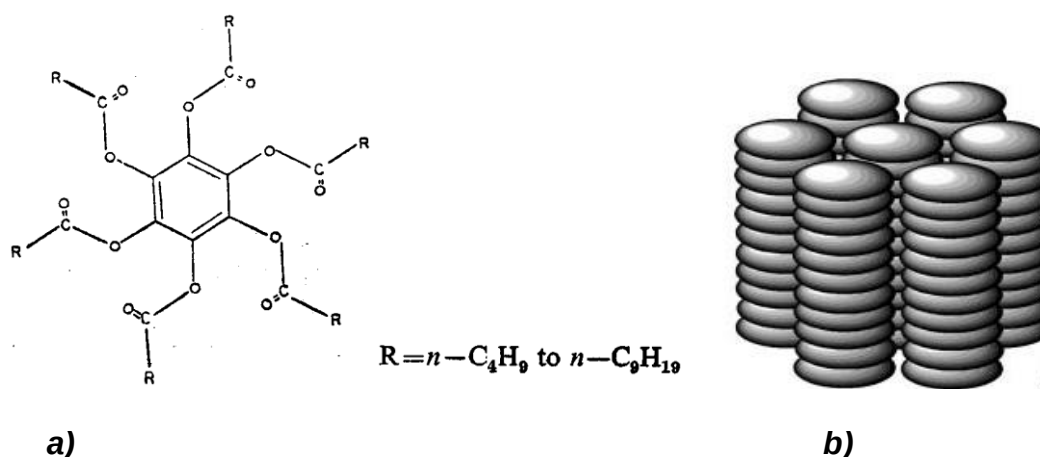


Figure II. 19 : a) Premiers composés (Benzene-hexa-*n*-alkanoates) synthétisé par S. Chandrasekhar avec un noyau benzénique et des ramifications alkyles, **b)** représentation schématisée d'une phase colonnaire hexagonale¹⁰. Les cristaux liquides sous forme de disques s'empilent comme des assiettes dans une même colonne et les colonnes s'organisent en un réseau hexagonal.

II.2.2.1) Exemples des Triphénylènes et des dérivés Pyrènes

Durant mes travaux de thèse, notre étude se porte essentiellement sur les CLDCs de la famille des triphénylènes tels que le Hexakis [pentyloxy] triphenylene (HPT) commercialisés par Synthon et sur les dérivés Pyrènes comme le Pyrene-1, 3, 6,8-tetracarboxylic tetra 2-ethylhexylester (Py₄CEH) qui a été synthétisé par nos collaborateurs du Centre de Recherche de Paul Pascal (C.R.P.P) de (Bordeaux). Pour plus d'informations sur la synthèse de ces cristaux liquides et d'autres, on peut se référer aux publications^{2, 73, 74}.

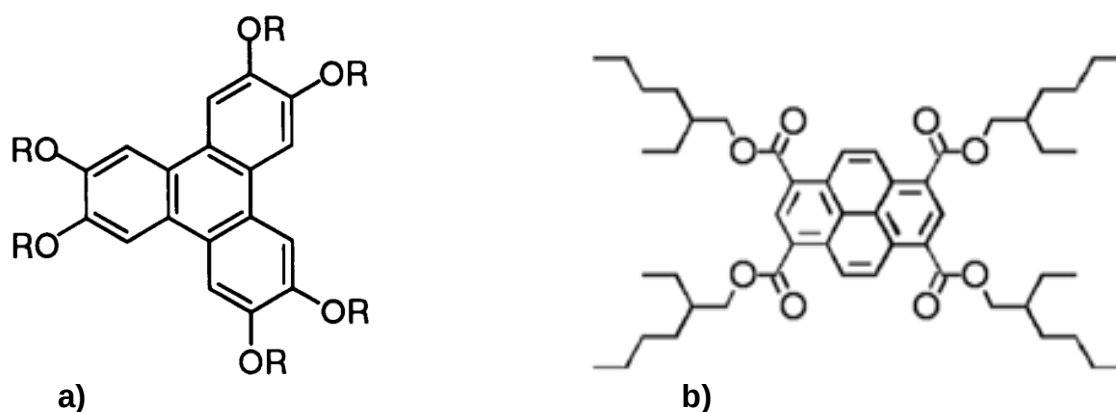


Figure II. 20: Structures chimiques des molécules des CLDCs utilisées pendant ma thèse: **a)** les triphénylènes (HPT) où $-R$ correspond à des alkyles, **b)** les dérivés pyrènes (Py_4CEH).

Le Py_4CEH a la particularité de se retrouver en phase colonnaire à la température ambiante et donc favorable à des applications industrielles surtout dans la microélectronique et en photovoltaïque. Ces cristaux liquides ont généralement une seule mésophase entre la phase cristalline et celle isotrope. Cette mésophase est la phase colonnaire hexagonale. L'étude thermodynamique de ces cristaux liquides discotiques montre trois états (Figure II.21).

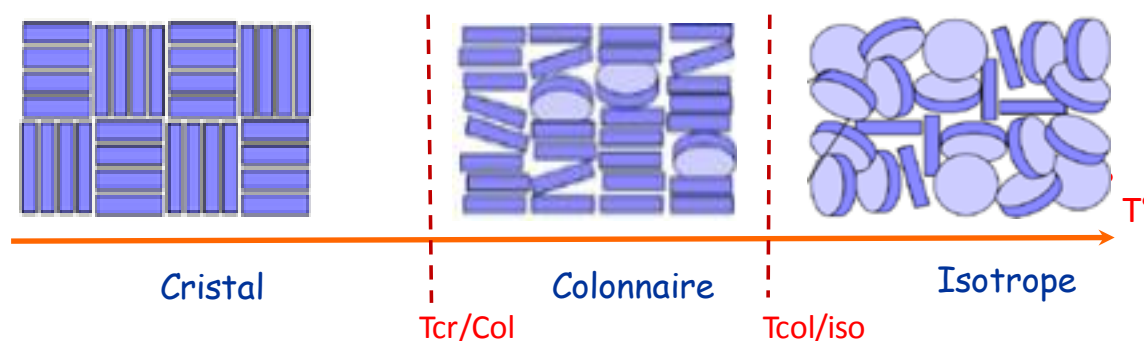


Figure II. 21: Diagramme de phases d'un cristal liquide discotiques.

La phase cristalline est caractérisée par un ordre cristallin à trois dimensions alors que dans la phase colonnaire l'ordre orientationnel forme un réseau hexagonal.

Quant à la phase isotrope on perd toute l'orientation préférentielle du vecteur directeur colonnaire et le vecteur directeur de l'axe est orienté au hasard.

L'étude du paramètre d'ordre orientationnel conventionnel des molécules discotiques dans les colonnes nous permettra de quantifier cette orientation et de suivre l'ordre de la transition colonnaire/ isotrope. Ce paramètre d'ordre orientationnel devient nul à la phase isotrope.

II.2.2.2) Ordre colonnaire orientationnel et transition colonnaire/ isotrope.

Les molécules ont la capacité de s'empiler pour former des colonnes et ces dernières s'auto-organisent en un réseau ordonné. Cependant il faut noter que cet alignement des molécules dans les colonnes ne se fait pas de manière totalement parfaite. Certaines molécules ont leurs axes moléculaires souvent inclinés (tiltés) figure II. 20 par rapport au directeur colonnaire.

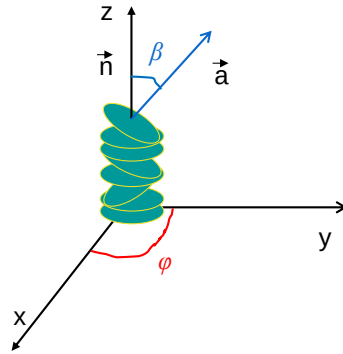


Figure II. 22: Orientation des cristaux liquides discotiques dans une colonne avec un « tilt » d'un angle β .

La qualité de l'ordre orientationnel des molécules dans les colonnes peut être quantifiée par le paramètre d'ordre nématique orientationnel conventionnel S défini par la moyenne moléculaire et temporelle pour un système de N molécules:

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \beta - 1 \rangle \quad (\text{II.6})$$

où β est l'angle entre l'axe moléculaire principal (normal au disque moléculaire) et le directeur colonnaire et $\langle \rangle$ est (à l'équilibre) la moyenne temporelle et d'ensemble sur les N molécules.

Ainsi une analyse simple de ce paramètre d'ordre S permet de conclure sur le type d'alignement dans une colonne.

Si $S=1$, $\beta=0$, l'axe principal des molécules est parfaitement parallèle au directeur colonnaire ce qui entraîne une orientation parfaite des molécules suivant la colonne.

Alors que si $S=-1/2$, l'axe principal moléculaire est orienté perpendiculairement au directeur colonnaire.

Cependant si $S=0$, il y a une absence totale d'orientation privilégiée. Les directeurs des axes des molécules sont orientés au hasard: c'est la phase isotrope. Une valeur comprise entre 0 et 1 indique un désordre orientationnel le long de la colonne, souvent d'origine dynamique.

Ce paramètre peut être quantifié par RMN du solide.

Dans le présent travail, les cristaux liquides discotiques ont été étudiés en bulk et en confinement dans les matrices poreuses pour bien comprendre de quelle manière la restriction spatiale à l'échelle nanométrique modifie leurs propriétés physiques. Le protocole de confinement est expliqué dans le paragraphe suivant.

III) Protocole de remplissage des pores

Nous avons utilisé deux types de remplissages distincts: le remplissage total et le remplissage partiel.

III.1) Remplissage total

Le remplissage total est simple et se fait par imprégnation du CLDC dans les matrices.

Le matériel utilisé comprend : une plaque chauffante pour chauffer et porter le CLDC au dessus de son point de clarification dans sa phase isotrope. Ainsi le cristal

liquide va spontanément pénétrer dans les pores des mésoporeux par capillarité. Une cloche reliée à une pompe permet de faire un vide primaire.

Le protocole consiste d'abord à chauffer les matrices poreuses au-delà de 100°C sous le vide pendant quelques heures (environ 24H) pour chasser éventuellement le gaz et l'humidité piégés dans les pores. Pour contrôler l'humidité dans les pores, il faut peser la matrice avant et après chauffage. Ensuite du CLDC est déposé sur la matrice et fondu en phase isotrope à l'aide de la plaque chauffante. L'ensemble est remis sous le vide quelques minutes, puis laissé à la même température pendant quelques heures pour favoriser la diffusion par capillarité des cristaux liquides dans les anopores et atteindre l'équilibre. Enfin l'excès de cristal liquide est enlevé en essuyant l'échantillon à l'aide de papiers absorbants.

III.2) Remplissage partiel

Dans ce cas de figure, nous remplissons les pores en contrôlant la quantité de cristal liquide.

Cette technique de remplissage nécessite d'abord un calcul théorique de la masse. L'échantillon à remplir est d'abord photographié, l'image obtenue étant analysée grâce au logiciel « image J » pour calculer la surface totale de la matrice S_m . La masse théorique totale m_{tot} par la formule :

$$m_{tot} = \rho_{cld} \times V_m \times p \quad (II.7)$$

Avec ρ_{cld} la masse volumique du cristal liquide qui est connue,

$V_m = e \times S_m$ est le volume de la matrice, e son épaisseur et p sa porosité.

Le taux de remplissage partiel massique % m pour un échantillon donné est ainsi déterminé par le rapport m/m_{tot} , où m est la masse réelle de DCLCs qui sera confinée dans les pores.

Cette fois ci pour remplir les pores, cette masse m de DCLCs est dissoute dans un solvant organique (chloroforme), afin d'assurer une répartition homogène du cristal liquide sur toute la surface de l'échantillon.

La matrice vide est toujours au préalable chauffée sous vide pendant plusieurs heures. Elle est ensuite pesée à vide et sa masse m_{vide} notée en vue de contrôle ultérieur. La matrice vide est ensuite plongée dans la solution (CLDCs entièrement dissout dans le solvant chloroforme) pendant quelques secondes. L'échantillon est séché avec du papier absorbant pour éliminer l'excédent de solution puis placé dans l'étuve pendant environ deux heures pour chasser le chloroforme piégé dans les pores.

La matrice remplie sera encore pesée et sa masse $m_{remplie}$ notée.

Le pourcentage de masse % m est alors déterminé par la formule :

$$\%m = \frac{m_{remplie} - m_{vide}}{m_{tot}} \times 100 \quad (II.8)$$

m_{tot} est la masse totale si tous les pores de l'échantillon étaient entièrement remplis.

Techniques expérimentales

Introduction :

Pour étudier les propriétés physiques de nos prototypes de cristaux liquides discotiques (triphénylènes et les dérivés pyrènes) en volume et en confinement, plusieurs techniques expérimentales complémentaires ont été combinées au cours de ce travail. L'objectif de ce chapitre est d'en présenter les principales, et pour chacune d'elles de préciser les outils d'analyse des données que nous avons employées, afin de faciliter la lecture des résultats présentés dans les autres chapitres.

I) Calorimétrie différentielle à balayage (Differential scanning calorimetry, DSC)

Le principe consiste à compenser la différence de puissance (heat flow en Anglais) dH / dt ($J.s^{-1}$) entre un récipient contenant l'échantillon à mesurer et un récipient vide de référence ne présentant pas de transition de phase. Une différence de chaleur fournie entre les deux récipients est ajustée à chaque fois pour maintenir un état d'équilibre thermique à la température :

$$T = T_0 + vt \quad (III.1)$$

où v est la vitesse de balayage et t le temps.

Expérimentalement l'appareil enregistre la variation de puissance dH / dt qui est proportionnelle à la chaleur absorbée ou dégagée par l'échantillon.

Si la rampe exercée sur le matériau est linéaire, cette puissance est liée à la chaleur fournie par la formule :

$$\frac{dH}{dt} = mC_p \frac{dT}{dt} \quad (III.2)$$

Avec C_p (en $J.g^{-1}.K^{-1}$) la capacité calorifique massique de l'échantillon, m (g) sa masse et dT / dt ($K.m^{-1}$) la vitesse de balayage.

En tenant compte de la résistance thermique R du four, la relation III.2 devient :

$$mC_p = \frac{\frac{dH}{dt}}{v - R \frac{d^2H}{dt^2}} \quad (III.3)$$

Le signal DSC réel est donc dépendant de la vitesse de rampe, et il est nécessaire d'extrapoler à vitesse de balayage nul pour estimer des grandeurs d'équilibre.

1.1) Dispositif expérimental et mesures

Durant nos études thermodynamiques, nous avons utilisé deux types d'appareils : une DSC7 (Perkin-Elmer) de l'Institut de Physique de Rennes et une DSC Q100 (TA Instruments) du laboratoire Léon Brillouin de Saclay, qui fonctionnent toutes les deux sur des principes très similaires.

Cet appareil est composé d'un four dans lequel se situent un récipient vide servant de référence et un autre contenant l'échantillon à mesurer. Chacun de ces récipients est relié à un thermocouple permettant de mesurer les températures. Une résistance permet de chauffer la référence et l'échantillon. Un système de refroidissement composé d'azote liquide et d'hélium gaz permet de refroidir l'échantillon aux basses températures (100 K). L'ensemble est relié à un ordinateur doté d'un système de contrôle permettant de piloter l'expérience. L'ordinateur permet d'introduire les paramètres de mesures (température, masse d'échantillon, vitesse de balayage...) et de faire le traitement des données.

Les DSC ont été calibrées en température et en énergie avec les transitions cristal-cristal plastique ($T=186\text{K}$, $\Delta H=79.59\text{J.g}^{-1}$) et cristal plastique-liquide ($T=279\text{K}$) du cyclohexane.

Une optimisation des paramètres (masse m et vitesse de balayage dT/dt) de la (formule III.2) permet d'améliorer la qualité du signal (éviter les gradients thermiques sur l'échantillon, compromis entre sensibilité et résolution). Un échantillon volumineux donne un signal avec un pic plus intense. Cependant un problème de thermalisation peut se poser dû à l'apparition de gradients thermiques. Alors qu'une grande vitesse de balayage donne un signal avec un pic plus large pouvant entraîner des problèmes de localisation précise de la transition.

II) Structure et dynamique moléculaire

II.1) Diffusion de neutrons

Le neutron a été découvert par James Chadwick en 1932. Aujourd'hui les neutrons qui sont utilisés pour la recherche sur les matériaux sont produits par deux types de sources :

- Les réacteurs à fission nucléaire (par exemple ILL Grenoble /France et LLB Saclay/France)
- Les sources à spallation (ISIS Oxford /Angleterre et la future source européenne ESS Lund / Suède).

Le neutron est une particule élémentaire de charge nulle, de masse $m_n=1.67\times 10^{-27}\text{Kg}$, de spin $S_n=1/2$ et de moment magnétique (magnéton nucléaire) $\mu_n=-1.913$. Ainsi avec une charge nulle le neutron peut pénétrer les matériaux sans interagir avec leurs charges.

Avec une vitesse V un neutron libre de masse m a une énergie E égale à son énergie cinétique :

$$E = \frac{1}{2} m_n V^2 \quad (\text{III.4})$$

D'autre part les neutrons peuvent être vus comme des ondes planes avec un vecteur d'onde :

$$k = \frac{m_n V}{\hbar} \quad (\text{III.5})$$

L'énergie du neutron considéré dans ce cas est:

$$E = \frac{1}{2} m_n V^2 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n} \quad (\text{III.6})$$

Au sortir du réacteur, les neutrons thermiques ont une température $T=300K$, une énergie de $E=25meV$ environ, et une longueur d'onde $\lambda=0.18nm$. Cette énergie permet de relier la vitesse et la température par une distribution de Maxwell.

$$E = \frac{1}{2} m_n V^2 = \frac{3}{2} k_B T \quad (\text{III.7})$$

Ces neutrons peuvent être thermalisés par des sources froides $T=25K$ ou par des sources chaudes $T=2000K$. Ce qui permet de balayer des grandes longueurs d'onde $0.35nm$ aux petites longueurs d'onde $0.05nm$.

D'une part, les neutrons ont leurs longueurs d'onde comparables aux distances intermoléculaires et leurs énergies avoisinant celles des excitations moléculaires : ils constituent donc une sonde de choix à la fois des effets structuraux mais aussi dynamiques des matériaux (une énergie de $E=25meV$ des neutrons est similaire à celle des vibrations des molécules et une énergie de $E=2meV$ des neutrons froids est comparable à celle mise en jeu dans des mouvements de translation et de rotation des molécules en phase condensée⁷⁵).

II.1.1) Principe de la diffusion des neutrons

Dans une expérience de diffusion de neutrons, les noyaux des atomes sont considérés comme les centres diffuseurs. Cette propriété fait de la diffraction de neutrons une source d'information complémentaire et non identique à la diffraction des rayons X.

Le principe de la diffusion consiste à mettre un échantillon sous un faisceau incident de neutrons monochromatiques de vecteurs d'onde incident $\vec{k}_0$ et il s'en suit une interaction neutron-matière. En interagissant avec la matière, les neutrons peuvent être absorbés ou diffusés. Les forces nucléaires d'extension (10^{-14} à $10^{-15}m$) beaucoup plus petites que la longueur d'onde des neutrons ($10^{-10}m$) sont responsables de la diffusion neutronique. Après interaction avec l'échantillon, si les neutrons sont diffusés, ils ressortent de l'échantillon dans un angle solide de diffusion $d\Omega$ avec un vecteur d'onde $\vec{k}_f$ et une énergie E_f .

L'angle diffuseur 2θ est donné par l'écart entre les vecteurs d'onde incident $\vec{k}_0$ et diffusé final $\vec{k}_f$ (figure III.1 b)).

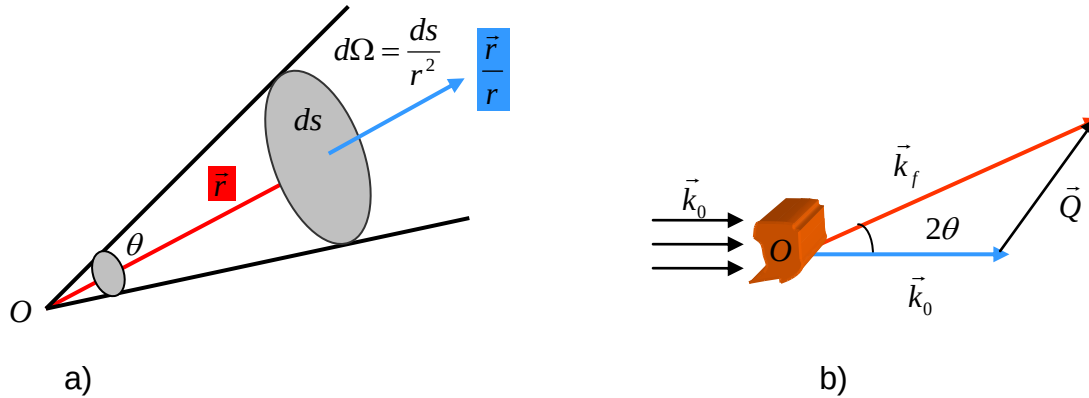


Figure III.1: schéma d'une expérience de diffusion a) définition de l'angle solide et b) définition du vecteur diffuseur.

Ce sont ces deux vecteurs d'onde qui permettent de définir les deux paramètres de diffusion par les lois de conservation :

- le vecteur de diffusion :

$$\vec{Q} = \vec{k}_f - \vec{k}_0 \quad (\text{III.8})$$

- l'échange d'énergie lors de l'interaction neutron-noyaux atomiques de la matière est décrit par :

$$\Delta E = E_f - E_0 = \hbar\omega = \hbar(\omega_f - \omega_0) ; E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n} \quad (\text{III.9})$$

II.1.2) Diffusion dans la matière

La différence d'énergie d'interaction neutron-noyau permet de définir trois types de diffusion en fonction de sa valeur :

✓ si $\Delta E = 0$; $E_f = E_0$; $k_f = k_0$; la **diffusion est élastique**. C'est un choc sans échange d'énergie entre le neutron et le noyau. Cette diffusion est utilisée pour déterminer la structure atomique d'un échantillon. Dans ce cas le vecteur de diffusion est défini en fonction de l'angle diffuseur 2θ :

$$|\vec{Q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (\text{III.10})$$

✓ si $\Delta E \neq 0$; $E_f \neq E_0$; $k_f \neq k_0$; c'est une diffusion avec un échange d'énergie (perte ou gain d'énergie) suivant la norme du vecteur d'onde final. C'est le processus de **diffusion inélastique**. Ici le vecteur d'onde de diffusion est fonction de l'angle θ et du transfert d'énergie ω . Cette diffusion permet de sonder les mouvements individuels (vibrations, ...) ou les mouvements collectifs (phonons).

✓ le troisième cas de diffusion est la **diffusion quasiélastique** qui se caractérise par un faible échange d'énergie (i.e. $\Delta E < 2meV$). Cette technique est souvent utilisée pour l'étude de la dynamique moléculaire rapide (mouvements de rotation et de translation).

II.1.2.1) Diffusion cohérente et diffusion incohérente

Les noyaux des atomes de l'échantillon sont perçus comme des points diffractant pendant le processus de diffusion. En effet la diffusion sera isotrope c'est-à-dire représentée par une onde sphérique centrée sur la position du noyau.

$$\psi_{diff}(r) = -\frac{b}{r} \exp i(\vec{k} \cdot \vec{r}) ; |\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (III.11)$$

où b est la longueur de diffusion nucléaire et a la dimension d'une longueur.

L'amplitude de diffusion b est un nombre imaginaire dont la partie réelle caractérise la **diffusion** alors que la partie imaginaire représente l'**absorption** des neutrons par l'échantillon qui est ici négligeable dans les expériences de diffusion de neutrons.

Cette longueur de diffusion b permet de calculer la section efficace de diffusion σ . Dans une expérience de diffusion, les détecteurs des appareils permettent de mesurer le nombre de neutrons diffusés dans un angle solide $\partial\Omega$ dans la direction de k_f . La probabilité qu'un neutron de vecteur d'onde $\vec{k}_0$ d'énergie E soit diffusé dans la direction $\vec{k}_f$ dans un angle solide $\partial\Omega$ pour une énergie comprise entre E et $E + \partial E$ est appelée la section efficace différentielle et s'exprime d'après la règle d'or de Fermi pour les états initiaux et finaux sous la forme ⁷⁶:

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{N} \frac{k_f}{k_0} \sum_j^N \sum_l^N \int_{-\infty}^{+\infty} \langle b_j b_l \rangle \langle e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j(0)} e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_l(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (III.12)$$

Dans la matière les isotopes de chaque atome sont répartis au hasard sur les positions atomiques. Ainsi pour calculer les paramètres de diffusion, il faudra moyenner les longueurs de diffusion b sur l'ensemble des isotopes en fonction de leur abondance. De ce fait la connaissance de la longueur de diffusion et de la section efficace différentielle permet de connaître la section efficace totale σ_{tot} qui s'exprime en barn ($1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$).

$$\sigma_{tot} = 4\pi \langle b^2 \rangle = \sum_j^N a_j b_j^2 \quad (III.13)$$

où a_j représente l'abondance de l'isotope j .

L'évaluation de la moyenne du produit des longueurs de diffusion sur des sites différents dans l'équation III.12 amène à scinder la diffusion totale de neutrons en deux contributions.

La longueur de diffusion moyenne dans les matériaux pour N isotopes sera donnée par :

$$\langle b \rangle = \sum_j^N a_j b_j ; \sum_j^N a_j = 1 \quad (III.14)$$

➤ Ce terme identique sur l'ensemble des sites est à l'origine de la **diffusion**

cohérente. C'est comme si chaque site du matériau était occupé par un même atome moyen. Et la longueur de diffusion cohérente est donnée par :

$$b_{coh} = \langle b \rangle \quad (III.15)$$

Et la section efficace cohérente par :

$$\sigma_{coh} = 4\pi(b_{coh})^2 = 4\pi \langle b \rangle^2 \quad (III.16)$$

De la même manière, la section efficace différentielle dans la diffusion cohérente se met sous la forme :

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} \right)_{coh} = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{N} \frac{k_f}{k_0} (b_{coh})^2 \sum_j^N \sum_l^N \int_{-\infty}^{+\infty} \langle e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j(0)} e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_l(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (III.17)$$

Ce type de diffusion permet d'étudier les propriétés collectives (phonons) des noyaux composant le matériau par interférence à partir d'une réponse d'une cohérence.

➤ La **diffusion incohérente** est décrite par la longueur de diffusion incohérente b_{incoh} qui complète la diffusion cohérente pour obtenir la diffusion totale du système. L'amplitude de diffusion incohérente s'exprime par l'écart type de l'amplitude :

$$b_{incoh} = \sqrt{\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2} \quad (III.18)$$

Comme dans la diffusion cohérente, on définit ici aussi une section efficace incohérente σ_{incoh} et différentielle :

$$\sigma_{incoh} = 4\pi(b_{incoh})^2 = 4\pi(\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2) \quad (III.19)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} \right)_{incoh} = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{N} \frac{k_f}{k_0} (b_{incoh})^2 \sum_j^N \int_{-\infty}^{+\infty} \langle e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j(0)} e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (III.20)$$

La section efficace de diffusion incohérente correspond à la section efficace de l'atome lié. La diffusion incohérente décrit les propriétés individuelles des atomes composant le matériau étudié⁷⁶.

Les paramètres de diffusion totale du système sont donnés par ces deux types de diffusion.

$$\sigma_{tot} = \sigma_{coh} + \sigma_{incoh} = 4\pi[(b_{coh})^2 + (b_{incoh})^2] = 4\pi \langle b^2 \rangle \quad (III.21)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} \right)_{tot} = \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} \right)_{coh} + \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} \right)_{incoh} \quad (III.22)$$

La longueur de diffusion varie d'un isotope à un autre entrainant ainsi la variation des sections efficaces de diffusion cohérente et incohérente. C'est pourquoi dans les

matériaux organiques hydrogénés, le neutron reste le meilleur outil pour sonder leur dynamique moléculaire. L'hydrogène ayant une section efficace de diffusion incohérente $\sigma_{incoh}(H) = 79.7 \text{ barn}$ pour une section efficace de diffusion cohérente $\sigma_{coh}(H) = 1.76 \text{ barn}$ favorise l'étude de la diffusion incohérente par les neutrons. Dans certaines expériences l'hydrogène est remplacé par son isotope le deutérium pour éviter tout bruit de fond. Par ailleurs d'autres éléments chimiques par rapport à leurs propriétés d'absorption faibles ou respectivement fortes sont utilisés comme conteneurs d'échantillon (aluminium et vanadium) ou respectivement écrans (cadmium et gadolinium) pour éviter les réflexions parasites⁷⁵.

Cependant la longueur de diffusion et la section efficace de diffusion ne sont pas mesurables directement avec les techniques de diffusion. Ces paramètres sont reliés à des fonctions interprétables après mesure.

II.1.2.2) Fonction de diffusion intermédiaire, facteur de structure et

Fonction de corrélation

En fonction du spectromètre utilisé, deux types de grandeurs très utiles pour l'interprétation physique sont mesurables. Ce sont la fonction de diffusion intermédiaire $I(\vec{Q}, t)$ et le facteur de structure dynamique (ou fonction de diffusion) $S(\vec{Q}, \omega)$ qui en est la transformée de Fourier en fonction du temps.

La **fonction de diffusion intermédiaire** se définit par :

$$I(\vec{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_j^N \sum_l^N \langle e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j(0)} e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_l(t)} \rangle \quad (\text{III.23})$$

Sa transformée de Fourier

$$S(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} I(\vec{Q}, t) e^{-i\omega t} dt \quad (\text{III.24})$$

est directement reliée aux sections efficaces :

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} \right)_{coh} = \frac{1}{2\pi N} \frac{k_f}{k_0} \sigma_{coh} S_{coh}(\vec{Q}, \omega) \quad (\text{III.25})$$

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} \right)_{incoh} = \frac{1}{2\pi N} \frac{k_f}{k_0} \sigma_{incoh} S_{incoh}(\vec{Q}, \omega) \quad (\text{III.26})$$

La fonction de diffusion intermédiaire $I(\vec{Q}, t)$ est elle-même une transformée de Fourier spatiale de la **fonction de corrélation** $G(\vec{r}, t)$. Dans le cas de la diffusion cohérente, $G(\vec{r}, t)$ est une fonction de corrélation de paires, alors que dans le cas de la diffusion incohérente qui nous intéressera tout particulièrement dans ce travail, $G(\vec{r}, t)$ est une fonction d'autocorrélation. Cette fonction d'autocorrélation doit être

interprétée comme la probabilité de trouver un atome i à la position $\vec{r}(t)$ à l'instant t alors qu'il était à la position $\vec{r}(0)$ à l'instant $t=0$.

II.1.2.3) Facteur de structure et fonction de diffusion dynamique

Dans une expérience de diffraction de neutrons, la structure des matériaux est étudiée via ce qu'on appelle le facteur de structure statique (cohérent). Ce dernier se mesure sur un spectromètre à deux axes qui n'analyse pas l'énergie des neutrons diffractés au même angle 2θ . Le signal est donc proportionnel à la quantité :

$$S(\vec{Q}) = \int S(\vec{Q}, \omega) d\omega \quad (\text{III.27})$$

Si on souhaite obtenir des informations sur les processus dynamiques dans l'échantillon, il est nécessaire d'accéder au détail du facteur de structure dynamique, c'est-à-dire d'analyser l'énergie des neutrons diffusés dans une direction donnée.

On accède alors directement expérimentalement soit à la fonction de diffusion intermédiaire (par exemple par technique de « spin-echo »), ou au facteur de structure dynamique (par exemple par techniques dites de « temps de vol » ou de « backscattering »). Ces fonctions dynamiques vont être déterminées dans le cas de la diffusion incohérente par les différents mouvements moléculaires (individuels) actifs. En supposant que ces mouvements sont des processus stochastiques, et que leurs différentes composantes translationnelles, rotationnelles ou vibrationnelles sont indépendantes, les fonctions d'autocorrélation correspondantes (ou les fonctions de diffusion intermédiaires qui en sont les transformées de Fourier) qui représentent des probabilités de présence se factorisent

$$I_{incoh}(\vec{Q}, t) = I_T(Q, t) \times I_R(Q, t) \times I_u(Q, t) \quad (\text{III.28})$$

La fonction de diffusion dans le domaine fréquentiel est donc un produit de convolution des différentes contributions indépendantes à la dynamique.

$$S_{incoh}(\vec{Q}, \omega) = S_T(\vec{Q}, \omega) \otimes S_R(\vec{Q}, \omega) \otimes S_u(\vec{Q}, \omega) \quad (\text{III.29})$$

Les termes de **vibration** (vibration interne et vibration et libration du réseau) peuvent souvent dans la région quasiélastique être assimilés à un facteur Debye Waller :

$$S_u(\vec{Q}, \omega) = \exp(-2W_u(Q)) \quad (\text{III.30})$$

➤ Les mouvements **purement diffusifs** obéissent à la **loi de Fick**. Dans le cas de la diffusion incohérente des neutrons, la fonction d'auto-corrélation $G_a(\vec{r}, t)$ est donc reliée à la **constante de diffusion** D_t par⁷⁶:

$$\frac{\partial G_a(\vec{r}, t)}{\partial t} = D_t \nabla^2 G_a(r, t) \quad (\text{III.31})$$

Une résolution de l'équation de diffusion (III.31) donne la fonction d'autocorrélation $G_a(\vec{r}, t)$ dont la transformée de Fourier spatiale aboutit à sa fonction intermédiaire de diffusion incohérente :

$$I_a(\vec{Q}, t) = \exp[-Q^2 D |t|] \quad (\text{III.32})$$

La fonction de diffusion incohérente est obtenue par la transformée de Fourier de cette fonction intermédiaire de diffusion et s'exprime sous forme d'une fonction Lorentzienne :

$$S_D(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{\pi \hbar} \frac{D_t Q^2}{(D_t Q^2)^2 + \omega^2} \quad (\text{III.33})$$

qui présente une demi-largeur à mi-hauteur qui augmente comme le carré du vecteur de transfert :

$$HWHM = D_t Q^2 \quad (\text{III.34})$$

➤ Si les mouvements restent purement locaux (rotations moléculaires, fluctuations de fonctions latérales...), les diffuseurs ne se déplacent jamais loin de leur position d'origine et il n'y a donc pas de perte complète de corrélation même aux temps très grands. La fonction de diffusion contient donc un terme purement élastique $I_{incoh}(\vec{Q}, t = \infty)$ et une partie quasiélastique $I_{incoh}^q(\vec{Q}, t)$ ⁷⁵ qui dépend du temps :

$$I_{incoh}(\vec{Q}, t) = I_{incoh}(\vec{Q}, t = \infty) + I_{incoh}^{quasi}(\vec{Q}, t) \quad (\text{III.35})$$

$$S_{incoh}(\vec{Q}, \omega) = I_{incoh}(\vec{Q}, t = \infty) \delta(\omega) + S_{incoh}^{quasi}(\vec{Q}, \omega) \quad (\text{III.36})$$

Le rapport entre l'intensité élastique et l'intensité totale est appelé facteur de structure incohérent élastique (Elastic Incoherent Structure Factor, EISF). L'EISF nous donne une information sur la géométrie du mouvement.

Dans la plupart des matériaux moléculaires, les mouvements translationnels sont lents (typ. 10^{-11} s à 10^{-9} s) alors que les mouvements relaxionnels locaux sont souvent plus rapides (10^{-13} s à 10^{-11} s). Le choix des expériences de diffusion sera donc piloté par la nécessité d'avoir une résolution et/ou une fenêtre d'observation suffisante pour mesurer correctement la réponse quasiélastique liée à une dynamique moléculaire considérée.

II.1.3) Dispositifs expérimentaux : diffractomètres et spectromètres

L'étude des structures des cristaux liquides a été réalisée sur le diffractomètre aux petits angles à haute résolution PAXY installé sur un guide de neutrons froids du réacteur Orphée du Laboratoire Léon Brillouin (LLB) du CEA de Saclay / France.

La dynamique moléculaire des cristaux a été d'abord sondée par le spectromètre de rétrodiffusion (backscattering, BS) IN16 du réacteur à haut flux de l'Institut Laue Langevin (ILL) de Grenoble / France, pour étudier la dynamique quasiélastique lente de ces matériaux. Cette étude a été complétée pour les dynamiques plus rapides par des mesures sur le spectromètre temps de vol (Time of flight, TOF) réalisé avec le spectromètre IN5B de L'ILL.

II.1.3.1) Diffractométrie par diffusion aux petits angles

PAXY est un diffractomètre permettant de mener des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA). Le principe de la DNPA consiste à mettre un échantillon dans un faisceau monochromatique de neutrons de faible divergence, de longueur d'onde λ et à mesurer l'intensité diffusée $I(2\theta)$ en fonction de l'angle de diffusion. Le vecteur de diffusion élastique est relié à cet angle par :

$$Q = \left(\frac{4\pi}{\lambda} \right) \sin(\theta) \quad (\text{III.37})$$

Pour accéder par diffraction à des informations sur des structures de taille nanométrique comme c'est le cas pour nos échantillons CDLCs confinés, il est nécessaire de mesurer $S(Q)$ pour de petites valeurs de Q et donc de petits angles de diffraction.

L'instrument est installé en bout du guide de neutrons froids G2 du réacteur d'Orphée de Saclay.

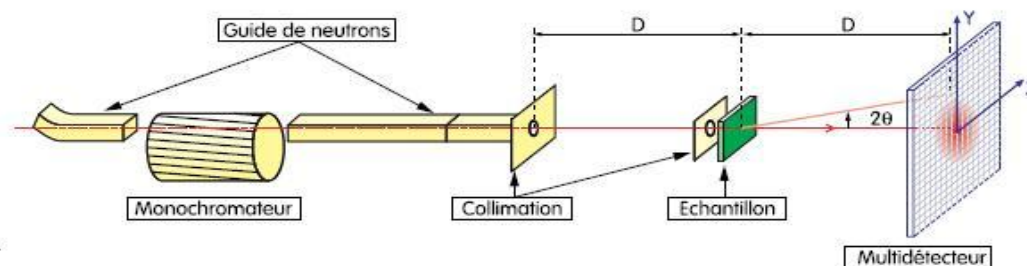


Figure III.2: Schéma de principe de PAXY

Le faisceau primaire de neutrons est monochromatisé à l'aide d'un sélecteur mécanique qui permet de choisir une longueur d'onde des neutrons comprise entre 3 et 20 Å. Au niveau de PAXY, le module du vecteur de transfert varie entre 0.03 et 0.1 nm⁻¹. Le faisceau monochromatique de neutrons est ensuite focalisé à l'aide d'un collimateur sur l'échantillon qui se trouve à une distance D du détecteur plan XY. En jouant sur la distance D échantillon-détecteur qui varie entre 1 et 7 nm on peut réduire l'angle de diffusion jusqu'à $\theta < 5^\circ$. C'est pourquoi on parle diffusion de neutrons aux petits angles. Par rapport à l'expérience menée, plusieurs types d'environnements échantillon (cryostat, cryofour, champs magnétique,...) existent. Le multidétecteur plan XY est constitué de 15500 cellules (surface 5×5mm² chacune). Le gaz de détection est le trifluorure de bore (BF_3). Les traitements de données se font en utilisant des programmes mis à disposition par le LLB.

II.1.3.2) Spectromètres pour l'étude de la dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire de nos matériaux a été étudiée par diffusion quasiélastique de neutrons avec deux spectromètres complémentaires. La diffusion quasiélastique par rétrodiffusion a d'abord été utilisée pour déterminer l'ensemble des mouvements lents tels que les déplacements à longue distance (10^{-10} - 10^{-9} s) ou les réorientations de groupements chimiques ou de molécules entières (10^{-11} - 10^{-12} s). Alors qu'on a eu recours au spectromètre de temps de vol (TOF) pour aller sonder

les éventuels mouvements les plus rapides comme les relaxations intramoléculaires (10^{-14} - 10^{-15} s).

II.1.3.2.1) Spectromètre à rétrodiffusion (backscattering, BS) : IN16

➤ *Principe du BS*

Le principe consiste à minimiser la dispersion des ondes (ici les neutrons) pendant la diffusion en se basant sur la loi de Bragg (III.38). Dans cette diffusion, les neutrons sont rétrodiffusés par un cristal choisi de manière adéquate (monocristaux de silicium).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{III.38})$$

où d est la distance entre les plans atomiques, θ est l'angle de Bragg entre ces plans et le faisceau incident et n un entier non nul.

La dérivation logarithmique de la formule de Bragg (III.38) donne la fenêtre spectrale du faisceau réfléchi:

$$\frac{\delta\lambda}{\lambda} = \frac{\delta d}{d} + (\cot \theta) \delta\theta \quad (\text{III.39})$$

La formule (III.39) montre qu'elle sera nulle si un cristal parfait ($\delta d = 0$) est utilisé en rétrodiffusion $2\theta = 180^\circ$ ⁷⁷.

L'expérience consiste d'abord à envoyer un faisceau de neutrons monochromatiques sur un cristal placé en position de rétrodiffusion et animé d'un mouvement oscillatoire qui module le faisceau par effet Doppler et le renvoie à une longueur d'onde $\lambda = \lambda_0 + \Delta\lambda(t)$ sur l'échantillon par rétrodiffusion. L'échantillon diffuse les neutrons sur les analyseurs sphériques qui l'entourent. Les neutrons sont là encore diffusés par rétrodiffusion sur l'échantillon par les analyseurs, qui ne sélectionnent que les neutrons de longueur d'onde λ_0 et les renvoient sur les détecteurs.

La variation d'énergie δE est engendrée par le mouvement du Doppler. Ce qui veut dire si le Doppler est arrêté on sera en condition de diffusion élastique ($E_0 = E_f$). Cette condition est utilisée pour faire des scan-élastiques en température durant la manipulation.

➤ **IN16** est un spectromètre à haute résolution en énergie avec un grand flux de neutrons incidents. Il est installé sur le guide de neutrons froids H53 de la source froide l'institut Laue Langevin (ILL) de Grenoble.

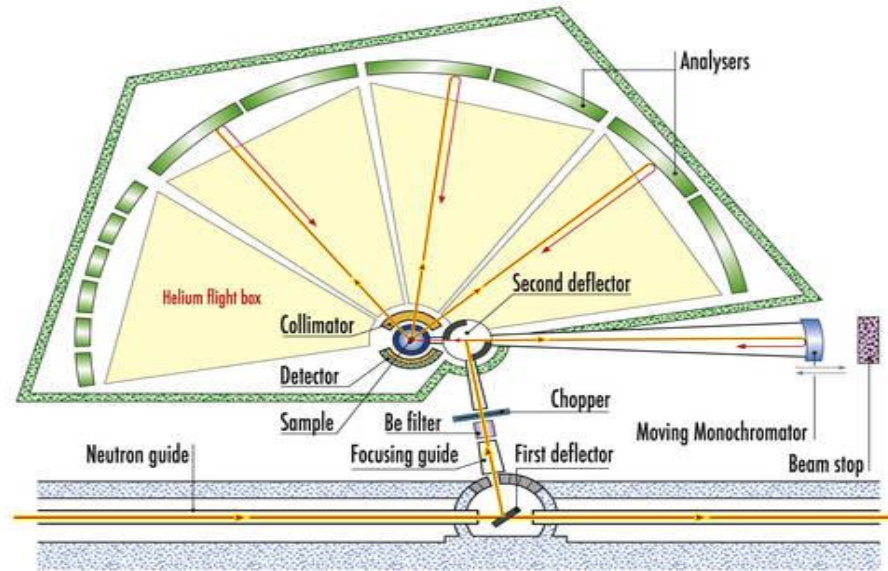


Figure III.3: Schéma du spectromètre à rétrodiffusion(Backscattering) IN16 Grenoble⁷⁸.

Dans ce spectromètre les neutrons empruntent le guide de faisceau « blanc » pour arriver d'abord sur un premier déflecteur lié à un chopper en graphite permettant de faire un premier tri du faisceau focalisé après passage au filtre en Béryllium (refroidi de manière continue avec de l'azote liquide). Puis les neutrons arrivent sur un second déflecteur en graphite qui les envoie sur le monochromateur de la machine-Doppler. La machine Doppler opère sur un système de fréquences variables avec une fréquence maximale de $14H_z$ qui permet au spectromètre d'atteindre une fenêtre maximale d'énergie ($\delta E = \pm 15 \mu eV$) à haute résolution (1 à 3 μeV). L'environnement échantillon de l'IN16 est constitué d'un four (300-1300K) ou d'un cryofour (1.5-540K).

Grâce à toutes ces caractéristiques, IN16 reste un spectromètre puissant pour étudier la dynamique moléculaire des liquides moléculaires, des polymères et des systèmes complexes.

II.1.3.2.2) Spectromètre à temps de vol (time of flight, TOF): IN5B

➤ Principe du temps de vol

Contrairement aux spectromètres précédents, les spectromètres à temps de vol sont de géométrie directe ou inverse.

Dans une expérience de diffusion quasiélastique de neutrons à temps de vol, les neutrons incidents (masse m_n) d'énergie incidente E_0 constante sont diffusés dans un angle de diffusion 2θ avec une énergie E_f :

$$E_0 = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m_n}, \quad k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0} \quad (\text{III.40})$$

$$E_f = \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m_n}, \quad k_f = \frac{2\pi}{\lambda_f} \quad (\text{III.41})$$

Les lois de conservations du moment de diffusion $\vec{Q}$ et de l'énergie $\hbar\omega$ de transfert sont écrites comme suit :

$$\vec{Q} = \vec{k}_f - \vec{k}_0; \quad \hbar\omega = E_f - E_0 \quad (\text{III.42})$$

Le principe des spectromètres à temps de vol consiste à déterminer l'énergie diffusée E_f de chaque neutron à partir de la détermination de la vitesse v_f des neutrons diffusés. Sur une distance fixe (le plus souvent la distance échantillon-détecteur L_{SD}) connue du trajet des neutrons on peut mesurer le temps de vol t par synchronisation entre l'instant de détection et l'instant où le faisceau incident a été envoyé sur l'échantillon. Le calcul de la vitesse et de l'énergie se fera avec les formules classiques:

$$v_f = \frac{L_{SD}}{t}; \quad E_f = \frac{1}{2} m_n v_f^2 \quad (\text{III.43})$$

Le spectre de temps de vol $\frac{\delta^2 \sigma}{\delta \Omega \delta t}$ est relié au spectre en énergie par la relation :

$$\frac{\delta^2 \sigma}{\delta \Omega \delta t} = \left(\frac{\delta \omega}{\delta t} \right) \frac{\delta^2 \sigma}{\delta \Omega \delta \omega} \quad (\text{III.44})$$

Etant donné que le facteur de structure dynamique est liée au spectre en énergie par :

$$\frac{\delta^2 \sigma}{\delta \Omega \delta \omega} = N \frac{k_f}{k_0} \frac{\sigma}{4\pi} S(\vec{Q}, \omega) \quad (\text{III.45})$$

On peut réécrire le facteur de structure dynamique en fonction de du temps et du spectre temporel par la formule^{79,80}:

$$S(\vec{Q}, \omega) \propto \frac{1}{t^4} \frac{\delta^2 \sigma}{\delta \Omega \delta t} \quad (\text{III.46})$$

La formule (III.46) fait apparaître un facteur en $\frac{1}{t^4}$ qui peut fortement déformer les spectres des résultats surtout quand le temps devient important⁸⁰.

➤ **Remarque :**

Dans les expériences de BS comme de TOF, ce n'est pas le spectre théorique en énergie (III.45) qui est mesuré. Le spectre obtenu en pratique est une convolution du facteur de structure dynamique $S(\vec{Q}, \omega)$ avec la fonction de résolution de l'appareil notée $\Re(\omega)$. Finalement on aura donc un spectre sous la forme :

$$\frac{\delta^2 \sigma}{\delta \Omega \delta \omega} = N \frac{k_f}{k_0} \frac{\sigma}{4\pi} S(\vec{Q}, \omega) \otimes \mathcal{R}(\omega) \quad (\text{III.47})$$

Théoriquement, cette fonction de résolution est approximée par une fonction gaussienne ou une fonction lorentzienne. Alors qu'en pratique, comme elle varie faiblement en énergie dans la région quasiélastique, on peut la mesurer avec un diffuseur purement élastique (le vanadium par exemple).

➤ **IN5B** est un spectromètre à haute résolution avec une grande flexibilité sur le choix de la longueur d'onde. Il est à géométrie directe et est installé sur le guide H16 de neutrons froids de l'ILL de Grenoble. La **figure III.4** est une représentation du spectromètre à temps de vol IN5.

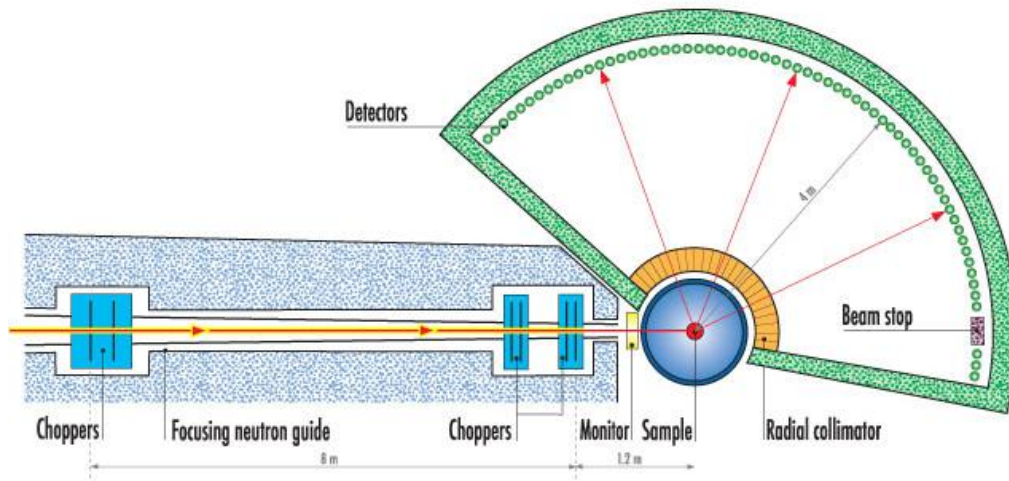


Figure III.4: Schéma du spectromètre à temps de vol (TOF) IN5B Grenoble⁷⁸.

Ce spectromètre est formé de deux grandes parties. La première partie est constituée du guide de neutrons avec trois choppers (spectromètre primaire). La deuxième partie est la « zone de vol » qui s'étend de la sortie de la dernière paire de choppers aux détecteurs (spectromètre secondaire). Chaque chopper est constitué d'une paire de disques ayant chacun deux fentes placées symétriquement. Ces disques sont proches (15 cm pour la première paire et 5 cm pour les autres) l'un de l'autre et tournent en sens inverse avec une grande vitesse.

En effet le faisceau « blanc » de neutrons est d'abord haché sous forme de pulses de neutrons par une première paire de disques (Pulsing chopper ; P) avant d'être dispersé dans le guide de neutrons. Les pulses de neutrons arrivent sur la dernière paire de disques figure III.5 (chopper de monochromatisation ; M) qui sélectionne les neutrons qui doivent passer à l'étape suivante en choisissant leur longueur d'onde. Le premier chopper et le dernier sont séparé de huit mètres (8m) et sont déphasés. Enfin les neutrons monochromatisés entrent dans la « chambre de vol » après une interaction avec l'échantillon (situé à 1.2m). Cependant un risque de recouvrement de deux pulses successifs de ces neutrons monochromatisés avant les détecteurs n'est pas exclu. C'est pourquoi un troisième chopper d'antirecouvrement qui sépare le temps des pulses avant leur arrivée aux détecteurs est ajoutée à la dernière paire de disques. Ce chopper tourne avec une vitesse plus faible.

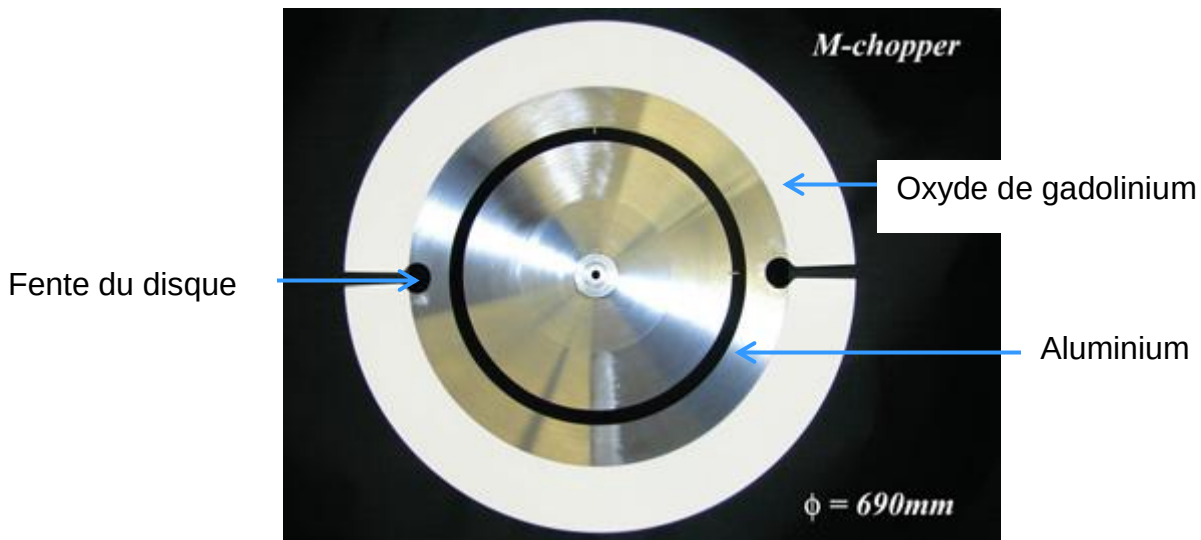


Figure III.5: Disque en aluminium avec une paire de fentes placées symétriquement pour les choppers de monochromatisation sur IN5B. La partie blanche est de l'oxyde de gadolinium, un absorbeur de neutrons⁸⁰. Ce disque a un diamètre de $\phi = 69\text{cm}$.

Par ailleurs les détecteurs sont constitués de tube d'Hélium (^3He). Ce spectromètre est aussi doté d'un environnement échantillon fourni dont un cryofour (2.5K à 600K), un cryostat (1.5K à 310K), un four (300° à 1600°C),...

Grâce à la flexibilité de choix sur sa la longueur d'onde incidente λ_0 (0.18 à 2 nm) et son système de choppers à grande vitesse, IN5B est un instrument à haute résolution $\frac{\delta E}{E} = 1\%$, $100\mu\text{eV}$ à $\lambda_0 = 0.5\text{nm}$.

➤ **Corrections et traitements des données :**

Une étape importante de la diffusion quasiélastique de neutrons à temps de vol est les corrections et le traitement des données basés sur la synoptique de la figure III.6. Ce traitement consiste à transformer les données TOF vers leur correspondance en énergie $S(Q, \omega)$.

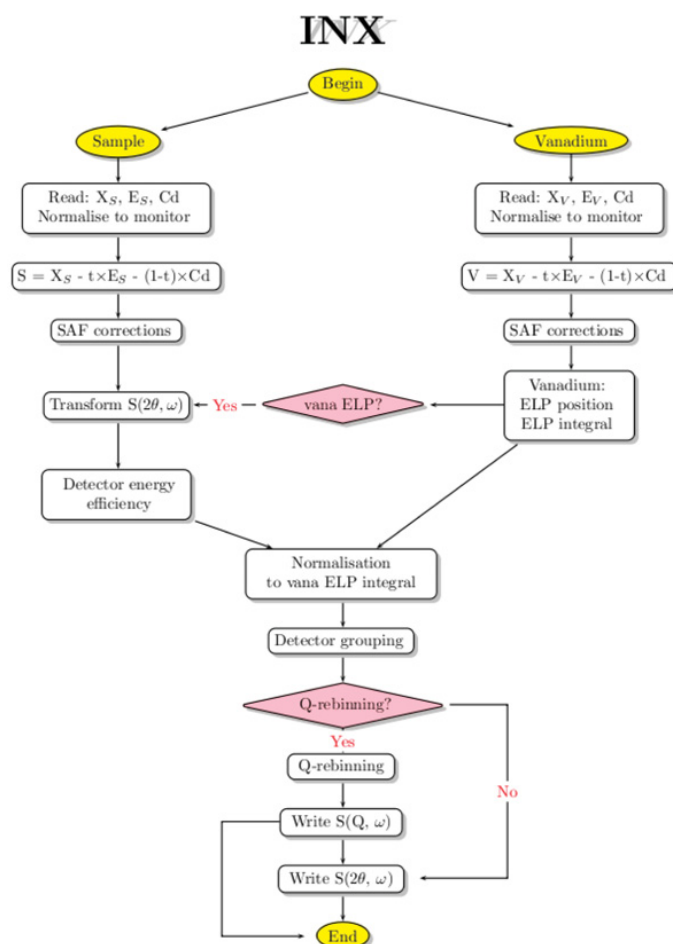


Figure III.6: Synoptique du traitement des données de TOF ⁸⁰

II.2) La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

II.2.1) Introduction

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire apparaît aujourd'hui comme étant l'une des techniques d'analyse les plus importantes en chimie moléculaire et chimie physique. Depuis sa découverte par Felix Boch et Edward Purcell (Prix Nobel en 1952), les méthodologies et les matériels RMN ont bénéficié de percées conceptuelles et technologiques numériques, permettant une extension extraordinaire des informations accessibles sur la structure locale des matériaux. Aujourd'hui, les applications RMN peuvent être trouvées dans plusieurs domaines scientifiques, spécialement médical, où les techniques de l'imagerie résonance magnétique (IRM) fournissent des moyens bien connus et puissants pour des diagnostics subtils.

Dans les laboratoires de chimie et de physique, la spectroscopie RMN apparaît complémentaire à d'autres techniques d'analyse structurale comme la diffraction des rayons X. En effet, sa sélectivité (observation d'un seul type de noyaux permet d'investir une très grande classe de matériaux : liquides, cristaux, solides organiques ou inorganiques désordonnés....

Durant cette dernière décennie, l'utilisation d'un champ magnétique fort pour les dispositifs de spectroscopie RMN a permis d'obtenir une très grande sensibilité et

une haute résolution spectrale même pour les échantillons réputés inobservables. Par conséquent, une compétition mondiale pour le contrôle du marché a conduit à la fabrication des cryoaimants capables de produire des champs de plus en plus forts. Des champs au dessus de 20 Tesla peuvent être trouvés dans plusieurs pays, même si le coût de la maintenance est très élevé pour la plupart des laboratoires standards : certains parmi eux en Europe sont ouverts à la communauté scientifique comme des installations à grande échelle (de la même manière que les réseaux synchrotron ou les réacteurs pour la diffusion de neutron).

II.2.2) Le magnétisme nucléaire

Comme les électrons, un noyau nucléaire possède un moment magnétique $\vec{\mu}$ associé à son moment de spin angulaire $\vec{S}$. Ces deux vecteurs sont simplement liés :

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{S} \quad (\text{III.48})$$

où γ est le rapport gyromagnétique des noyaux.

II.2.3) Effet Zeeman et spectroscopie RMN

Le but de la RMN est de fournir les propriétés de ce magnétisme nucléaire. La première est de laisser les moments magnétiques nucléaires interagir avec un grand champ magnétique statique $\vec{B}_0$ (Effet Zeeman). L'Hamiltonien du système est alors :

$$H = \hbar \gamma B_0 S_z = \hbar \omega_0 S_z \quad (\text{III.49})$$

La présence du champ statique brise la dégénérescence des états magnétiques des noyaux, et donne naissance aux niveaux d'énergie $2S+1$ séparés par le même gap d'énergie $\hbar \omega_0$ (cf. figure III.7).

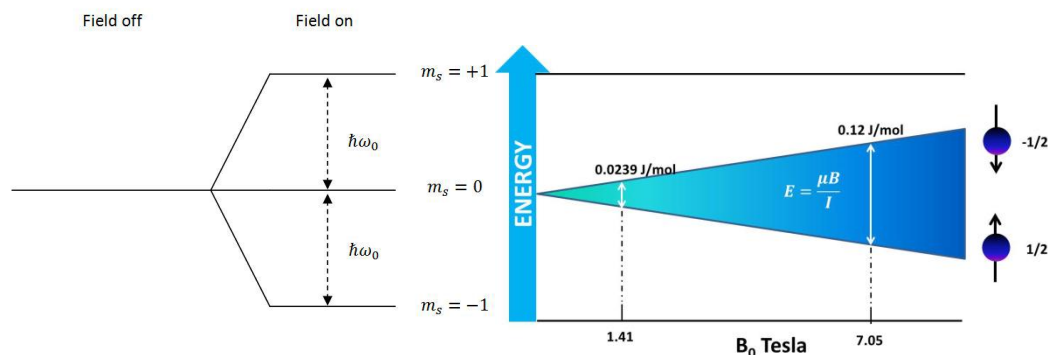


Figure III. 7 : Effet Zeeman : (gauche) diagramme d'énergie pour un spin $S=1$, (droite) dépendance de l'éclatement Zeeman en fonction du champ pour un spin $S = \frac{1}{2}$.

La fréquence Zeeman ω_0 est déterminée par le rapport gyromagnétique γ , (car $\omega_0 = \gamma B_0$) et est donc caractéristique du noyau donné. Les fréquences Zeeman de différents noyaux sont typiquement séparées par quelques dizaines de MHz, et ne peuvent pas donc être mesurées simultanément dans la même expérience à cause de la largeur de bande finie des récepteurs électroniques. Pour cette raison, la RMN est une technique très sélective : elle fournit des informations sur l'environnement chimique d'un élément donné dans l'échantillon (choisi en orientant le matériel expérimental à la fréquence Zeeman de cet élément).

Les spectromètres RMN sont nommés en accord avec la fréquence Zeeman des noyaux ^1H . Durant nos expériences, nous avons utilisé un spectromètre 300 MHz, pour lequel le champ magnétique est de 7.1 T.

II.2.4) Principe de la RMN

En principe la RMN:

- réalise l'éclatement des niveaux Zeeman par un champ magnétique statique intense et homogène.
- entraîne une transition entre ces niveaux pour provoquer leur séparation. Ces transitions sont excités par l'application de radiofréquence (rf) de champ magnétique pulsée,
- enregistre le signal magnétique émis par l'échantillon après son excitation.

Par conséquent, le dispositif RMN doit fournir :

- Un aimant très puissant (des champs supérieurs à 7 T),
- Haute fréquence (MHz) et haute puissance électronique pour générer, amplifier et acquérir des signaux rf,
- une sonde à échantillon de haute qualité permettant l'observation de plusieurs noyaux simultanément, si possible sur une large plage de température.

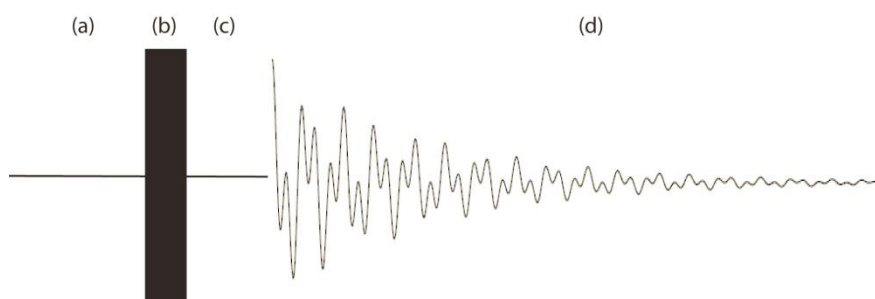


Figure III.8 : Simple séquence de mesure RMN : (a) Thermalisation de l'échantillon, (b) Champ rf pulsé (excitation des transitions), (c) sonde temps mort, (d) enregistrement de la magnétisation fluctuante de l'échantillon (FID- free induction decay).

- L'aimant

Un champ magnétique statique est produit par un courant électrique intense dans une bobine. Aujourd'hui, la nécessité de champs de plus de 5 T empêche l'utilisation de bobines de cuivre standard. En effet, l'effet Joule dans ces électroaimants produirait une très grande élévation de la température, même avec un refroidissement efficace avec de l'eau.

Par conséquent, des champs RMN élevés sont maintenant produits en utilisant des cryoaimants modernes grâce aux bobines supraconductrices (généralement faites d'alliages de Niobium) fonctionnant à des températures en dessous de 10K. Pour maintenir cette température, la bobine est noyée dans un bain d'hélium liquide entouré par un vide et un réservoir d'azote liquide (cf. figure III.9).

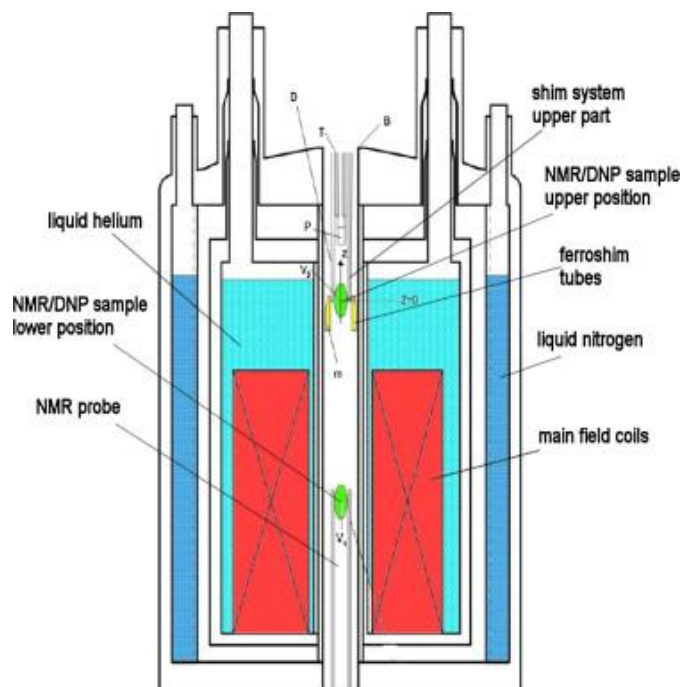


Figure III. 9 : Cryoaimant RMN

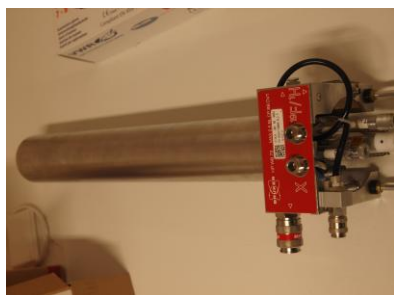
Grâce aux propriétés supraconductrices de la bobine, le courant électrique produisant le champ est seulement injecté durant l'installation du matériel, et n'a plus besoin d'être ajusté ensuite.

- La sonde

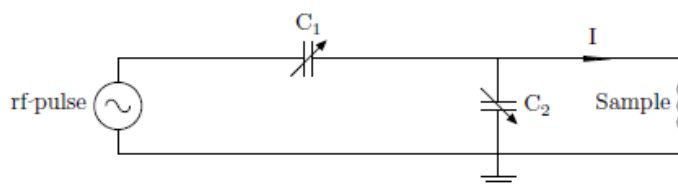
L'échantillon est placé dans la sonde (cf. figure III.10 a)), dont les dimensions permettent une localisation précise de l'échantillon dans la région du cryoaimant où le champ statique est plus homogène.

Dans la sonde, l'échantillon est entouré d'une petite bobine (généralement de « cage d'oiseau » ou en forme de solénoïde). Cette bobine est utilisée pour à la fois appliquer des excitations rf à l'échantillon (cf. figure III.8 (b)) et enregistrer sa décroissance d'induction libre (cf. figure III.10).

Le couple échantillon- bobine dans la sonde est équivalent à une inductance L . Le couplage propre de l'échantillon à la puissance des excitations rf et aux chaînes de réception durant l'acquisition nécessite une adaptation d'impédance du circuit électrique de la sonde. Ce ci est achevé en ajoutant au circuit une partie résistive R et aussi un condensateur « d'adaptation » variable C_2 . Bien sûr, ce circuit doit aussi être à l'écoute pour l'absorption de résonance à la fréquence de Zeeman des noyaux considérés. Tout ce ci sera terminé par un second condensateur C_2 « de raccordement » (cf. figure III.10 b)).



a)



b)

Figure III.10 : a) Sonde RMN « MAS » permettant une rotation uniaxiale rapide de l'échantillon et deux canaux d'observation, b) schéma électrique simple d'un seul canal d'une sonde RMN. C_1 et C_2 condensateurs respectivement d'adaptation et de raccordement.

- Acquisition et traitement du signal

Le signal RMN brut est acquis tout juste après l'application de pulses rf très puissants à l'échantillon, c'est durant la période où le système de spins évolue transitoirement hors d'équilibre. Le signal RMN mesuré se contient donc dans une fonction de domaine de temps décroissante $S(t)$ appelée « free induction decay, FID ». $S(t)$ est une fonction décroissante parce que le système de spins perd la cohérence à travers un mécanisme en deux étapes : premièrement, l'inhomogénéité dans l'échantillon crée une décohérence de phase des différentes contributions RMN (temps de décroissance court T_2^* , appelé temps de relaxation spin-spin), et deuxièmement, le système de spins relaxe en retour à l'équilibre thermique à travers l'échange d'énergie avec le réseau moléculaire (temps de décroissance long, T_1 appelé temps de relaxation spin-réseau).

La conversion du signal du domaine de temps en spectre RMN $S(\nu)$ est donnée par la transformée de Fourier rapide de $S(t)$. Cette étape du traitement des données permet également l'application de filtres numériques afin d'améliorer le rapport signal sur bruit (cf. figure III.11).

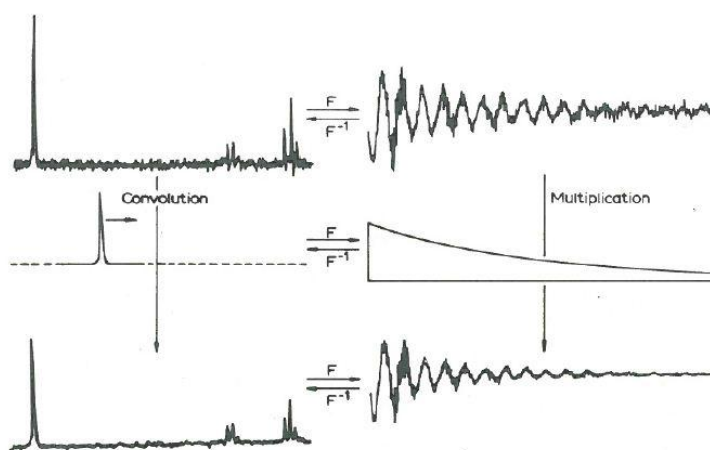


Figure III.11: conversion du signal du domaine de temps en spectre RMN et application du filtre numérique pour améliorer la qualité du signal.

II.2.5) Interactions magnétiques locales et informations RMN

Si tous les noyaux dans l'échantillon étaient soumis au seul et même effet Zeeman, ils contribueraient tous à une seule résonance à la fréquence $\omega_0 = \gamma B_0$, et la RMN serait très pauvre en information.

Heureusement, les spins nucléaires ne sont pas seulement soumis à l'effet Zeeman, mais aussi interagissent magnétiquement avec leur environnement (entourant les électrons de cœur et de valence, d'autres moments magnétiques voisins, des gradients de champ ...) à travers la perturbation du premier et du second ordre de l'effet Zeeman.

$$H = H_Z + \underbrace{H_1 + H_2 + \dots}_{\text{Interactions des spins locaux } \ll H_Z} \quad (\text{III.50})$$

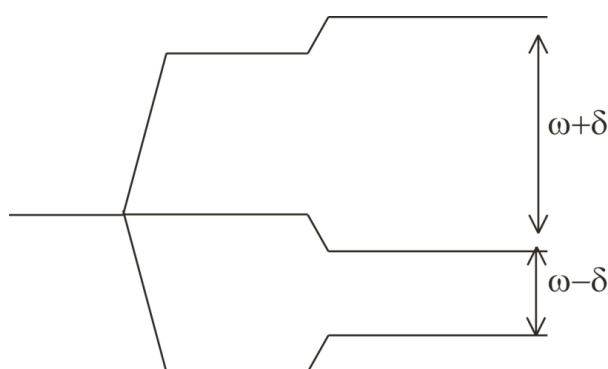


Figure III.12 : Modification schématique des niveaux d'énergie Zeeman pour un spin $S = 1$ due à quelque interaction locaux magnétiques.

Ces perturbations modifient clairement la séparation des niveaux d'énergie de spins, et donc les fréquences RMN (cf. III. 12). Ces fréquences se sont clairement écartées de la fréquence de Zeeman. Pour cette raison, il est fréquent de représenter les spectres RMN à une échelle réduite ppm (partie par million).

$$\omega_{ppm} = 10^6 \times \frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} \quad (\text{III.51})$$

La façon dont ces interactions locales modifient la position (et/ ou la forme) des lignes RMN est directement reliée à la structure moléculaire (nature des liaisons chimiques), la symétrie des sites atomiques ou aux mouvements moléculaires. Par conséquent, la RMN consiste en l'interprétation de la position et de la forme des raies spectrales mesurées dans le but d'accéder à ce genre de renseignement sur la structure et la dynamique moléculaires locales.

L'objectif de cette étude est d'illustrer comment ce type d'information peut être extrait à partir des spectres RMN. Afin d'avoir une idée plus précise sur la façon dont l'interaction locale peut altérer les spectres de RMN et de comprendre le type d'information révélé par ces spectres. Par ailleurs, il existe plusieurs interactions de spin les plus importantes couramment observées dans les spectres RMN sont détaillés ci-dessous.

- Le déplacement chimique

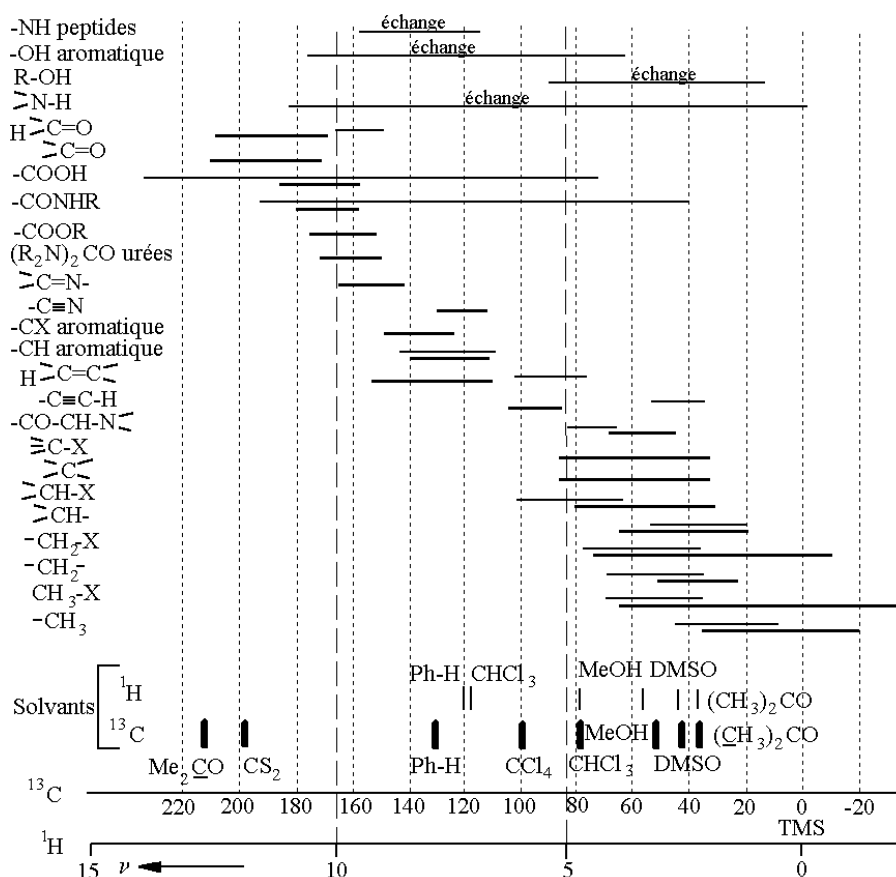


Figure III.13 : Comparaison des gammes de déplacements chimiques de ^1H et ^{13}C .

Les spins nucléaires appartiennent aux atomes, et sont donc entourés d'électrons. Un effet important de la densité électronique locale est d'écranter le champ magnétique externe: les spins ne sont pas directement soumis à $\vec{B}_0$ mais à un champ statique légèrement supérieur ou inférieur à cet écran. Ceci induit un décalage dit déplacement chimique de la raie RMN, ce qui peut être exprimé par le facteur d'écrantage σ simplement par :

$$\omega = \gamma(1 - \sigma)B_0 \quad (\text{III.52})$$

Les atomes ayant une densité électronique très faible (typiquement ^1H) ne sont donc pas soumis à un fort déplacement chimique, tandis que d'autres atomes tels que le ^{13}C et ^{31}P qui souvent se lient à des éléments électro-négatifs (comme l'oxygène) peuvent connaître des déplacements très forts, en fonction de la nature chimique du groupement fonctionnel, dans lequel ils sont impliqués.

Les électrons de valence aussi jouent un rôle très important: ils confèrent au déplacement chimique une forte sensibilité à la conformation des liaisons chimiques. Ils confèrent également un caractère anisotrope à l'interaction: en effet, σ est un tenseur possédant les principales valeurs w_{11} , w_{22} , w_{33} qui correspondent à la

situation dans laquelle le champ magnétique $\vec{B}_0$ est aligné avec les axes principaux X, Y et Z du tenseur (X, Y et Z ont une orientation fixe dans le réseau moléculaire). Par conséquent, la position de la raie RMN en présence d'interaction du déplacement chimique peut s'écrire:

$$\omega = \delta_{iso} + \frac{\Delta\sigma}{3+\eta} \{ (3\cos^2\theta - 1) - \eta \sin^2\theta \cos(2\phi) \} \quad (\text{III.53})$$

où

$$\delta_{iso} = \frac{\omega_{11} + \omega_{22} + \omega_{33}}{3}$$

$$\Delta\sigma = \omega_{33} - \omega_{11} \text{ et } \eta = \frac{\omega_{22} - \omega_{11}}{\omega_{33} - \delta_{iso}}$$

Les angles θ et ϕ représentent l'orientation du champ $\vec{B}_0$ par rapport à l'axe principal du tenseur de déplacement chimique. δ_{iso} est la partie isotrope de l'interaction chimique, $\Delta\sigma$ est appelé l'anisotropie du tenseur du déplacement chimique, et η son asymétrie. Dans de nombreux cas courants, σ est un tenseur symétrique ($\eta = 0$) et l'équation (III.53) se réduit à :

$$\omega = \delta_{iso} + \frac{\Delta\sigma}{3} (3\cos^2\theta - 1) \quad (\text{III.54})$$

A travers la dépendance des paramètres, δ_{iso} , $\Delta\sigma$ et η de la nature chimique et de la conformation du groupement fonctionnel des noyaux auxquels ils appartiennent, l'interaction de déplacement chimique fournit une information très riche sur la structure moléculaire, particulièrement utiles en chimie organique. Les déplacements chimiques couramment observés pour ^1H et ^{13}C sont montrés à la figure III.13.

Structure des cristaux liquides discotiques colonnaires confinés

Introduction

L'un des premiers objectifs de notre travail a été de mieux comprendre les effets du confinement sur les nanofils discotiques colonnaires obtenus par méthodes template.

Les connaissances sur les propriétés d'alignement et structurales des CLDCs confinés restent aujourd'hui faibles et morcelées. Plusieurs techniques ont été proposées pour maîtriser les paramètres influant sur les mécanismes d'alignement des CLDCs dans leur phase colonnaire¹⁵ et l'ordre colonnaire sur des monodomaines pour ces matériaux en volume^{82, 83}. Certains auteurs ont tenté de contrôler l'alignement des CLDCs dans des films minces ouverts et ils trouvent que la structure planaire est thermodynamiquement favorisée par les interactions de surface^{40,84, 85}. Steinhart a proposé une méthode alternative pour mettre en forme des nanofils orientés de CLDCs par auto-assemblage dans des templates poreux¹⁶. La maîtrise de ces propriétés d'alignement et structurales des CLDCs reste cependant cruciales pour l'optimisation de ces technologies templates.

Tout d'abord le comportement thermique des cristaux liquides et de leurs différentes phases en volume et confinées a été décrit par calorimétrie (DSC). Une attention particulière a également été portée à la qualité de l'ordre orientationnel au sein de la phase colonnaire, au travers d'une étude par RMN du solide. La nature précise des structures et textures des nanofils discotiques a ensuite été analysée par un ensemble complet de techniques de diffraction. Enfin, nous avons cherché à identifier et comprendre plus en profondeur la nature et l'importance relative des paramètres déterminant l'apparition des structures observées sous confinement, en particulier si et comment la nature chimique de la surface des solides poreux peut privilégier un ancrage planaire ou homéotrope des cristaux liquides.

I) Propriétés thermodynamiques et transitions de phases des CLDC

Nos études se sont portées sur l'Hexakis [pentyloxy] triphenylene (HPT) commercialisés par Synthon et sur le Pyrène-1, 3, 6,8-tetracarboxylic tétra 2-ethylhexylester (Py₄CEH) qui a été synthétisé par nos collaborateurs du Centre de Recherche de Paul Pascal (C.R.P.P) de Bordeaux². Le composé HPT, connu dans la littérature⁷³, se trouve en phase cristalline à la température ambiante et nous servira de référence.

I.1) Etude calorimétrique des CLDCs par DSC

I.1.1) Etudes des CLDCs bulk

La figure IV.1 montre les thermogrammes obtenus sur le HPT et le Py₄CEH sur des gammes respectivement de T= 0°C à T= 160°C et de T= -100°C à T= 150°C couvrant la totalité des événements thermiques observés pour ces composés, et mesurés à l'aide d'une rampe à 5°C/ min. Les pics endothermiques pointent vers le haut alors les exothermes sont orientés vers le bas.

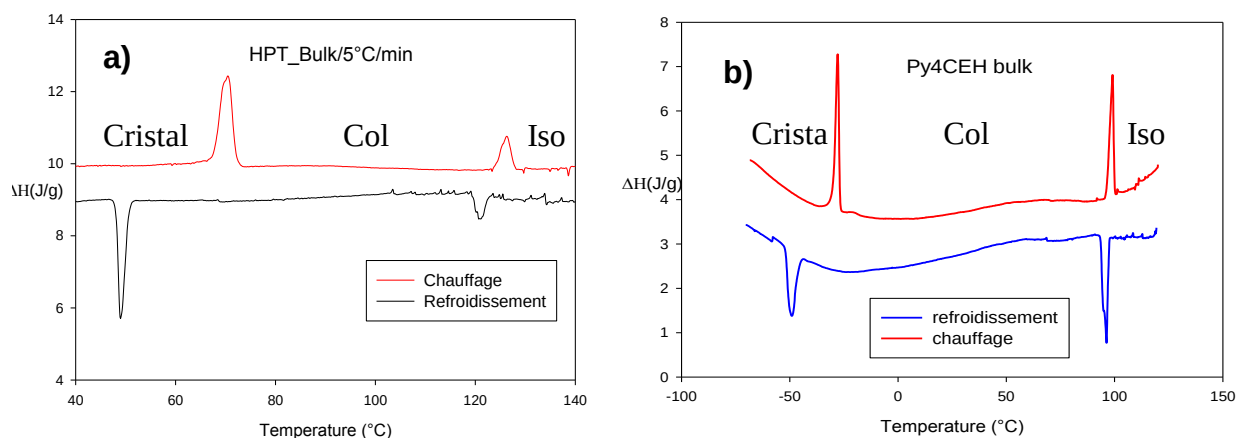


Figure IV.1: Thermogrammes **a)** HPT et **b)** Py₄CEH bulk mesurés avec une rampe à 5°C/ min

Les triphénilènes comme les dérivées pyrènes montrent l'existence de trois phases pendant leur étude calorimétrique^{2,73}. Dans le cas du HPT, la figure IV.1 montre qu'un pic endothermique est observé à la température $T = 65.9^\circ\text{C}$ avec une enthalpie de $\Delta H = 42 \text{ J/g}$. Ce pic est attribué à la transition cristalline/ colonnaire. Un second pic endothermique est observé à la température $T = 124^\circ\text{C}$ avec une enthalpie de $\Delta H = 9.2 \text{ J/g}$, et est attribué à une transition colonnaire/ isotrope. Cette transition isotrope / colonnaire est typique d'une transition du premier ordre comme on peut l'observer à la figure IV.2.

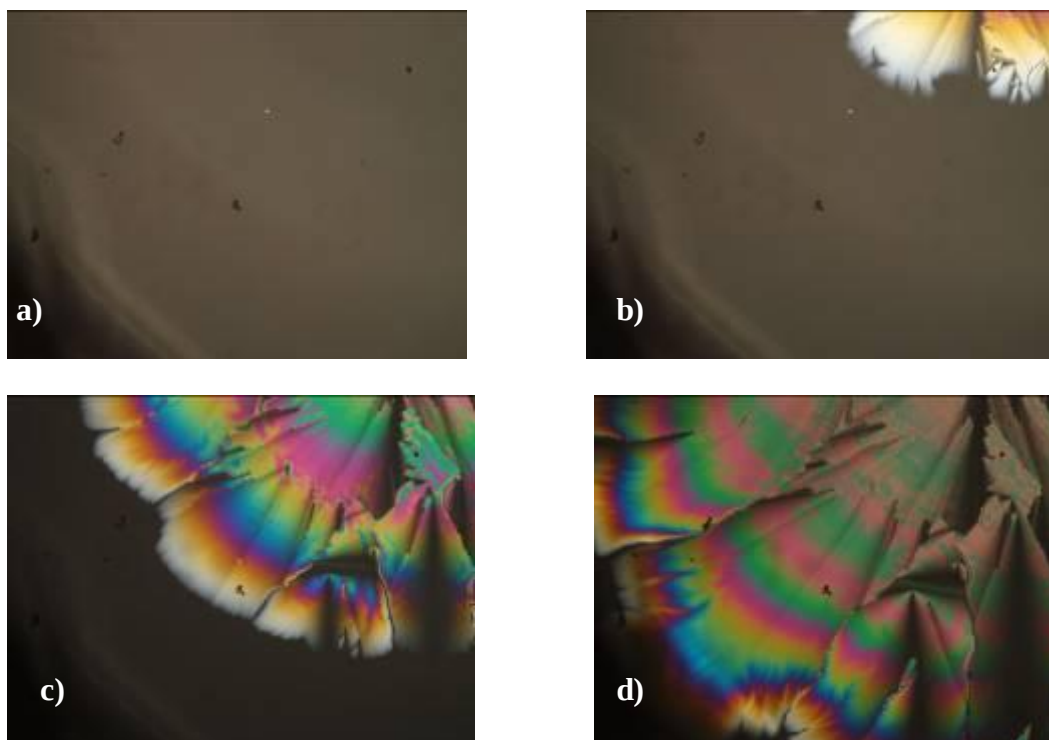


Figure IV.2: Clichés micrographiques entre polarisés croisés d'un film mince de HPT refroidi depuis la phase isotrope **a)** jusqu'à la phase colonnaire **d)** en passant par des températures intermédiaires **b)** et **c)**. Le dispositif d'asservissement en température génère des gradients pouvant aller jusqu'à 5K dans la gamme étudiée, rendant très imprécise la mesure de la température moyenne.

Sur cette figure, nous montrons que la microscopie optique polarisée révèle l'apparition de l'ordre colonnaire via l'observation d'une biréfringence optique. La répartition spatiale de cette biréfringence suggère un mécanisme de nucléation et de croissance de cette phase depuis la phase isotrope. La nucléation débute à partir de **b)** où les germes naissent et croissent au fur et à mesure jusqu'à **d)**. La simple existence d'une biréfringence démontre le développement d'une anisotropie dans le plan de la lame, c'est-à-dire un alignement planaire au minimum partiel des cristaux liquides sur la lame de verre⁸⁴.

De manière similaire, le pyrène montre une transition cristalline / colonnaire à la température $T = -34.9^{\circ}\text{C}$ avec une enthalpie de $\Delta H = 11.22 \text{ J/g}$ et une transition colonnaire/ isotrope à la température $T = 92.30^{\circ}\text{C}$ pour une enthalpie $\Delta H = 8.88 \text{ J/g}$. Tandis que le refroidissement donne une transition isotrope / colonnaire à une température un peu plus basse à $T = 89.6^{\circ}\text{C}$ avec une enthalpie de $\Delta H = 8.58 \text{ J/g}$ et la transition colonnaire/ cristalline apparaît à une température beaucoup plus basse à $T = -54.45^{\circ}\text{C}$ pour une enthalpie $\Delta H = 7.47 \text{ J/g}$. La dépression de la température de cristallisation est importante mais habituelle pour les transitions au caractère premier ordre fortement marqué comme la fusion/cristallisation. Ainsi le pyrène offre une plage de stabilité de la phase colonnaire très grande et intégrant la température ambiante, ces paramètres étant déterminants pour de futures applications.

I.1.2) Effet du confinement

Dans cette partie nous avons effectué une étude comparative entre le Py₄CEH bulk et confiné dans les alumines poreuses commerciales whatman 200 nm et nos membranes AAO 50nm pour étudier d'éventuel effet du confinement sur le comportement thermique des cristaux liquides. La figure IV.3 montre les thermogrammes du Py₄CEH bulk et confiné dans les AAO 200 nm whatman et AAO 50 nm.

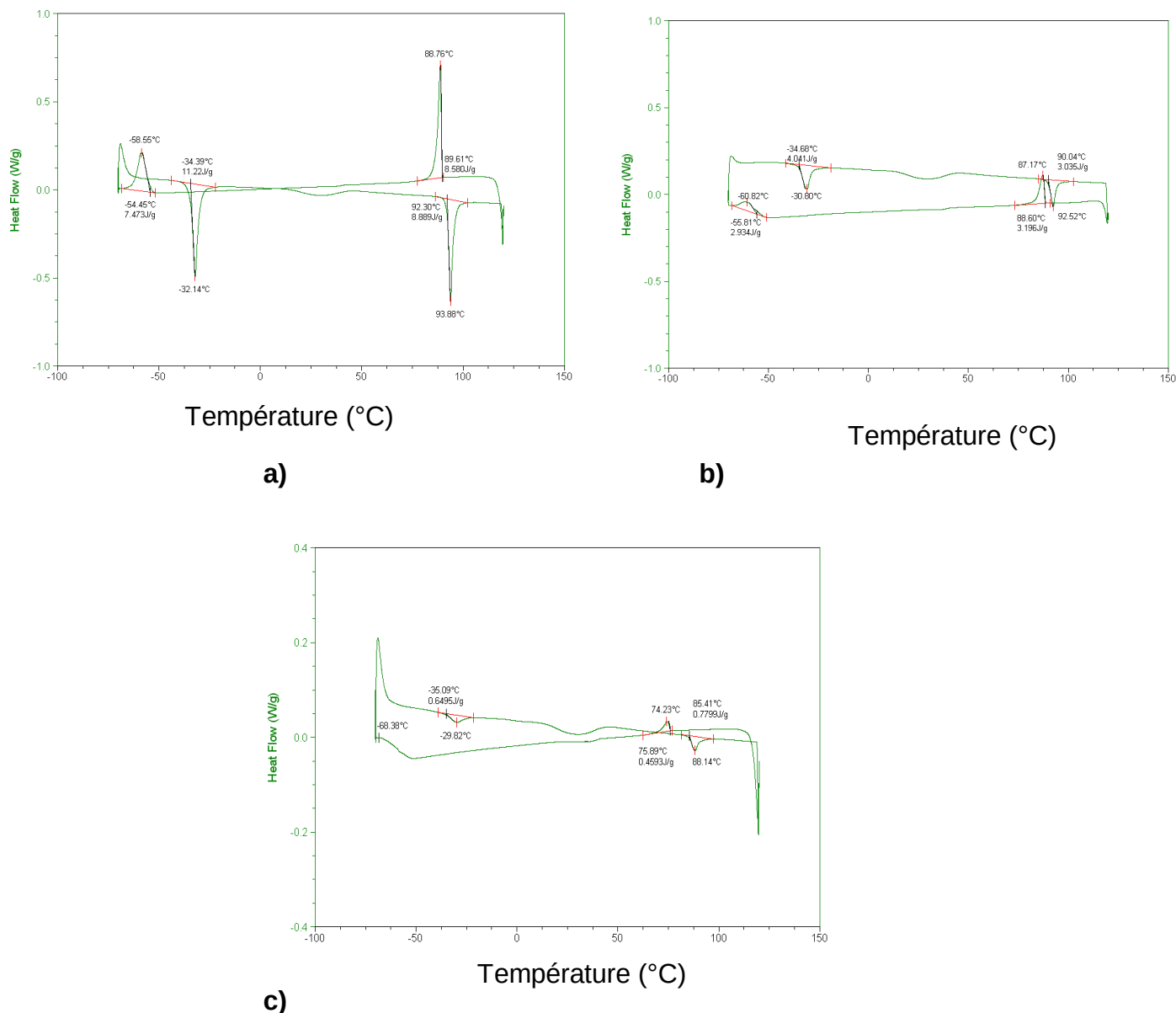


Figure IV.3 : Thermogrammes du Py₄CEH **a)** bulk et confiné dans **b)** AAO 200 nm whatman et **c)** AAO 50 nm.

Le confinement du Py₄CEH dans des alumines poreuses whatman (AAO200) et nos membranes AAO 50 nm entraîne un décalage des températures de transitions. En chauffant la transition cristalline/ colonnaire apparaît à la température $T = -34.9^{\circ}\text{C}$ pour une enthalpie de $\Delta H = 11.22 \text{ J/g}$ et la transition colonnaire/isotrope à la

température $T = 92.30\text{ }^{\circ}\text{C}$ avec une enthalpie $\Delta H = 8.889\text{ J/g}$ pour le bulk. Alors que pour le confiné dans les AAO 200 nm, la transition cristalline / colonnaire est observée à la température $T = -34.68^{\circ}\text{C}$ pour $\Delta H = 4.04\text{ J/g}$ et la transition colonnaire / isotrope est à la température $T = 90.04\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour $\Delta H = 3.035\text{ J/g}$. Le même cristal confiné dans des AAO 50 nm donne une transition colonnaire/ cristalline à $T = -35.09\text{ }^{\circ}\text{C}$ avec une enthalpie de transition de $\Delta H = 0.6495\text{ J/g}$ et la transition colonnaire/ isotrope apparaît à $T = 85.41\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour une enthalpie de $\Delta H = 0.7799\text{ J/g}$. D'autre part si on compare ces deux transitions pendant la cristallisation depuis la phase colonnaire le décalage apparaît toujours. Le tableau IV.1 résume les valeurs des enthalpies et températures de transitions pour le Py_4CEH bulk et confiné dans les AAO whatman 200 nm et 50 nm.

Tableau IV.1 : Températures et enthalpies de transitions du Py_4CEH Bulk et confiné dans des AAO 200 nm whatman et AAO 50 nm

	Cristal/ Col	Col/ Iso
Py_4CEH Bulk	$T = -34.9^{\circ}\text{C}$	$T = 92.30\text{ }^{\circ}\text{C}$
	$\Delta H = 11.22\text{ J/g}$	$\Delta H = 8.889\text{ J/g}$
$\text{Py}_4\text{CEH/ AAO 200 nm}$	$T = -34.68^{\circ}\text{C}$	$T = 90.04\text{ }^{\circ}\text{C}$
	$\Delta H = 4.04\text{ J/g}$	$\Delta H = 3.035\text{ J/g}$
$\text{Py}_4\text{CEH/ AAO 50 nm}$	$T = -35.09\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T = 85.41\text{ }^{\circ}\text{C}$
	$\Delta H = 0.6495\text{ J/g}$	$\Delta H = 0.7799\text{ J/g}$

Une étude des transitions montre une dépression de la température de transition isotrope-colonnaire de -7°C . Ce décalage était prévisible comme c'est le cas avec les cristaux liquides calamitiques⁸⁶.

Par ailleurs, nous avons effectué une étude comparative des transitions de phase des CLDCs confiné dans les AAO 200nm en fonction de la vitesse de balayage.

La figure IV.4 montre les thermogrammes obtenus sur HPT à différentes vitesses de balayage. Nous avons fait des mesures avec des vitesses : $v = 5\text{ }^{\circ}\text{C/ min}$, $v = 20\text{ }^{\circ}\text{C/ min}$, $v = 40\text{ }^{\circ}\text{C/ min}$.

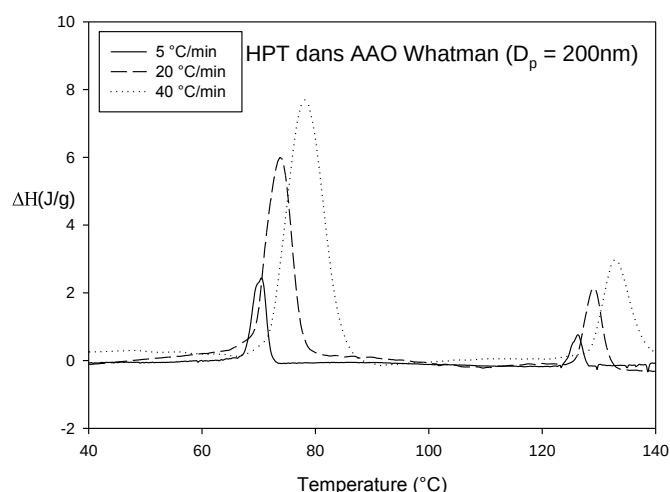


Figure IV.4: Thermogrammes du HPT confiné dans les AAO200nm pour trois différentes vitesses de balayage.

Les pics du thermogramme se décalent et s'élargissent quand la vitesse de balayage augmente. Cet effet est bien connu et résulte de l'écart grandissant à l'équilibre thermodynamique. La figure IV.5 représente l'extrapolation des températures d'onset sur le Py₄CEH et bulk confiné dans les alumines 200 nm.

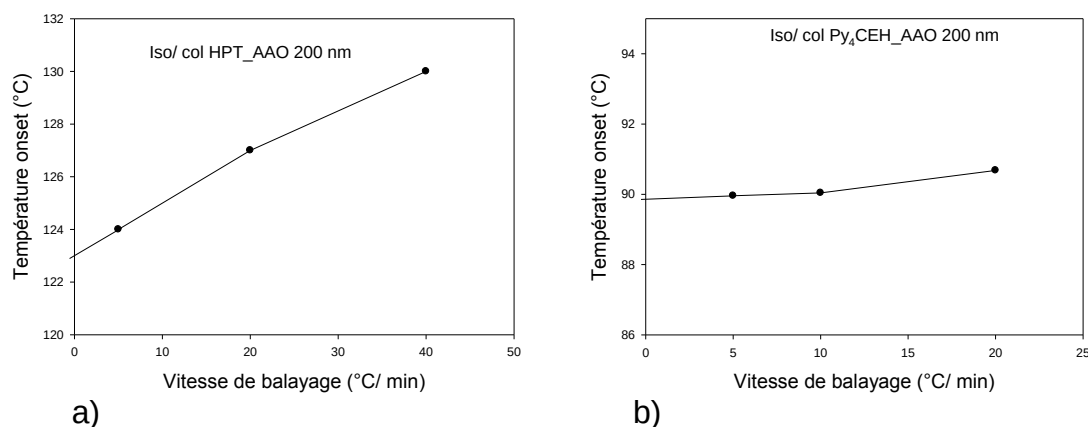


Figure IV.5 : Températures d'onset en fonction des vitesses de balayage 5°C/ min, 20°C/ min et 40°C/ min et 5°C/ min, 10°C/ min et 20°C/ min respectivement pour **a)** le HPT et **b)** Py₄CEH confinés dans des AAO 200 nm.

L'extrapolation à vitesse de balayage nulle des températures d'onset (cf. figure IV. 5) des pics mesurés au chauffage permet une évaluation précise des températures de transition isotrope/ colonnaire pour le HPT et le Py₄CEH respectivement $T_{\text{Iso/ Col}} = 123^{\circ}\text{C}$ et $T_{\text{Iso/ Col}} = 89.8^{\circ}\text{C}$. Ces résultats, comparés aux résultats des cristaux bulk le HPT et le Py₄CEH respectivement $T_{\text{Iso/ Col}} = 124^{\circ}\text{C}$ et $T_{\text{Iso/ Col}} = 92.30^{\circ}\text{C}$, montrent une dépression des températures de transition isotrope- colonnaires pour. Le confinement entraîne un décalage vers les plus basses températures des transitions qui s'accroissent quand le diamètre de pore diminue.

II) Ordre orientationnel par RMN du solide

La qualité d'alignement des molécules discotiques dans les colonnes est une donnée importante pour les possibles applications de ces matériaux qui se basent sur leurs propriétés électroniques, car elle influe directement sur le taux de conjugaison des orbitales π le long des colonnes. Cet ordre orientationnel peut en particulier être diminué par agitation thermique, au travers de fluctuations dynamiques des vecteurs directeurs moléculaires autour de l'axe moyen de la colonne. L'effet de ce désordre dynamique peut être quantifié par RMN du solide, technique que nous avons donc appliquée au cas de nos cristaux liquides.

II.1) Ordre orientationnel des CLDCs par RMN du solide du ¹³C

La qualité d'ordre orientationnel des cristaux liquides dans les colonnes peut être quantifiée en déterminant le paramètre d'ordre dipolaire. Ce paramètre d'ordre est une grandeur moyenne temporelle et d'ensemble (à l'équilibre) qui est définie par :

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

où θ est l'angle entre l'axe principal de la molécule et l'axe colonnaire.

Cette grandeur est accessible expérimentalement par RMN du solide du carbone ^{13}C ^{82,83}. Cette technique nous informe sur les fluctuations d'orientation des interactions magnétiques locales (représentées par un tenseur d'ordre deux dont les axes principaux sont fixes dans un référentiel moléculaire) par rapport à un référentiel fixe du laboratoire, généralement défini par le champ statique RMN $\vec{B}_0$. Le principe consiste à analyser le déplacement chimique anisotrope (CSA) des carbones (en particulier ceux des cœurs moléculaires rigides) dans les différentes phases.

II.1.1) Principe de la mesure

- *Détails expérimentaux*

Les mesures ont été réalisées sur un spectromètre de RMN du solide Bruker AV300, autour d'une fréquence de résonance de 75 MHz pour le ^{13}C . Dans les phases liquides et mésogènes, nous avons enregistré les spectres en utilisant une séquence à une seule impulsion, avec ou sans découplage proton au cours de l'acquisition. Dans les phases cristallines, nous avons utilisé la technique de polarisation croisée (CP, cross polarization) pour enregistrer les spectres statiques (dits « large bande ») ou bien obtenus par rotation rapide de l'échantillon à « l'angle magique » (CPMAS, Cross Polarization Magic Angle Spinning, spectres dits « haute résolution »). Le principe du MAS est le suivant. Toutes les interactions magnétiques locales observées en RMN étant représentables par des tenseurs d'ordre 2, la dépendance angulaire de leurs parties anisotropes par rapport au champ magnétique statique obéit au polynôme de Legendre d'ordre 2 ($\delta_{\text{RMN}} \propto 3\cos^2 \theta - 1$). Une rotation uniaxiale rapide de l'échantillon projette en moyenne toutes les interactions locales sur l'axe de rotation, cet axe devenant l'unique axe principal moyenné de tous les tenseurs quelle que soit leur orientation instantanée dans la maille cristalline. L'angle magique ($\theta = 54.4^\circ$) est celui qui annule le polynôme de Legendre et donc annule la contribution anisotrope des interactions au spectre RMN : le spectre d'un cristal s'approche alors de celui d'un liquide.

- *Le déplacement chimique du carbone*

Le déplacement chimique d'un atome de carbone peut s'exprimer sous la forme d'une contribution isotrope σ_{iso} et d'une contribution moyenne anisotrope $\langle \sigma_{\text{aniso}} \rangle$:

$$\delta = \sigma_{\text{iso}} + \langle \sigma_{\text{aniso}} \rangle \quad (\text{IV.2})$$

où la contribution anisotrope est donnée par :

$$\langle \sigma_{\text{aniso}} \rangle = \left\langle \frac{\Delta\sigma}{3} (3\cos^2 \beta - 1) \right\rangle \quad (\text{IV.3})$$

avec β l'angle entre l'axe principal du tenseur de déplacement chimique et le champ magnétique fixe.

La contribution isotrope σ_{iso} est mesurée directement dans la phase isotrope où la partie anisotrope disparaît sous l'effet de la rotation rapide des molécules par agitation thermique (le spectre RMN est alors constitué d'une seule raie par carbone magnétiquement non équivalent).

Par contre dans une phase cristalline, cette contribution anisotrope n'est pas moyennée et donne lieu à de larges spectres de poudre (cf. figure IV.6 c) dus aux contributions hétérogènes de tous les cristallites orientés aléatoirement. Chaque cristallite contribue au spectre par une résonance décalée de sa partie isotrope d'une quantité :

$$\sigma_{aniso} = \frac{\Delta\sigma}{3} (3\cos^2 \beta - 1) \quad (IV.4)$$

Dans la phase colonnaire, la situation est plus complexe car la contribution anisotrope est seulement partiellement moyennée par le mouvement anisotrope des molécules. Dans une phase colonnaire, il est connu que ce mouvement résulte de la combinaison des rotations rapides des disques des molécules autour de leur axes principaux et des mouvements lents de fluctuations de ces mêmes axes des molécules par rapport à l'axe principal des colonnes des disques^{82,83}. De par l'anisotropie de la susceptibilité magnétique des molécules discotiques, les colonnes des cristaux sont macroscopiquement orientées de manière orthogonale au champ magnétique RMN afin de minimiser l'énergie magnétostatique. Ainsi le déplacement chimique dans la phase colonnaire est défini par :

$$\delta = \sigma_{iso} - S \frac{\langle \Delta\sigma_{aniso} \rangle_{DBR}}{3} \quad (IV.5)$$

où $\langle \sigma_{aniso} \rangle_{DBR}$ est la moyenne partielle du déplacement chimique anisotrope due à la rotation rapide des disques des molécules et S est le paramètre d'ordre dipolaire orientationnel défini à la formule (IV.1) et tenant compte de la fluctuation des axes des molécules. La mesure du déplacement chimique absolu en phase colonnaire,

combinée à la connaissance précise de l'anisotropie $\sigma_{aniso} = \frac{\Delta\sigma}{3} (3\cos^2 \beta - 1)$ du

tenseur pour les carbones considérés permet donc une mesure absolue du paramètre d'ordre S qui caractérise la qualité de l'ordre orientationnel dans la colonne. La mesure précise de l'anisotropie est difficile, et cette quantité reste souvent mal connue, ou assimilée à celle mesurée sur des composés chimiquement similaires⁸³. Dans ce cas, les valeurs de S peuvent être entachées d'erreurs systématiques, et sont présentées avec un taux de confiance fini.

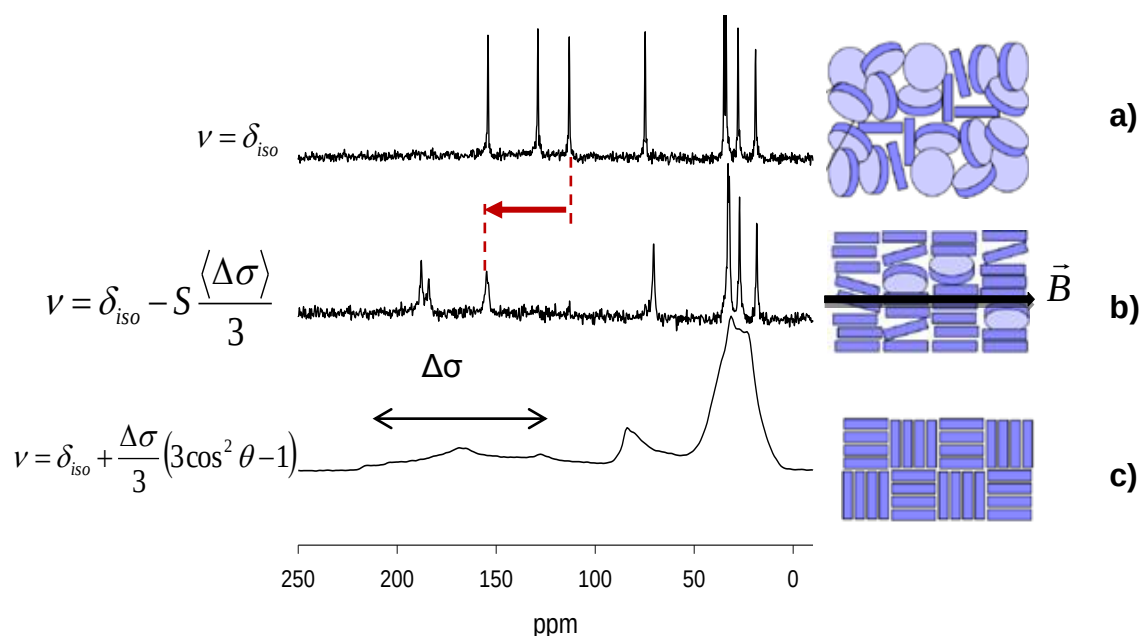


Figure IV.6 : Spectres ^{13}C du HPT bulk dans **a)** la phase isotrope (410K); **b)** la phase colonnaire (90K) et **c)** la phase cristalline (à température ambiante).

La figure IV.6 illustre la discussion précédente, en représentant des spectres RMN des trois phases du HPT. Une analyse détaillée de ces résultats est présentée dans les paragraphes suivants. Le spectre poudre de la phase cristalline c) permet par déconvolution des raies larges de mesurer directement la valeur $\Delta\sigma$.

II.1.2) Résultats

II.1.2.1) Le HPT bulk et confiné

- HPT Bulk

Le composé (c.f. figure IV.7 a) a été chauffé au préalable à 400K dans sa phase isotrope avant d'être refroidi en présence du champ RMN statique par pas de 1K jusqu'à 300 K afin de favoriser l'alignement d'un monodomaine colonnaire avec le champ.

La figure IV.7 montre les spectres ^{13}C du HPT dans sa phase isotrope (400K).

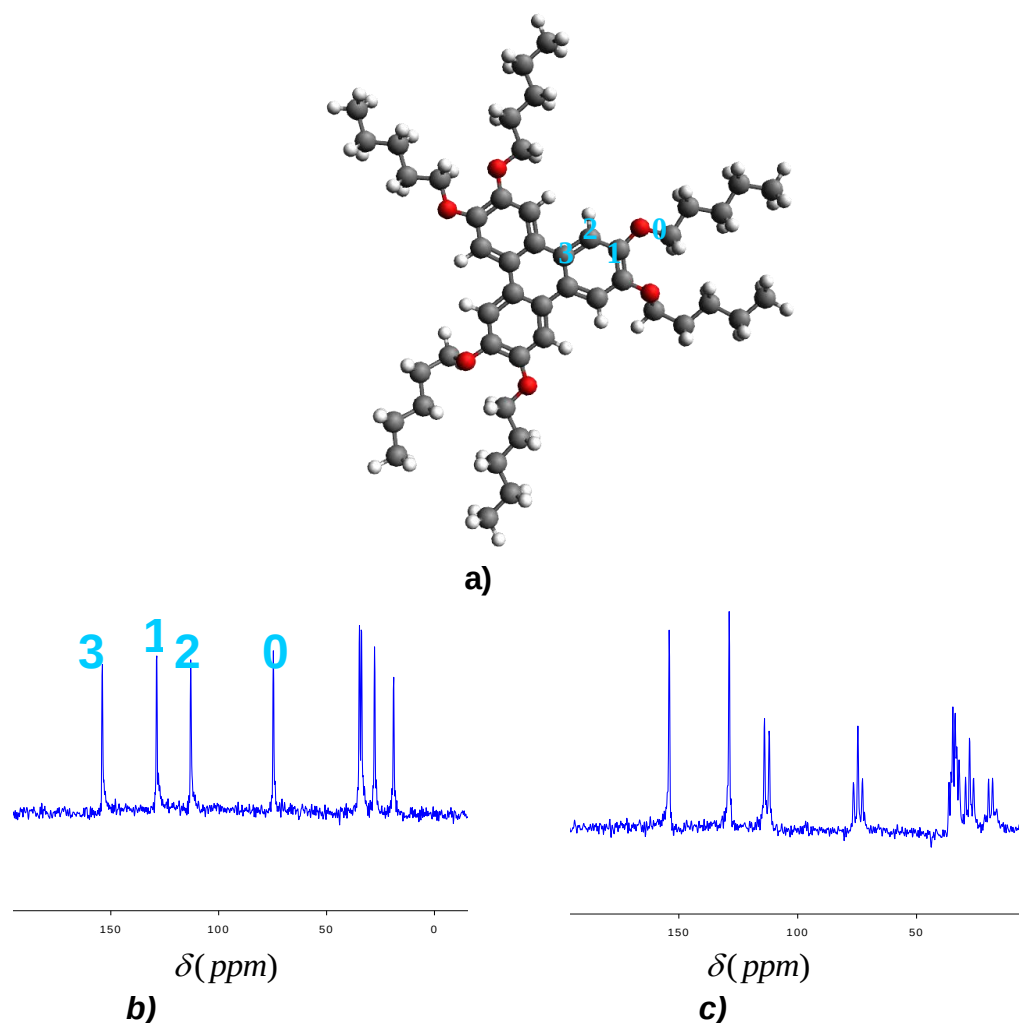


Figure IV.7: a) molécule du HPT dans une conformation aléatoire et spectres ^{13}C du HPT en statique à 400K en phase isotrope b) ^1H - ^{13}C découplé et c) ^1H - ^{13}C non-découplé. Les chiffres (1, 2 et 3) indexent les carbones benzéniques et le chiffre (0) montre le carbone lié à l'atome d'oxygène.

Le spectre découplé met en évidence 8 raies ^{13}C résolues : tous les carbones magnétiquement non équivalents de la molécule sont donc observés individuellement. Les raies apparaissant au-delà de 100 ppm peuvent être assignées sans ambiguïté aux carbones des cycles de cœur de la molécule, les résonances en deçà de 50 ppm aux chaînes aliphatiques latérales. Le spectre couplé laisse apparaître le couplage J proton-carbone, qui dans les spectres présentés ici ne concerne que les couplages covalents directs C-H. Les 2 raies les plus déblindées restent des singulets : elles correspondent donc à des carbones non couplés à des protons (1 et 3). La raie autour de 115 ppm se splitte en un doublet et correspond donc au carbone (2) (couplé directement à un seul proton). La raie autour de 70 ppm est un triplet typique d'un groupement CH_2 , toutefois trop déblindé pour faire partie d'une chaîne aliphatique : elle correspond donc au carbone (0) lié à l'oxygène pontant. Enfin, la raie la moins déblindée est un quadruplet caractéristique des groupements méthyles de bout de chaîne latérale, les raies restantes sont non complètement résolues et sont attribuées au CH_2 des chaînes latérales.

Une fois cette attribution complète du spectre réalisée, nous avons étendu les mesures dans la phase colonnaire. Une superposition des spectres ^{13}C découplés des phases isotrope et colonnaire est montrée dans la Figure IV.8.

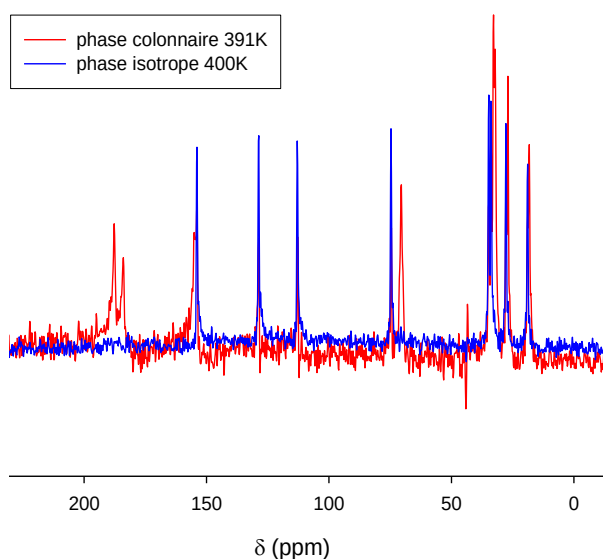


Figure IV.8: Spectre ^{13}C du HPT à $T=391\text{K}$ en phase colonnaire (rouge) comparée au spectre ^{13}C du HPT à $T=400\text{K}$ en phase isotrope (bleu)

On constate avant tout que les raies associées à chaque carbone restent fines et uniques. Cette remarque est importante, car elle démontre l'absence de distribution statique des orientations des tenseurs locaux par rapport au champ RMN, qui donnerait des raies larges. Nous sommes donc en présence d'un monodomaine colonnaire dans lequel les tenseurs CSA ont en moyenne une orientation unique par rapport au champ. Si l'on part du principe que les colonnes s'orientent perpendiculairement à $\vec{B}_0$ (cf. partie II.1.1), l'observation de raies uniques pour les carbones triphényleniques implique l'existence d'un désordre rotationnel rapide ($\tau \ll \mu\text{s}$) des molécules autour de l'axe des colonnes.

Clairement, les résonances des carbones benzéniques (1-3) sont shiftées vers les bas champs alors que celle du carbone lié à l'oxygène (0) est déplacée en sens inverse. Ces sens de déplacement opposés s'expliquent par l'orientation perpendiculairement au champ de l'axe des colonnes (et donc des axes principaux de tous les tenseurs CSA moyennés par la rotation moléculaire), mais avec des signes opposés d'anisotropie de déplacement chimique moyennée $\langle \Delta\sigma_{\text{aniso}} \rangle_{\text{DBR}}$, ce qui est attendu d'après la structure chimique de la molécule (cf. figure IV.7a).

En scannant en température depuis la phase isotrope jusqu'à la phase colonnaire, nous avons suivi les deux raies des carbones (0) et (1). Leurs déplacements chimiques en fonction de la température est donnée à la Figure IV.9.

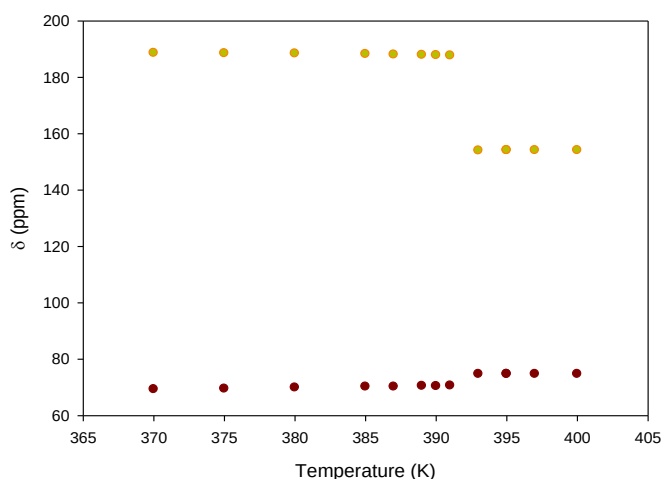


Figure IV.9: Dépendance en température des déplacements chimiques dans le HPT avec la transition colonnaire/ isotrope vers 392K. La raie (1) du carbone benzénique a shifté de 150 ppm à 190 ppm (points jaunes en haut de la figure) tandis que la raie (0) du carbone lié à l'oxygène a shifté de 75 ppm à 70 ppm (points rouges, en bas dans la figure).

Les déplacements chimiques observés dans les deux phases sont indépendants de la température et présentent un saut marqué au passage d'une phase à l'autre. Cette observation démontre le caractère fortement premier ordre de la transition isotrope / colonnaire, le paramètre d'ordre orientationnel associé à cette transition étant saturé dès que la transition a lieu. L'indépendance à la température valide aussi l'origine purement intramoléculaire des déplacements chimiques observés.

Les déplacements observés sont proportionnels au paramètre d'ordre orientationnel au sein d'une colonne. Afin de déterminer sa valeur absolue, il est nécessaire de déterminer l'amplitude des anisotropies de déplacement chimique pour les carbones considérés. Ceci peut être effectué par l'analyse des spectres statiques mesurés dans la phase cristalline au sein de laquelle la dynamique moléculaire ne moyenne plus les tenseurs CSA.

La figure IV.10 montre un spectre du HPT à température ambiante.

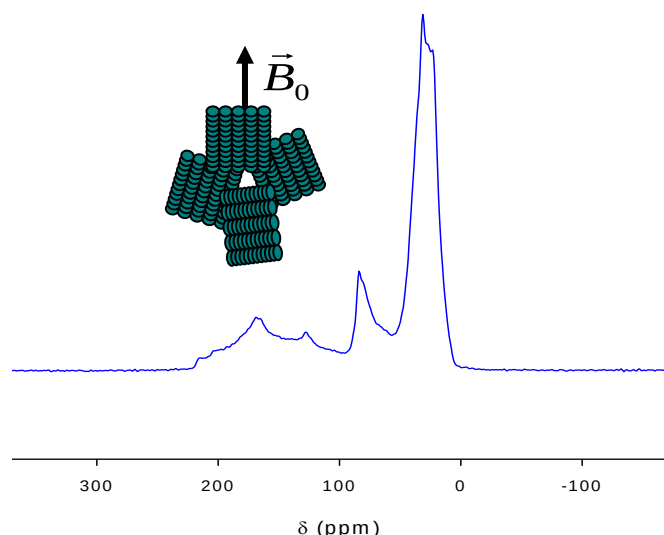


Figure IV.10 : spectre ^{13}C du HPT en phase cristalline (spectre poudre) où les monodomaines de CLDCs sont orientés de manière aléatoire sous l'effet du champ magnétostatique.

La figure IV.10 est un spectre de poudre. Ce spectre confirme que le HPT est cristallin à température ambiante.

Pour le carbone benzénique du HPT, nous avons pu déterminer les valeurs statiques $\Delta\sigma$ en déconvoluant les 8 composantes constituant ce spectre large bande. Pour réaliser cette opération difficile, l'analyse en parallèle des spectres haute résolution CPMAS a permis de réduire le nombre de paramètres ajustables. Les valeurs affinées des paramètres caractéristiques des tenseurs CSA (δ_{iso} et $\Delta\sigma$) sont données dans le tableau IV.2

Tableau IV.2: déplacement chimique isotrope et déplacement chimique anisotrope (CSA) des carbones phényles du HPT mesuré à partir des spectres RMN du solide en statique et en MAS

δ_{iso}	$\Delta\sigma$
152.0	-83.3
127.6	-82.17

Ces paramètres étant connus, le paramètre d'ordre orientationnel S peut être déterminé à partir des spectres mesurés dans la phase colonnaire. Il est reporté sur la figure IV.11.

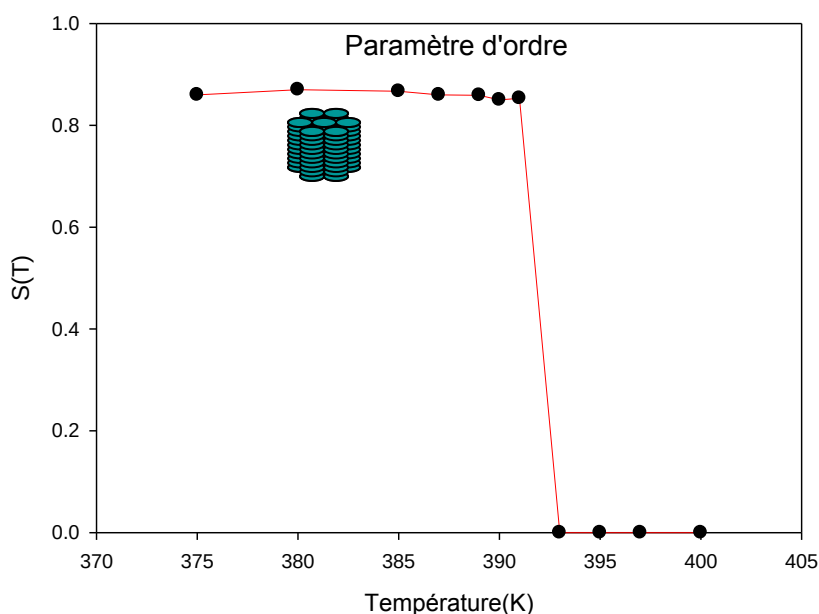


Figure IV.11: Paramètre d'ordre orientationnel du HPT en fonction de la température. La ligne permet de guider l'œil.

La valeur du paramètre d'ordre S apparaît très élevée (environ 0.85) dans tout l'intervalle de températures correspondant à la phase colonnaire. Il reste essentiellement constant dans chaque phase et croît de manière discontinue de zéro à 0.85 en s'approchant de la transition isotrope / colonnaire en refroidissant.

- HPT confiné

Le HPT est confiné dans les alumines commerciales Whatman de diamètre de pore 200 nm. L'ensemble a été chauffé jusqu'à 400K pendant un temps suffisant pour atteindre l'équilibre thermique en phase isotrope confinée. La RMN du solide du carbone ^{13}C des CLDCs confinés dans les AAO 200 nm (Figure IV.12) donne des spectres de moins bonne résolution que pour le bulk. Le spectre devient très large en phase colonnaire, cette caractéristique large bande démontrant qu'une distribution statique d'orientations moléculaires existe sous confinement contrairement au cas de l'échantillon en volume. Cela démontre sans ambiguïté que contrairement au bulk (figure IV 8), les orientations moléculaires sous confinement sont déterminées par l'ancrage des colonnes sur le solide poreux et non par le champ statique RMN. Cette situation, prédite théoriquement par de Gennes à l'aide de la notion de longueur de cohérence du champ statique⁸⁷ a été observée expérimentalement dans de nombreux systèmes cristaux liquides confinés^{37,39}. Les expériences ont été effectuées dans une sonde MAS, les membranes Wattman étant alignées (axes des pores) perpendiculairement à l'axe du rotor, lui-même à l'angle magique du champ RMN. Dans une telle géométrie, l'observation d'un spectre large bande démontre que les colonnes ne sont pas toutes alignées avec l'axe des pores (on aurait dans ce cas une seule raie fine par carbone). En revanche, il est très difficile d'analyser le spectre RMN plus en avant, en premier lieu du fait de l'overlap de plusieurs raies, ainsi qu'en l'absence d'expériences complémentaires dans d'autres géométries.

Avec l'équipement disponible à l'Institut de physique, il n'a malheureusement pas été possible de réaliser d'autres expériences dans des géométries plus favorables.

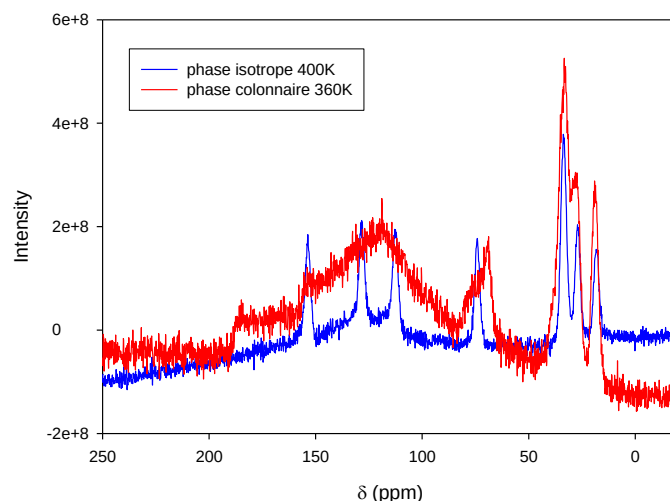


Figure IV.12 : Spectres ^{13}C du HPT confiné dans AAO statique découplé à $T=360\text{K}$ en phase colonnaire (courbe rouge) et statique et découplé à $T=400\text{K}$ dans la phase isotrope (courbe bleue).

II.1.2.2) Py4CEH bulk

Contrairement au HPT, le composé pyrène que nous avons étudié est en phase colonnaire à température ambiante.

Avec cet échantillon nous avons parcouru toute la gamme de températures de 390K à 300K par un pas de température 1K pour localiser avec précision la transition colonnaire / isotrope.

Nous avons mené la même étude que pour le HPT, dans les phases isotrope et colonnaire (Figure IV 13).

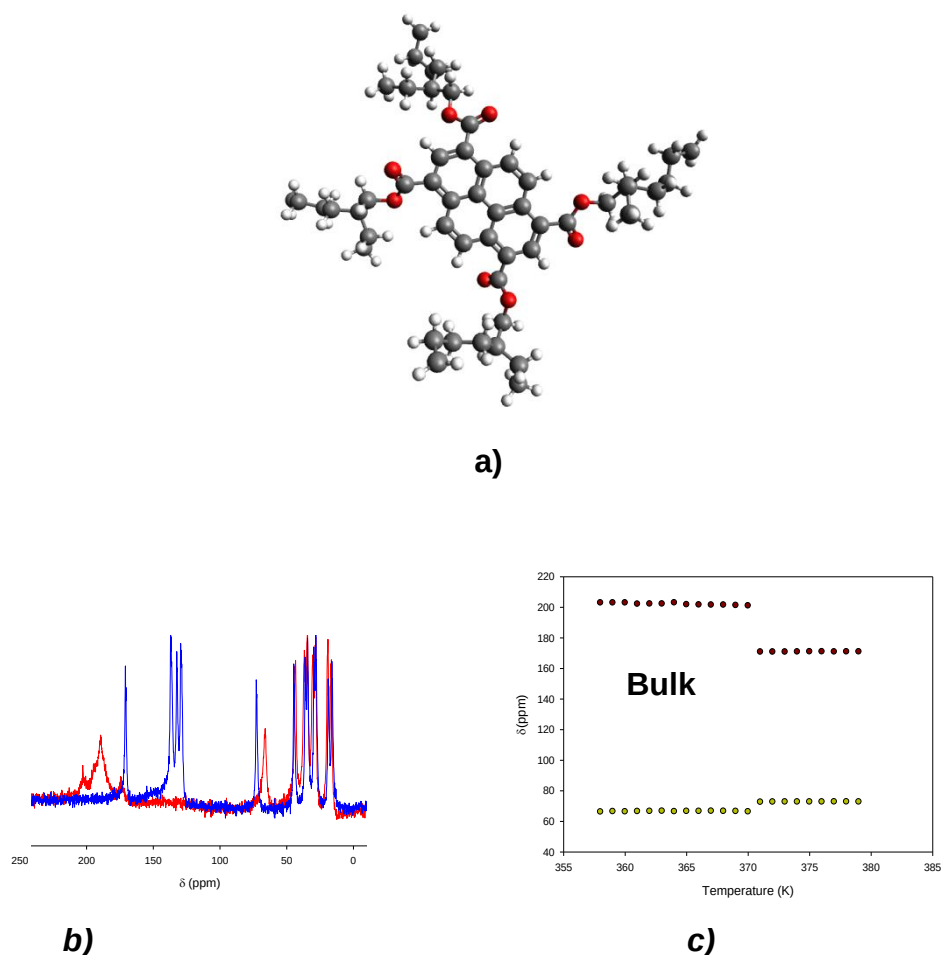


Figure IV.13 : **a)** molécule du Py₄CEH dans une conformation aléatoire, **b)** spectre ¹³C du Py₄CEH en phase colonnaire (rouge) T= 359K comparé au spectre ¹³C du Py₄CEH en phase isotrope (bleu) T= 387K et **c)** dépendance thermique des déplacements chimiques dans le Py₄CEH avec la transition isotrope vers 370K. En c) la raie du carbone benzénique a shifté de 170 ppm à 200 ppm (points rouges en haut de la figure) tandis que la raie du carbone lié à l'oxygène a shifté de 80 ppm à 75 ppm (points jaunes, en bas dans la figure) en refroidissant depuis la phase isotrope jusqu'à la phase colonnaire.

On constate des observations très similaires que pour le composé triphénylène, à savoir un caractère premier ordre marqué de la transition isotrope / colonnaire. Malheureusement, il n'a pas été possible de mener l'étude jusqu'à son terme, en particulier jusqu'à l'évaluation du paramètre d'ordre dipolaire, en raison de l'absence de l'équipement cryogénique nécessaire à la mesure des spectres large bande et MAS dans la phase cristalline du Py₄CEH.

En conclusion, la spectroscopie RMN nous a permis d'observer les transitions de phase des CLDCs bulk et confinés, avec un bon accord avec les résultats de la DSC et de la microscopie optique polarisée quant à la nature premier ordre de ces transitions montré par la forme fine des diffractogrammes (DSC) figure IV.1) et des cliché de microscopie optique polarisée figure IV.2). Dans le cas du HPT, la valeur mesurée du paramètre d'ordre dipolaire (environ $S=0.85$) est élevée, et démontre une grande qualité de l'ordre colonnaire sur toute la gamme de stabilité de la phase.

III) Structure et diagramme de phase des CLDCs étudiés par DNPA

Dans ce paragraphe, l'objectif est de comprendre comment le confinement peut affecter la structure et les transitions de phases des CLDCs, en approfondissant les informations obtenues par DSC (décalage des températures de transition de phase) et RMN (ordre orientationnel colonnaire et absence d'un ordre planaire axial dans les pores de grande taille). Nous avons donc choisi de réaliser une approche combinée par diffraction de neutrons aux petits angles (DNPA) et diffraction aux rayons-X, afin d'obtenir des informations sur les textures colonnaires dans les pores. L'influence de plusieurs paramètres tels que la taille de pore, la nature chimique de la surface interne des membranes nanoporeuses et la rugosité de l'interface a été étudiée.

III.1) Dispositifs expérimentaux

III.1.1) Les matériaux

Durant notre expérience, nous avons utilisé le Py₄CEH et le HPT comme cristaux liquides modèles. Parmi les matrices utilisées, nous avons choisi de comparer une série d'alumines poreuses de tailles de pores variables : soit commerciales (whatman de diamètre de pores 200 nm) soit synthétisées au laboratoire (de diamètres 25 et 50 nm). Parallèlement aux AAO qui présentent une surface interne lisse, nous avons utilisé le silicium poreux (Sip) de diamètre de pores moyen 8 nm. Outre un diamètre poreux plus petit, la surface interne des pores du Sip est beaucoup plus rugueuse que pour les AAO, cette rugosité de surface pouvant s'avérer un paramètre pertinent influant la structure finales des nanofils discotiques. Le dernier élément que nous avons inclus dans notre stratégie est la variation de la nature hydrophile ou hydrophobe de la surface interne des pores des AAO, afin d'évaluer l'impact de l'interaction interfaciale sur la nature de l'ancrage des colonnes dans les pores. Pour cela, nous avons réalisé des membranes poreuses greffées d'hexamethyldisilazane de manière covalente.

III.1.2) Utilisation de la DNPA et de la diffraction des rayons- X

Les expériences de diffraction de neutrons aux petits angles (DNPA) ont été réalisées au Laboratoire Léon Brillouin (LLB, Saclay, France) et les études complémentaires par diffraction de rayons-X ont été menées en collaboration avec Eric Grelet du CRPP de Bordeaux.

III.1.2.1) La DNPA

Les expériences ont été effectuées avec le spectromètre PAXY. Durant les mesures sur les géométries confinées, les membranes sont orientées en maintenant le faisceau de neutrons incidents dans le plan de l'échantillon de sorte que les pores soient perpendiculaires au faisceau (et alignés verticalement sur l'ensemble des clichés présentés dans ce travail). Le diffractomètre a été configuré avec une longueur d'onde de 0.35 nm et une distance échantillon-détecteur de 1.1 m correspondant à un intervalle de vecteur de transfert q compris entre 0.1 à 0.7 Å⁻¹. Les données sont traitées avec un programme Pasinet développé au laboratoire LLB. Les échantillons ont été scannés en température à l'aide d'un four entre 330K et 370K avec une vitesse de 0.1 K.min⁻¹ au chauffage comme au refroidissement.

III.1.2.2) La diffraction des rayons- X

Les expériences ont été réalisées en partenariat avec E. Grelet au CRPP de Bordeaux sur un diffractomètre à anode tournante Rigaku avec une longueur d'onde de $1.54 \text{ \AA}^{-1}$ (émission Cu K- alpha). Les figures de diffraction sont enregistrées en transmission, avec un détecteur bidimensionnel situé à une distance de l'échantillon de 1.33 m. Les échantillon sont orientés tels que les pores des membranes soient parallèles au faisceau incident des rayons X contrairement à la diffraction de neutrons. Les membranes sont disposées ainsi suivant la plus petite distance à parcourir par le faisceau dans l'échantillon pour maximiser la transmittance. Cette disposition permet de couvrir une fenêtre de q comprise entre 0.17 à $2.0 \text{ \AA}^{-1}$. La température était contrôlée par un système de chauffage du laboratoire avec une précision de 0.01K et une vitesse moyenne de refroidissement / chauffage de 0.01 K.min^{-1} (incluant le temps d'attente pour chaque température).

III.1.3) Résultats et discussion

III.1.3.1) Textures du HPT et du Py4CEH bulk

➤ HPT bulk :

La figure IV.14 donne les diffractogrammes 2D de DNPA du HPT bulk dans ses trois différentes phases pendant le chauffage.

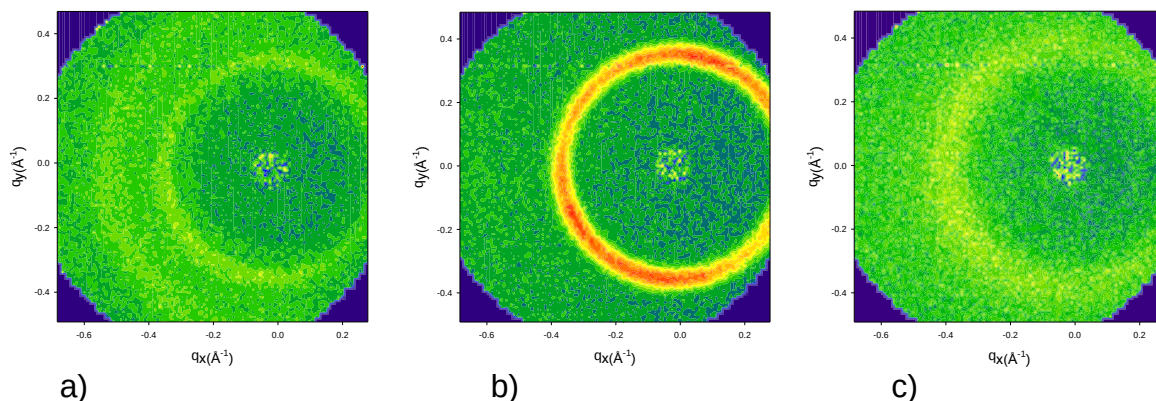


Figure IV.14: Spectres 2D de diffusion de neutrons du HPT obtenus au PAXY dans sa phase **a)** cristalline à 305K; **b)** phase colonnaire à 353K et **c)** phase isotrope à 400K.

Dans la phase isotrope la figure IV.14 c) montre un anneau large qui est caractéristique de la diffusion diffuse de la phase liquide isotrope. En phase colonnaire cet anneau liquide se condense en un pic de Bragg fin et beaucoup plus intense (figure IV.14 b)), et se décale vers des valeurs de q plus petites. Dans la phase cristalline on observe l'apparition de pics de Bragg supplémentaires.

L'intégration isotrope de ces figures de diffraction est présentée figure IV.15, en exprimant l'intensité intégrée des pics en fonction de q .

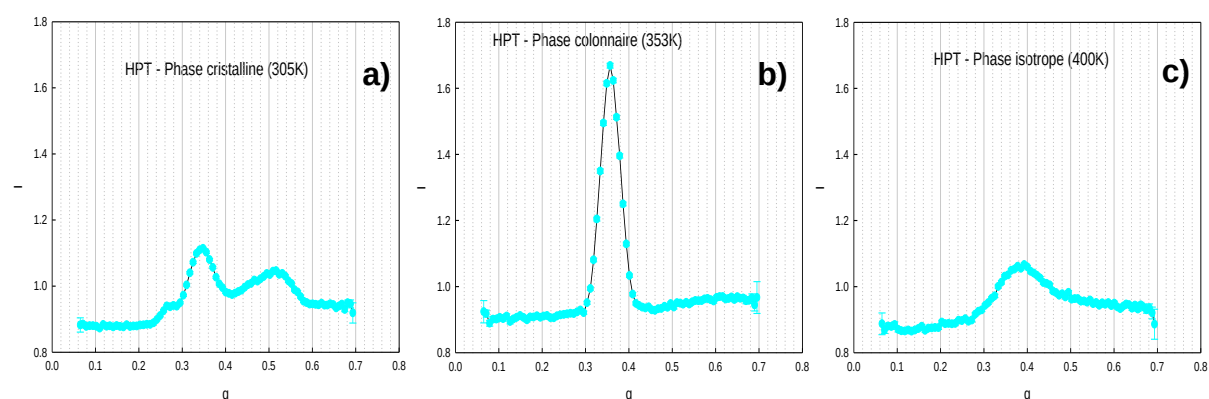


Figure IV.15: Intensité isotrope intégrée des diffractogrammes 2D en fonction de q **a)** phase cristalline à 305K; **b)** phase colonnaire à 353K et **c)** phase isotrope à 400K.

La figure IV.15 c) confirme l'existence d'un pic large en phase isotrope situé vers $q = 0.39 \text{ \AA}^{-1}$. Ce vecteur de moment de transfert correspond à une longueur de corrélation de l'ordre de $\zeta \sim 16 \text{ \AA}$ à comparer au plus grand diamètre de la taille moléculaire qui est de l'ordre $\sim 20 \text{ \AA}$. Ce qui est caractéristique d'une diffusion diffuse. Dans cette gamme de vecteur de transfert, ce pic ne peut être attribué qu'au pic principal correspondant aux corrélations intermoléculaires de la première sphère de coordination. Cette diffusion diffuse se distingue d'une diffusion prétransitionnelle qui annoncerait la mise en ordre colonnaire : elle est centrée sur $q = 0.39 \text{ \AA}^{-1}$ alors que le pic de Bragg colonnaire est centré sur $q = 0.35 \text{ \AA}^{-1}$. De plus, de telles fluctuations prétransitionnelles ne sont pas attendues dans le cas d'une transition Isotrope-Colonnaire très fortement premier ordre. En phase colonnaire à 353K, ce pic devient plus fin et se décale à $q = 0.35 \text{ \AA}^{-1}$ pour une longueur de corrélation de $\zeta \sim 18 \text{ \AA}$ à comparer aussi au plus grand diamètre de la molécule $\sim 20 \text{ \AA}$. Ceci témoigne que l'ordre liquide à courte portée de première coordination s'est condensé en un ordre intercolonnes à plus grande distance. La diminution du vecteur d'onde correspondant au maximum du pic traduit le fait que dans la phase colonnaire, la distance intercolonne correspond systématiquement à la plus grande distance possible entre molécules discotiques en arrangement compact (arrangement bord à bord), alors que dans la phase liquide, la distance intermoléculaire moyenne est plus courte (par échange rapides entre orientations plan contre plan et bord à bord). Dans la phase cristalline apparaît dans la gamme observée un deuxième pic vers $q = 0.52 \text{ \AA}^{-1}$ en plus du premier pic existant toujours à $q = 0.35 \text{ \AA}^{-1}$, qui indique la persistance attendue d'un ordre colonnaire dans la phase cristalline.

➤ **Py₄CEH bulk :**

La figure IV.16 montre les diffractogrammes 2D du cristal liquide Py₄CEH en phases colonnaire à 330K a) et isotrope à 365K b). Ces données sont très similaires de celles rapportées pour le HPT. A la température 365K, le spectre montre un anneau large d'une faible intensité, ce qui est caractéristique de la diffusion diffuse venant des interactions intermoléculaires à courte distance dans la phase isotrope.

a)

b)

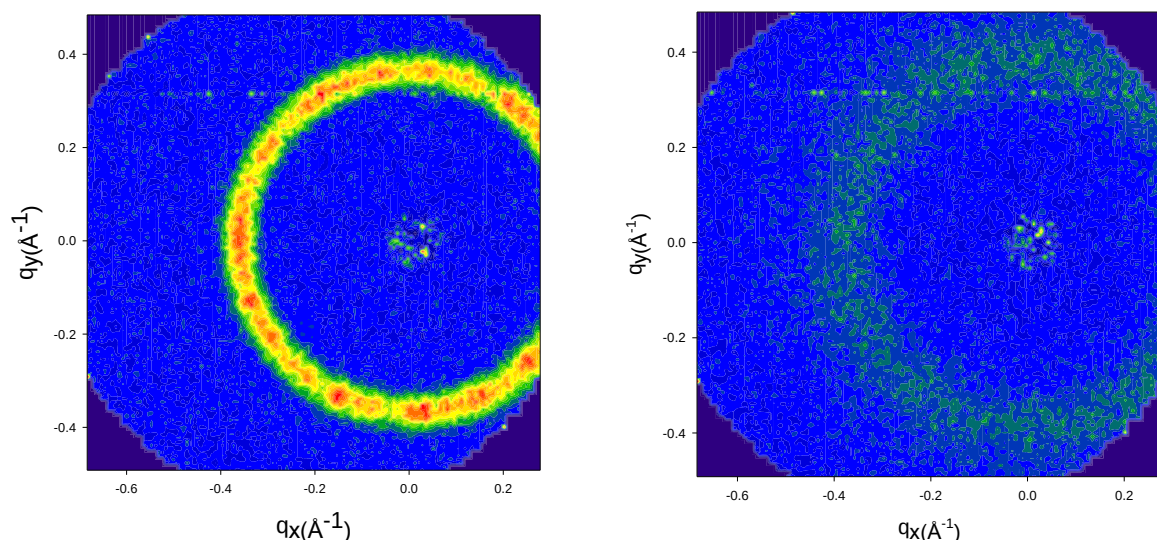


Figure IV.16: Spectres 2D de diffusion de neutrons du Py₄CEH bulk obtenus au PAXY dans sa phase **a)** phase colonnaire 330K et **b)** isotrope 365K.

Là encore, cet anneau devient plus fin et beaucoup plus intense en phase colonnaire hexagonale qu'en phase isotrope. L'attribution de ces deux pics est la même que pour le HPT : ordre de première coordination en phase isotrope et ordre intercolonnes dans la phase mésogène. La position de l'anneau de poudre dans la phase colonnaire est la même que pour HPT ($q \approx 0.35 \text{ Å}^{-1}$), ce qui n'est pas surprenant au vu des tailles moléculaires très similaires (une vingtaine d'angströms) dans les deux cas. La distance intercolonne $D_{\text{int}} = 2\pi/q$ déduite du diagramme de diffraction de neutrons est très proche d'un diamètre moléculaire. Cette valeur est cohérente avec les données de diffraction des rayons X (figure IV.17) et aux résultats précédemment rapportés dans la littérature^{15,72} et assignée au pic de réflexion de Bragg (100) du réseau colonnaire hexagonal^{15, 88}. Les diffractogrammes des rayons X du Py₄CEH bulk dans la phase colonnaire (figure IV.17) permettent d'observer des réflexions d'ordre supérieur (110) et (210), l'ordre interne à courte portée des chaînes aliphatiques (1.4 Å^{-1}) mais aussi la réflexion intracolonne (001) (π -stacking) vers 1.8 Å^{-1} .

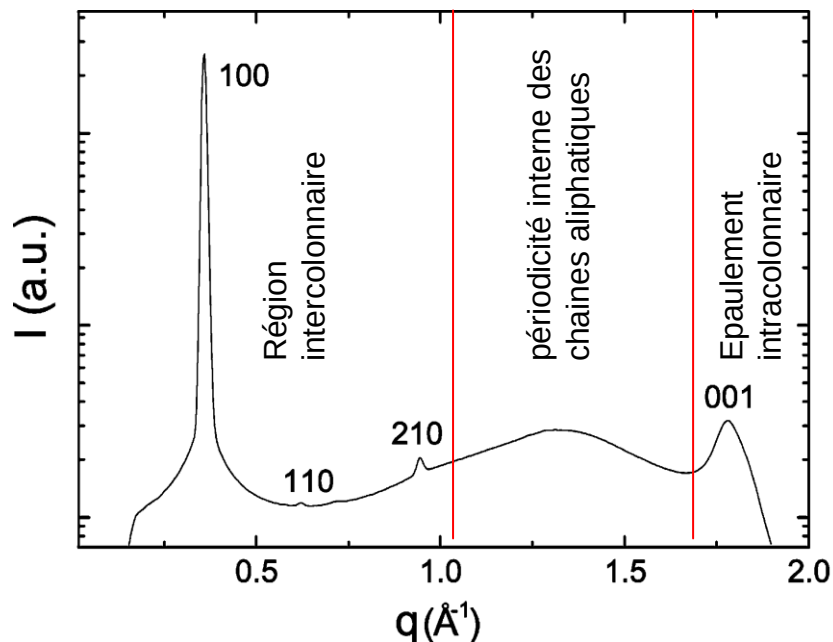


Figure IV.17: Diffractogrammes des rayons X du Py_4CEH bulk à 355K en phase colonnaire.

III.1.3.2) Effet de la matrice de confinement sur les textures des CLDCs

Pour étudier l'influence du confinement sur l'auto-assemblage des CLDCs, les cristaux liquides ont été confinés dans des nanopores cylindriques d'alumines poreuses (AAO) de différentes tailles de pores et / ou du silicium poreux (Sip).

La figure IV.18 présente le spectre intégrée de rayons X de Py_4CEH confiné dans les AAO50.

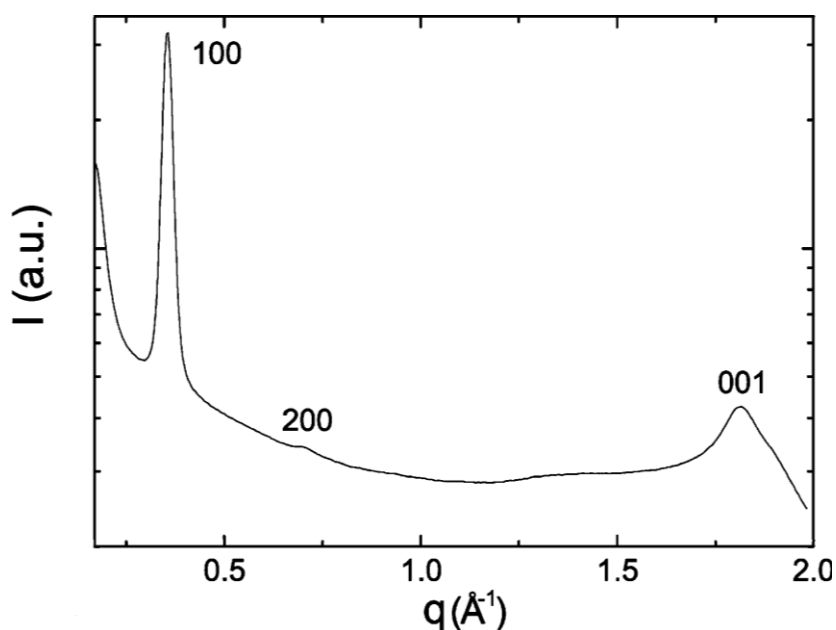


Figure IV.18 : Diffractogrammes des rayons X du Py_4CEH confiné dans les AAO50 à 298K en phase colonnaire.

Les réflexions d'ordre supérieur ne sont plus visibles excepté le pic (200) qui est détecté. Par contre, le pic de Bragg du premier ordre (100) et le π -stacking restent intense et sans un déplacement significatif. Ils sont toutefois plus larges dans la géométrie confinée AAO50 avec une largeur à mi-hauteur ($\text{fwhm} = 0.025 \text{ \AA}^{-1}$) que dans le bulk où la largeur est ($\text{fwhm} = 0.012 \text{ \AA}^{-1}$). Ceci illustre une réduction de la longueur de corrélation induite par le confinement. La présence du pic caractéristique du π -stacking dans cette géométrie de diffraction en transmission (incidence normale) suggère que les colonnes sont alignées perpendiculairement au faisceau de rayons X, et donc à l'axe des pores cylindriques.

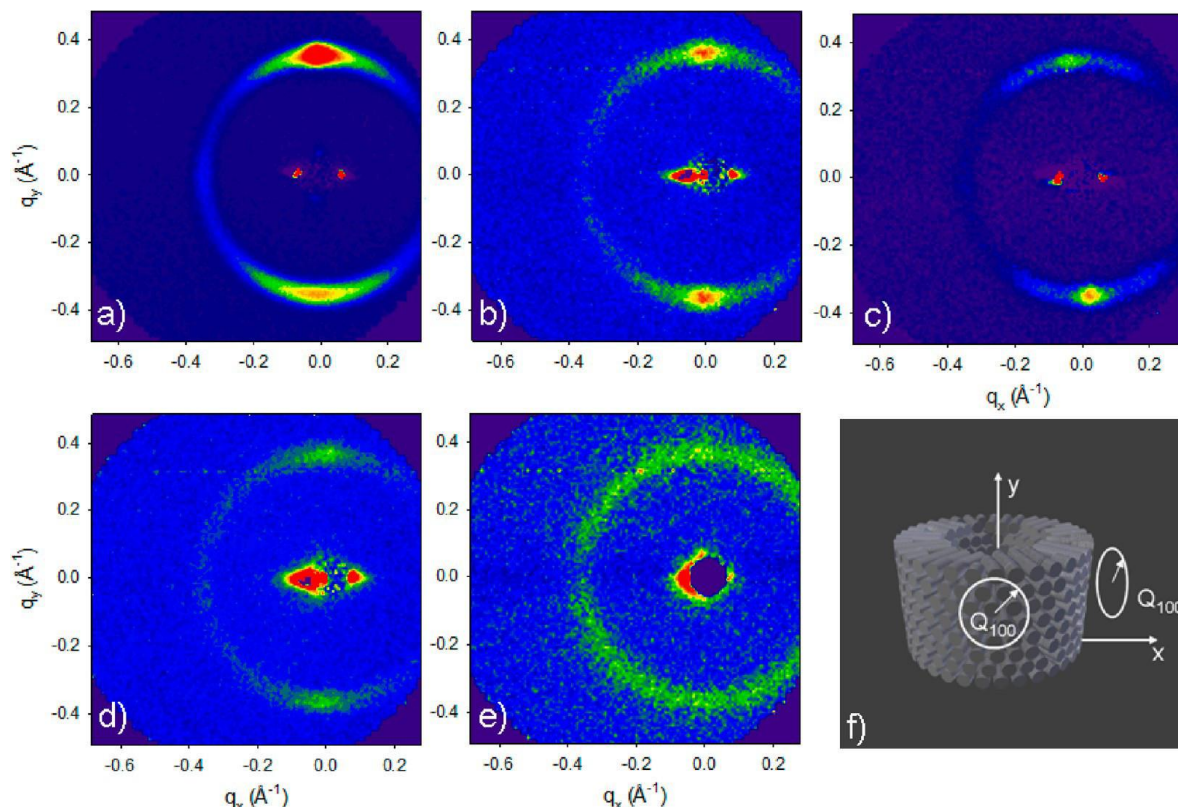


Figure IV.19: diffractogrammes 2D de diffusion de neutrons du Py_4CEH confiné dans **a)** AAO200 ; **b)** AAO50; **c)** AAO50si (greffé) ; **d)** AAO25 ; et **e)** le silicium poreux (Sip, 8nm) et **f)** modèle schématique des CLDCs confinés dans les AAO en phase colonnaire. Avec y et x les axes correspondant respectivement, à la direction le long des pores et au plan des membranes⁸⁹ et les mesures effectuées en incidence rasante.

Ce résultat est confirmé par les images 2D obtenus par diffraction de neutrons sur le Py_4CEH confiné (cf. figure IV.19), et mesurés cette fois en incidence rasante. L'architecture correspondant aux diffractogrammes des rayons X et à la diffraction de neutrons peut être représentée sous forme d'une distribution radiale où les colonnes des CLDCs sont orientées perpendiculairement à l'axe des pores avec un ancrage homéotrope (face-on).

En effet, tous les spectres des cristaux liquides confinés dans les AAO sont composés d'un faible anneau isotrope à $Q_{100} = 0.35 \text{ \AA}^{-1}$ auquel se superposent deux taches intenses suivant l'axe vertical, c'est à dire, dans la direction parallèle à l'axe des pores. Une esquisse de l'ordre colonnaire confiné déduit des données de

diffraction est proposée dans l'espace direct figure IV.19 f). Dans une telle organisation radiale, toutes les colonnes diffractent à Q_{100} dans la direction verticale y et y contribuent donc à deux taches intenses, alors que seules les colonnes dont les axes sont alignés avec le faisceau incident vont contribuer à Q_{100} dans d'autres directions dans le plan du détecteur. Ces colonnes contribuant sous la forme d'un anneau quasi isotrope, il existe donc un désordre de poudre (dégénérescence azimutale de la symétrie hexagonale) des domaines hexagonaux autour d'axes normaux à la surface des pores (axes de type x sur la figure IV.19 f).

Il n'est pas exclu que de la diffraction isotrope ou de la diffusion diffuse due à des domaines colonnaires alignés aléatoirement ou présentant des défauts pourraient contribuer à ce faible anneau isotrope. En effet, l'ancrage homéotrope dans un confinement cylindrique n'est pas compatible avec un défaut de structure libre et un désordre est attendu au centre des pores. L'analyse de la largeur du pic de diffraction permettra de préciser ce point.

Les résultats de DNPA présentés figure IV.19 suggèrent que ni la variation de taille des canaux ni la nature chimique des interfaces (c.f figure IV.19 c) n'affectent directement l'ancrage homéotrope des cristaux liquides. Ceci est compatible avec les études précédentes^{10, 18, 90, 91, 92} qui font état d'un alignement homéotrope des CLDCs dans leur mésophase colonnaire hexagonale s'ils sont pris en sandwich entre deux substrats solides.

Dans le cas du silicium poreux (diamètre de pore 8 nm), une situation tout à fait différente est rencontrée. Le diffractogramme de neutrons (c.f figure IV.19e) montre un anneau isotrope sans spots de Bragg verticalement alignés comme dans les alumines. Cette structure est typique d'un diagramme de poudre, ce qui suggère que l'ordre radial préférentiel à grande distance observé dans les AAO n'est plus présent dans le cas du silicium poreux. Cet anneau de diffraction pourrait provenir de la formation de domaines plus désordonnés, avec une structure présentant seulement un ordre de position à courte portée. Toutes ces deux contributions sont favorisées par la forte rugosité des surfaces des pores du silicium⁹³ qui induit une grande quantité de désordre gelé^{37, 39, 94, 95}. Dans le silicium poreux l'ordre est frustré par l'état de sa surface.

Les figures suivantes présentent l'intensité intégrée en fonction de l'angle azimutal φ (figure IV.20) pour le Py_4CEH confiné dans les AAO non greffées. Sur la figure on observe une diminution d'intensité autour de 0° , ce qui est du à la forte absorption du faisceau de neutrons dans le plan horizontal des membranes. Comme il a été discuté pour les spectres 2D, on retrouve les deux pics de structure symétriques à 90° ou -90° , correspondant à l'axe des pores. Ces deux pics voient leur intensité décroître en fonction de la taille de pores. Cette décroissance ne peut être due à une différence de quantité de matière confinée pour chaque échantillon. En effet le volume de pore qui a été estimé à partir du traitement des clichés MEB reste comparable pour toutes les AAO. L'insert de la figure IV.20 représente l'intensité intégrée du pic de Bragg en fonction des tailles de pores et montre cependant une décroissance systématique en fonction du diamètre de pore. Une extrapolation de cette décroissance prédit une disparition de l'intensité du pic de diffraction pour une taille de pore plus petit que 10 nm. Ce résultat est conforme à la structure de diffraction observée dans le cas du silicium poreux avec un diamètre de pores de 8 nm. Dans les plus grands pores, l'arrangement hexagonal des colonnes induit par l'ancrage homéotrope peut évidemment se développer à partir de la surface (effet de nucléation à partir de la surface du substrat). Néanmoins, la formation d'un domaine

entièrement ordonné ne pouvait pas se produire dans l'ensemble du volume des pores. Ce phénomène induit une frustration topologique résultant de l'incompatibilité entre les conditions d'ancrage homéotrope aux interfaces et la symétrie cylindrique des pores, ce qui a été discuté auparavant pour les cristaux calamitiques confinés dans des pores de différentes symétries⁹⁶. Dans les petits pores, l'augmentation de la courbure de la surface restreint graduellement le volume des domaines alignés de manière homéotrope, qui est soumis à la croissance sans cesse des distorsions élastiques. Ces résultats ont été mis en évidence par Steinhart et ses collaborateurs¹⁶ dans le cas des dérivés triphénilènes confinés dans des modèles templates d'alumines poreuses (AAO).

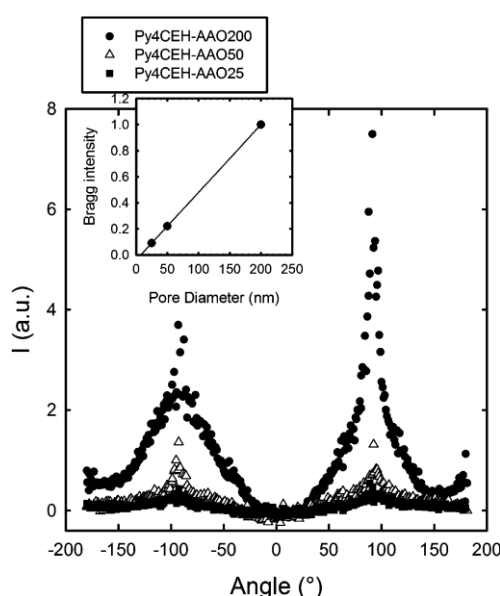


Figure IV.20: Représentation azimuthale de l'intensité de diffusion du Py₄CEH confiné dans les AAO 200, AAO 50, AAO 25 en fonction de la taille pore et sur la figure réduite (insert) : représentation de l'intégrale normalisée de l'intensité du pic de Bragg en fonction du diamètre de pore.

Pour bien comprendre comment la nature de l'interaction de surface pourrait influencer l'organisation des CLDCs confinés, nous avons comparé des matrices alumines natives et greffées (AAO 50 et les AAO 50-CH₃). Les résultats sont présentés figure IV.21 b). Le pic de structure est environ deux fois plus intense dans les alumines greffées AAO 50-CH₃ que dans l'échantillon natif AAO 50. En outre, nous pouvons observer deux pics ou épaulements supplémentaires de part et d'autre (indiqués par les flèches) du pic de structure principal, et apparaissant à $\pm 60^\circ$ et $\pm 120^\circ$. Les mêmes caractéristiques ont été observées dans les AAO 200-CH₃ greffées comme le montre la figure IV.21 c). La position de ces pics supplémentaires correspond à la symétrie hexagonale.

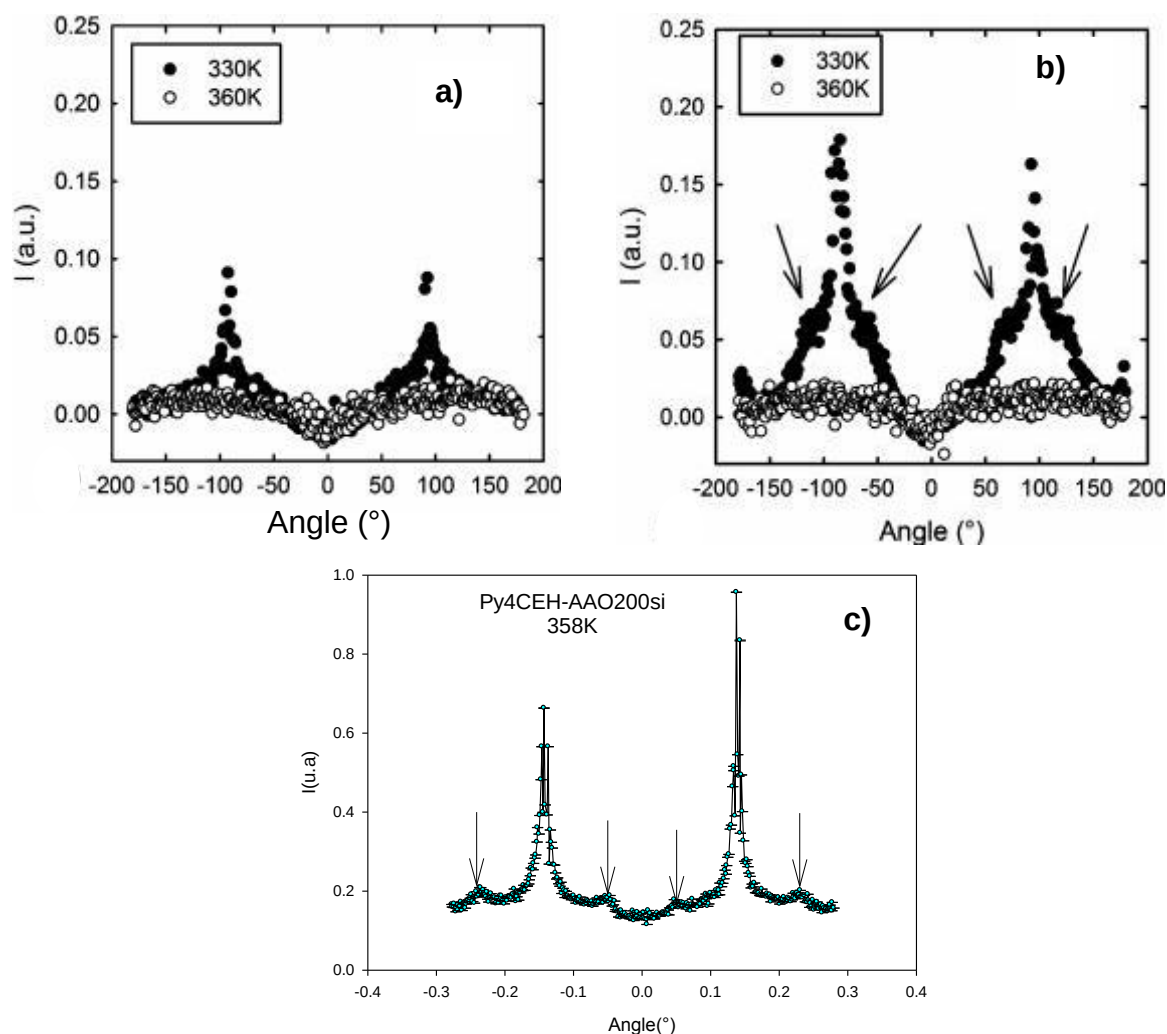


Figure IV.21: Représentation azimuthale de l'intensité intégrée de diffusion du Py₄CEH confiné dans les **a)** AAO 50, **b)** AAO 50-CH₃ (greffée) et **c)** AAO200-CH₃ (greffée). Les flèches verticales indiquent les pics supplémentaires de la symétrie hexagonale (épaulement).

Ces pics pourraient indiquer que la symétrie hexagonale des axes des colonnes dans la direction perpendiculaire à la surface des pores n'est cette fois pas complètement moyennée par rapport au vecteur normal de la surface. La direction cristalline (100) des CLDCs serait alors préférentiellement alignée le long des axes des pores. Une orientation préférentielle de la direction cristalline le long des axes des nanocanaux a été observée sur le n-hexane⁹⁷, certaines demi-longueurs des n-alcanes⁹⁸, et n-alcools⁹⁹. En accord avec ces études, une orientation préférentielle des cristaux dans les pores pourrait être liée à une croissance cristalline analogue à un processus du type Bridgeman mais à l'échelle nanométrique, où l'axe du cristal correspondant à la direction de la croissance la plus rapide s'aligne le long des axes des canaux. Un mécanisme comparable a été invoqué pour interpréter les commutations thermiques de l'alignement moléculaire dans les phases smectiques des nématogènes sous forme de bâtonnets confinés dans les AAO³⁷. Dans tous les cas, l'histoire thermique des échantillons peut fortement influencer les tailles et orientations des domaines et spécialement la vitesse de refroidissement utilisée pour croître le cristal liquide à partir de sa phase liquide.

III.1.3.3) Transitions de phase des CLDCs sous confinement

Les spectres de diffraction de neutrons du dérivé pyrène ont été étudiés en température dans la gamme comprise entre 370K et 330K. Le pic de structure présent dans l'intégration radiale des spectres 2D a été fitté par une fonction gaussienne. La figure IV.22 donne une représentation de a) l'intensité intégrée normalisée de ce pic, b) de sa position et c) de sa largeur de pic en fonction de la température.

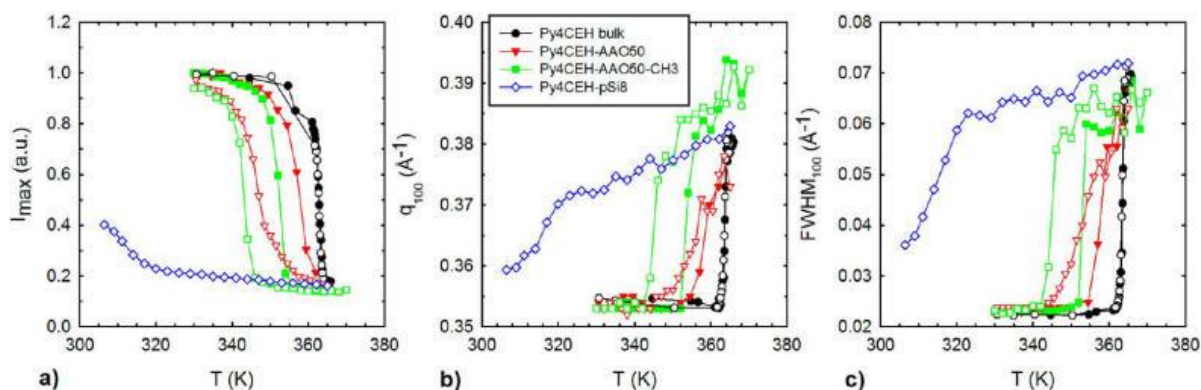


Figure IV.22: Illustration comparative de la transition colonnaire / isotrope du Py_4CEH bulk et confiné étudiée par diffusion de neutrons a) intensité normalisée I_{max} ; b) la position du pic q_{100} ; c) la largeur à mi-hauteur du pic (FWHM). Les symboles vides (pleins) correspondent à des mesures effectuées au cours du refroidissement (chauffage). Pour le silicium ($\text{Py}_4\text{CEH-pSi8}$) seul les résultats en refroidissement sont montrés dans ces schémas.

Un changement brutal de ces quantités caractéristiques est observé à la température de 364K. En refroidissement la transition colonnaire / isotrope est caractérisée par une brusque augmentation de l'intensité normalisée du pic de diffraction de 0.2 à 1 (en unité arbitraire). Pendant ce temps, la position du pic se déplace légèrement vers les plus petites valeurs de q de 0.38 à 0.35 $\text{\AA}^{-1}$ et le pic devient plus fin dans la phase colonnaire avec une largeur à mi hauteur (fwhm) de 0.02 $\text{\AA}^{-1}$ comparée à celle de la phase isotrope 0.065 $\text{\AA}^{-1}$. L'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X nous a permis de sonder les intensités des deux pics intercolonnaire (100) et interdisque (001) en fonction de la température (figure IV.23) en raison de la large gamme de q disponible avec notre configuration de diffraction de rayons X comparée à la DNPA.

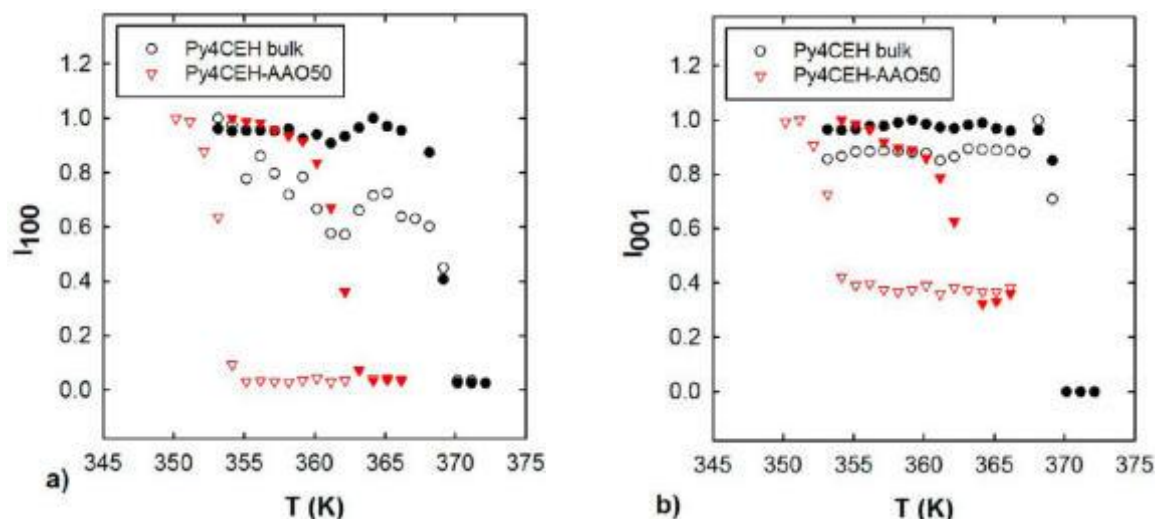


Figure IV.23: Intensité de la réflexion mesurée sur le pic du Py₄CEH a) 100 intercolumnaire et b) 001 interdisque observé par diffusion de rayons X. L'intensité est normalisée à l'intensité maximale des réflexions respectives. Les symboles vides (pleins) correspondent à des mesures effectuées au cours du refroidissement (chauffage).

Chacun des deux pics (100 et 001) suit le même comportement avec une augmentation brutale lorsque la phase colonnaire est atteinte, associé à une formation concomitante de colonnes et de l'ordre intercolumnaire. Ces changements discontinus sur l'ensemble de la petite hystérèse observée par la DSC (environ 0.5K ; tableau IV 3) sont compatibles avec un caractère premier ordre de la transition colonnaire / isotrope du dérivé pyrène. Ce résultat est en accord avec les données précédemment discutées de DSC, microscopie optique et RMN du solide.

Tableau IV.3: Températures de transition colonnaire / isotrope pour le Py₄CEH bulk et confiné déterminées par DNPA, Rayons X, et DSC (sans rampe).

	techniques	bulk	AAO50	AAO 50- CH ₃
Chauffage (ΔT_m)	DNPA	364	359(-5)	354(-10)
	Rayons X	369	362(-7)	
	DSC	364.5	357(-7.5)	354(-10)
Refroidissement (ΔT_f)	DNPA	364	345 (-19)	342 (-22)
	Rayons X	369	353 (-16)	
	DSC	364	350 (-14)	348 (-16)
$\Delta T_m / \Delta T_f$	DNPA		0.26	0.46
	Rayons X		0.44	
	DSC		0.50	0.62

NB : toutes les températures sont exprimées en degré Kelvin (K). Les valeurs entre parenthèses correspondent à la différence des températures de transition entre les échantillons bulk et confiné.

La figure IV.22 montre en a) une augmentation de l'intensité et en c) un pic plus fin avec une plus petite largeur à mi-hauteur (FWHM) dans la transition en phase

colonnaire. De la même manière les données de rayons X (Figure IV.23) viennent confirmer les résultats de la DNPA en montrant un saut sur l'intensité normalisée du pic intercolonnaire a) et sur celle du pic interdisque b) aussi, quand le matériau transite en phase colonnaire. D'autre part, dans les géométries confinées, la transition s'est déplacée vers des températures plus basses que dans le bulk (Tableau IV.3). Ce shift des températures vers des valeurs plus basses accompagne la diminution du diamètre de pores comme on peut le voir sur les trois schémas de la figure IV.22. Cette diminution de la température est plus flagrante avec le silicium (courbes bleues) qui a un plus petit diamètre de pore 8nm et atteint presque 50K. Cette forte dépression de la température de transition isotrope-colonnaire dans le cas du silicium poreux peut être, d'autre part, liée à l'état rugueux de la surface des interfaces. Ce constat du déplacement de la transition isotrope-colonnaire vers les basses températures est en rapport direct aussi aux conditions drastiques de confinement qui préconisent une disparition du pic de Bragg dans des pores de diamètre inférieurs à 10nm (figure IV 20)⁸⁹. Par ailleurs une ouverture d'une hystérèse est observée dans les AAO, ce qui n'a pas été vue dans le système bulk avec les méthodes de diffusion.

Ces modifications du comportement thermique ont déjà été observées sur plusieurs systèmes moléculaires allant des molécules légères constituant les liquides vitreux^{100,101} aux cristaux liquides calamitiques^{102,103}. Elles peuvent être considérées comme des effets saillants du confinement dans des mésoporeux pour les systèmes ayant une complexité moléculaire plus ou moins variée.

La dépression de la température de transition colonnaire / isotrope des CLDCs confinés dans les matrices poreuses ($\Delta T = -5K$ dans les AAO50) est comparable à la valeur observée dans le cas de la transition nématique / isotrope des cristaux liquides calamitiques ($\Delta T = -2K$ pour le cas 5CB) confinés dans les AAO de mêmes tailles de pores¹⁰⁴. La dépression de la température dans les géométries confinées reste un point intéressant surtout pour les applications technologiques de ces CLDCs. L'origine de cette observation pourrait être reliée à la domination de l'énergie d'interface en diminuant la taille de pore. Cette caractéristique a été exprimée de manière générale par l'équation de Gibbs-Thomson pour la variation de la température de fusion avec la taille de pore¹⁰⁵. Dans le cas des cristaux liquides, certains pourraient évoquer l'effet concomitant de l'énergie élastique et / ou de la formation de défauts topologiques. L'existence d'un ordre colonnaire dans les canaux avec un ancrage homéotrope nécessite une distorsion élastique et / ou la présence de défauts, ce qui tend également à déplacer la région de la phase colonnaire vers les températures inférieures. En plus de ces deux effets mentionnés ci-dessus, un effet en compétition induit par l'ordre de surface, peut conduire à une augmentation de la température de transition¹⁰⁵. La variation globale de la température de transition de phase avec les tailles de pores a été discutée dans le cas des cristaux liquides calamitiques¹⁰⁶. Dans des conditions de confinement plus drastiques, le champ unidirectionnel induit par le couplage du paramètre d'ordre et de l'environnement de confinement peut faire passer le caractère premier ordre de la transition nématique / isotrope en une transition du second ordre³⁹.

La persistance de l'hystérèse et la forme du pic de transition pour le Py₄CEH dans les alumines poreuses indiquent que la transition conserve un caractère premier ordre, même si le domaine en température de la transition s'étale quand la taille des pores diminue. Cet étalement peut être interprété comme résultant de la polydispersité des tailles de pores intrinsèque aux matrices utilisées (c.f. chapitre I),

mais peut aussi résulter en partie de l'apparition d'une série d'états métastables se succédant au cours de la cristallisation.

On remarque que l'ouverture de l'hystérèse qui est inférieure à 1K dans le système bulk, est de 14K (pour la DNPA) et 9K (pour les rayons-X) dans les AAO50. L'apparition d'hystérèse a été discutée dans le cas de la cristallisation / fusion de simples solvants confinés dans des verres avec différentes tailles de pores contrôlées¹⁰⁷. Elle a été associée au rôle de l'énergie d'interface liquide / solide de l'énergie de la phase confinée et l'existence de différents chemins pour la cristallisation et la fusion. Ce modèle prédit un ratio de la dépression de la température de fusion et de cristallisation de 1/2 pour les matériaux dans des géométries confinées. Une valeur inférieure à ce ratio a été trouvée pour le dérivé pyrène Py₄CEH confiné dans les AAO50 (0.26 en DNPA, Tableau IV.3).

L'hystérèse plus grande observée pour le Py₄CEH peut être attribuée aux facteurs de nucléation qui ne sont pas couverts par ce modèle. Les facteurs de nucléation étendent la région de métastabilité de la phase isotrope en refroidissant. Dans le cas des matériaux cristallins, il est communément affirmé que l'abaissement du point de fusion peut être lié à des considérations thermodynamiques exprimées par l'équation de Gibbs-Thomson ou des modèles connexes¹⁰⁸. Pourtant, le point de cristallisation peut être décalé de manière significativement plus basse que ne le prédisent les modèles thermodynamiques¹⁰⁹. Ce phénomène a été exprimé par Morishige et ses collaborateurs comme une surfusion authentique (surfusion dynamique), par opposition à l'Effet Gibbs-Thomson (surfusion thermodynamique), qui définit la limite inférieure de la largeur de l'hystérésis. La surfusion authentique a été attribuée à la présence d'une barrière cinétique à la cristallisation. Petrov et ses collaborateurs¹⁰⁷ ont montré que la dépression de la température de fusion prend une valeur exacte et rigoureuse, à condition que le liquide confiné soit en équilibre avec un réservoir bulk cristallin. Par contre, les facteurs expérimentaux affectant le mécanisme de nucléation (histoire thermique, la vitesse thermique, l'absence de bulk cristallisé en dehors des pores) peuvent modifier l'étendue de la surfusion authentique. Les deux phénomènes sont observés pour la transition premier ordre colonnaire / isotrope dans CLDCs confinés dans les AAO. Pendant les scans de chauffage, la température de transition colonnaire / isotrope prend presque la même valeur quelle que soit la technologie utilisée. Cependant, la surfusion authentique est mise en évidence sur des scans de refroidissement conduisant à une large dispersion de la dépression de la température de transition (environ 5 K) pour les différents échantillons et méthodes utilisées.

La silanisation de la surface des pores des membranes AAO50 conduit à une baisse plus prononcée de la transition colonnaire / isotrope que dans les alumines naturelles. La transition est également plus brutale dans les alumines greffées (AAO50si) que dans les alumines non greffées (AAO50). Dans les alumines greffées (AAO50si) la couche du greffe est très petite. C'est pourquoi la réduction de la taille de pore induite par la présence des groupements silanes est négligeable dans ces observations. En effet, nous en déduisons que ces résultats reflètent plus probablement l'importance de l'interaction de surface sur la mise en ordre surfacique et la stabilité thermique de la phase colonnaire confinée.

Contrairement aux CLDCs confinés dans les AAO, l'évolution du pic de Bragg du CLDC confiné dans le silicium poreux (Sip) n'est pas nette, mais présente une variation progressive de la température lors du refroidissement. Le pic de Bragg s'aiguisé et se déplace continuellement vers les faibles valeurs de q pendant le

refroidissement (Figure IV.22 a) et c)). Les valeurs atteintes aux plus basses températures étudiées (305 K) demeurent plus élevées que celles obtenues en phase colonnaire dans le cas du Py₄CEH confiné dans les AAO. La croissance graduelle observée des corrélations à courte portée sur une plage étendue de températures montre quelques similitudes avec le comportement des smectiques dans les pores du silicium⁹⁴. Le silicium poreux, avec un petit diamètre de pore de 8nm, introduit un effet de taille finie dominant et une grande courbure de surface qui inhibent la croissance des domaines colonnaires ordonnés. Cette tendance est amplifiée par la rugosité de surface des parois des pores du silicium poreux. Dans le cas des molécules nématiques, il a été montré que les effets de confinement du silicium poreux (Sip) sur la structure et la transition de phase des cristaux liquides sont sensiblement différents de ceux observés sur les membranes d'alumine poreuses (AAO). Ces caractéristiques ont été relatées et sont reliées aux effets de désordre gelés induit par une surface internes hautement ondulée^{37, 39, 94, 96}.

Conclusion

L'objectif de ce chapitre a été d'abord de cerner le diagramme de phases des cristaux liquides discotiques en bulk et confinés dans des nanopores. Cette exploration a tout d'abord été menée par des études calorimétriques (DSC). Ensuite, après avoir déterminé les phases des CLDCs, nous nous sommes concentrés sur la transition colonnaire/ isotrope pour étudier la qualité de l'alignement des cristaux liquides dans leur phase colonnaire par RMN du solide du carbone ¹³C. Il apparaît très clairement que la transition isotrope/ colonnaire présente un caractère premier ordre très fortement marqué et qui persiste sous confinement, avec un ordre orientationnel au sein des colonnes de très grande qualité et qui se met en place dès que la transition a lieu.

Nous avons également étudié les modifications structurales des CLDCs sous l'effet de la température et dans différentes conditions de confinement (taille, désordre, interaction interfaciale).

La structure du Py₄CEH dans les membranes AAO est dominée par un ancrage homéotrope en phase colonnaire. En géométrie cylindrique, cet état en surface entre en compétition avec la symétrie cylindrique des pores qui induit la formation d'un hypothétique défaut topologique central. Ce phénomène est amplifié pour les plus petits pores. Cependant, une texture améliorée peut être obtenue après un traitement hydrophobe des pores des surfaces conduisant à une orientation préférentielle hexagonale par rapport à l'axe des pores. Par ailleurs il est à noter que les résultats obtenus par DNPA et par diffusion de rayons X sur les distances intercolonnaire ($D_{col/col}$ = 1.8 nm) et interdisque ($D_{D/D}$ = 0.35 nm) sont en accord avec ce qui a été rapporté dans la littérature au paravent ($D_{col/col}$ = 2.1 nm) et ($D_{D/D}$ = 0.34 nm) par Lucas A. Haverkate et ses collaborateurs¹¹⁰ dans le cas d'un dérivé triphénylène.

Le confinement dans les membranes d'AAO induit une large dépression de la transition de fusion et de la transition colonnaire/ isotrope avec une apparition d'un caractère hystérétique. Plus la taille de pores est petite, plus ces effets sont forts. Tandis que ces caractéristiques sont qualitativement similaires à ce qui a été communément rapporté dans des termes de cryoporométrie pour la cristallisation / fusion des molécules simples, l'amplitude de cet effet est fortement augmentée pour les CLDCs⁸⁹. Les résultats obtenus démontrent l'importance de l'ancrage surfacique

et des contraintes topologiques, qui peut se produire dans les processus de nucléation et de la stabilité relative des phases confinées dans le cas des CLDCs.

Dans les cas du silicium, la croissance progressive des corrélations colonnaires à courte portée à la place de la transition colonnaire/ isotrope discontinue du bulk se compare bien avec les résultats obtenus pour les cristaux liquides calamitiques. Ce cas met en lumière que les effets de désordre induits par les conditions drastiques de confinement (<10 nm) et la surface fortement ondulée du silicium poreux, qui ont été d'abord signalés pour les nématiques et smectiques, sont aussi des questions cruciales pour les discotiques confinés.

Il convient de mentionner l'observation récente d'une dynamique vitreuse dans le Py_4CEH bulk par relaxation diélectrique et spectroscopie de chaleur spécifique¹¹¹. Ce résultat intéressant bénéficierait d'une étude plus approfondie de la dynamique moléculaire de ces CLDCs dans les états confinés. Outre leur intérêt fondamental, les conclusions tirées de cette étude peuvent avoir des implications technologiques. Par contre, il est à noter que l'ancrage homéotrope des CLDCs sous confinement n'est pas le plus approprié pour l'utilisation des nanofils comme des matériaux semi-conducteurs. A la différence d'autres cas, notre étude a démontré que dans le cas des AAO, l'ancrage homéotrope est favorisé. L'interaction des CLDCs avec les surfaces des pores est évidemment la force motrice de l'orientation des phases colonnaires. Il est à souligner que les efforts concentrés sur cette question pourraient aider dans les progrès de l'intégration effective des nanofils de CLDCs dans les dispositifs technologiques. Cependant, la dynamique moléculaire est également un facteur qui pourrait profondément influencer les effets de transfert des porteurs de charges le long des colonnes, c'est pourquoi nous avons décidé de poursuivre et compléter cette étude structurale par une étude de la dynamique du Py_4CEH confiné par diffusion quasiélastique de neutrons.

Publication :

M. Ndao, R. Lefort, P. Huber, J.-M. Zanotti, B. Frick, A. Schoenhals, D. Morineau, "Absolute determination of the orientational order quality in a columnar discotic liquid crystal", MRS Spring Meeting proceedings, 1349 (2011).

Cerclier C., **Ndao M.**, Busselez R., Lefort R., Grelet E., Huber P., Kityk A., Noirez L., Schoenhals A., Morineau D., "Structure and Phase Behavior of a Discotic Columnar Liquid Crystal Confined in Nanochannels", *Journal of Physical Chemistry C*, 116, (35), 18990 (2012).

Dynamique moléculaire des CLDCs confinés

Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence les effets structuraux du nanoconfinement sur les différentes phases de nanofils discotiques. Ces effets structuraux ou thermodynamiques du confinement ne sont cependant pas les seuls à prendre en compte si l'on souhaite comprendre l'ensemble des propriétés de ces nanofils discotiques, et contrôler les paramètres qui seront les plus pertinents en vue d'applications dans les domaines de l'électronique moléculaire. En particulier, l'efficacité des CLDCs dans des dispositifs à semi-conducteurs organiques va dépendre très fortement de la mobilité des porteurs de charges dans ces matériaux. En effet, la vitesse de la commutation des transistors à effet de champ (OFET), l'intensité des diodes émettrice de lumière (OLED) et la séparation des charges dans les cellules photovoltaïques (OPV) en dépendent très fortement¹¹². Bien sûr, cette mobilité n'est possible que si la structure des CLDCs favorise la conjugaison π sur de grandes distances, ce qui est possible dans la phase colonnaire présentant peu de défauts⁴³. Nous avons vu dans le chapitre précédent que les effets interfaciaux dans les templates nanoporeux gouvernent en grande partie la texture colonnaire des nanofils discotiques, et que la maîtrise de ce paramètre en vue de la manipulation de ces structures discotiques nanométriques constitue encore aujourd'hui un réel verrou scientifique.

Mais il apparaît clairement que les effets dynamiques ont également une influence cruciale sur la mobilité des charges, car la structure branchée de nombreuses molécules discotiques permet l'existence de nombreux modes de relaxation locaux dont la densité spectrale présente un recouvrement avec la gamme d'énergie du transport des porteurs le long des colonnes des CLDCs¹¹³. Lemaire et al., montrent que le transfert de charges entre des molécules voisines à l'échelle de la picoseconde est entravé par le mouvement lent d'ensemble des disques dans une échelle de temps similaire⁴³. Talarico et al., attribuent la lenteur de la mobilité des charges dans les phases colonnaires hexagonales de certains CLDCs à la grande liberté de mouvement des chaînes périphériques augmentant le désordre dans les colonnes¹¹⁴. Dans le même cadre d'idée, Mizoshita et al., montrent qu'en gelant le dérivé triphénylène Hexa (hexyloxy) triphénylène (HHT) avec des agrégats de liaisons hydrogènes fibreux, la mobilité du « trou » croît, car le gel des triphénylènes supprime les fluctuations des molécules des CLDCs et augmente ainsi l'ordre moléculaire des cristaux liquide gelés¹¹⁵.

La dynamique moléculaire semble très liée à la structure des phases mésogènes dans ces systèmes même si elle reste encore de nos jours méconnue. Dans le cadre de notre projet, nous avons donc cherché à comprendre la mobilité moléculaire des CLDCs confinés dans les templates nanoporeux. Nous avons pour cela choisi une approche par diffusion quasiélastique de neutrons qui présente l'avantage de sonder de manière exhaustive les modes de relaxation moléculaires quelle que soit leur nature, en prenant soin de combiner des méthodes temps de vol et backscattering de résolution en énergie complémentaires afin de caractériser correctement les dynamiques allant des mouvements translationnels de grande amplitude jusqu'aux relaxations locales les plus rapides. Pour bien comprendre les effets du confinement sur ces dynamiques, il a dans un premier temps été nécessaire de nous concentrer sur une caractérisation complète du Py₄CEH en volume, afin d'en établir les mécanismes relaxationnels et de les remettre en perspective par rapport aux résultats déjà connus sur d'autres composés similaires.

Pour étudier l'évolution de la dynamique moléculaire des CLDCs (intra et intercolonnaires), nous avons ainsi utilisé deux spectromètres de diffusion quasiélastique des neutrons complémentaires : un spectromètre à haute résolution en rétrodiffusion (backscattering, IN16, ILL, Grenoble, France) et un spectromètre haut flux en temps de vol (TOF, IN5, ILL, Grenoble, France) afin de couvrir une large gamme de fréquences différentes. La mobilité moléculaire des CLDCs, a été étudiée en volume (bulk) et en confinement dans des matrices poreuses (AAO et Sip) dans leurs phases colonnaire et isotrope. Les CLDCs ont été confinés dans des AAO de différentes tailles de pores (AAO 50 nm et AAO 25 nm) pour chercher les éventuels effets d'interface et de taille finie sur la dynamique.

I) Dynamique moléculaire des CLDs vue par QENS

On trouve dans la littérature un ensemble d'études complémentaires sur des composés discotiques variés, qui donnent un aperçu partiel des caractéristiques essentielles de la dynamique moléculaire, la plupart du temps dans les phases colonnaires. Elmahdy et al., étudient la dynamique moléculaire de dérivés dimethoxy hexabenzocoronene (HBC) fonctionnalisés par des dipôles par relaxation diélectrique et spectroscopie RMN du ^{13}C et du ^1H ¹¹⁶. Ils montrent que la dynamique dans les phases colonnaires de ce cristal est scindée en deux parties : une contribution dans le plan et une autre hors plan des disques des molécules. Ils observent un comportement universel de transition vitreuse et l'attribuent au zèle du mouvement de rotation dans le plan des disques des molécules¹¹⁷. Chavez et al., utilisent la relaxométrie RMN pour sonder la dynamique moléculaire de deux dérivés triphénylènes dont l'un est fluoré dans leurs phases colonnaire et isotrope¹¹⁸. Ils trouvent en phase colonnaire une dynamique collective originaire des déformations des colonnes, et des déplacements d'une self-diffusion translationnelle individuelle et de rotations/ réorientations, tandis qu'en phase isotrope, un effet prétransitional dû aux mouvements moléculaires locaux et des fluctuations d'ordre est observé. Dans la même lancée, Dong et ses collaborateurs^{119,120} utilisent la RMN à gradients de champ pulsés pour étudier la diffusion des cristaux liquides colonnaires dans leurs phases isotrope et colonnaire. Ils trouvent des coefficients de diffusion translationnelle entre 2 et $6 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ en phase isotrope, alors que ce mouvement se bloque en phase colonnaire, même si des mouvements latéraux des molécules des cristaux liquides dans la direction perpendiculaire aux axes des colonnes peuvent toujours exister. Vallerien, S-U., et al., ont utilisé la spectroscopie diélectrique pour étudier la mobilité moléculaire d'un dérivé triphénylene deutéré. En suivant la relaxation diélectrique qui est dominée par les mouvements des esters séparant les chaînes et les noyaux benzéniques, ils trouvent deux types de mouvements: les rotations des cœurs autour des axes des colonnes et les rotations des esters de liaison autour des axes locaux dans les plans des cœurs aromatiques¹²¹.

Un ensemble d'études par QENS dans la gamme d'énergie accessible aux techniques de temps de vol a été menée de manière relativement approfondie ces dix dernières années par le groupe de Kearley pour étudier la mobilité moléculaire des cristaux liquides discotiques essentiellement dans leur phase colonnaire. En combinant QENS et simulations de dynamique moléculaire (MD) sur des dérivés triphénylènes (HHT et D-HHT deutéré), ils annoncent des mouvements sur deux échelles de temps distinctes à 0.1 ps et 7.3 ps^{122,123}. Ils attribuent la composante

rapide de cette mobilité moléculaire aux mouvements des chaînes périphériques et la composante lente à des mouvements des cœurs aromatiques. Ils soulignent que les mouvements des chaînes et des noyaux benzéniques semblent fortement corrélés. D'autre part, ils constatent une décroissance de l'EISF (rapport de l'intensité élastique sur l'intensité totale) quand les CLDCs transitent de la phase colonnaire à la phase isotrope. L'auteur explique cette décroissance par une perte des interactions d'ordre colonnaire via une perte de la longueur de cohérence dans les colonnes.

1.2) Expériences de diffusion quasiélastique de neutrons

1.2.1) Détails des échantillons et préparation des données

Pour toutes les expériences, les échantillons ont été scellés dans des conteneurs en aluminium du laboratoire d'épaisseur interne 1 ou 2 mm. Le plan de l'échantillon a été orienté à un angle de 135° par rapport au faisceau incident. La résolution expérimentale a été mesurée à des températures inférieures à 5K sur l'échantillon lui-même. Ces données à basses températures ont été utilisées pour la normalisation de l'intensité. Les corrections des données standard (soustractions de la cellule vide, l'auto-absorption, le rebinning en énergie et l'interpolation à Q constant pour les données à temps de vol) ont été appliquées en utilisant les logiciels conventionnels fournis par l'ILL (les outils de Lamp macros, SQW et SQWel). L'ensemble des données finales consiste à une collection des spectres quasiélastiques $S(Q, \omega)$. Pour la diffusion incohérente, ces fonctions sont souvent modélisées comme une somme des contributions élastique et quasiélastique¹²⁴:

$$S(Q, \omega) = A(Q)\delta(\omega) + [1 - A(Q)]f_q(Q, \omega) \quad (\text{V.1})$$

L'intensité normalisée $A(Q)$ du pic élastique est désignée comme le facteur de structure incohérente élastique (EISF), et la description de la partie quasiélastique $f_q(Q, \omega)$ nécessite un modèle moléculaire ou phénoménologique des mouvements locaux. Les résultats expérimentaux (convolués par la résolution expérimentale) ont été frittés avec des fonctions développées à partir du modèle quasiélastique en utilisant le module STR_fit du programme Lamp de l'ILL.

1.2.2) Expériences de Backscattering (BS)

Les spectres quasiélastiques à haute résolution et les scans élastiques en température ont été mesurés sur le spectromètre IN16 de l'Institut Laue Langevin (ILL) de Grenoble. Un faisceau monochromatique de longueur d'onde $\lambda=6.271$ Å est envoyé sur l'échantillon par l'intermédiaire d'un miroir oscillant de 14 Hz (machine Doppler) et l'analyse en énergie est réalisée par des cristaux de Si (111) en géométrie de rétrodiffusion. La résolution en énergie finale obtenue est meilleure que 1 μeV (FWHM) sur une fenêtre d'énergie de ± 15 μeV . Quand la machine Doppler est arrêtée, seuls les neutrons diffusés élastiquement (au sens de la résolution expérimentale) sont comptés. La dépendance en température $I_{el}(Q, T)$ de ce décompte est communément appelée un «scan élastique». Dans l'approximation harmonique, cette intensité élastique est donnée par :

$$I_{el}(Q,T) \approx \exp\left(-\frac{Q^2 \langle u^2 \rangle}{3}\right) \quad (V.2)$$

où le déplacement carré moyen (MSD) $\langle u^2 \rangle(T)$ suit souvent un comportement linéaire en fonction de la température. Si des mouvements relaxationnels sont présents, cette approximation n'est pas valide, et le MSD extrait de l'équation (V.2) devient effectif. Dans ce cas, un crossover dynamique est observé dans la dépendance en température.

1.2.3.3) Expériences de Temps de vol (TOF)

Les données standards de TOF ont été acquises sur le spectromètre IN5B à l'ILL dans une fenêtre d'énergie allant jusqu'à presque 100 meV, en utilisant une longueur d'onde de 8 Å correspondant à une résolution en énergie typique de l'ordre de 30 µeV (FWHM).

1.3) Dynamique du Py4CEH bulk

1.3.1) Déplacement quadratique moyen effectif (MSD)

Le MSD est présenté dans la figure V.2. Il est extrait de la dépendance en Q de l'intensité élastique mesurée durant le refroidissement en utilisant le spectromètre BS (IN16) selon l'équation (V.2).

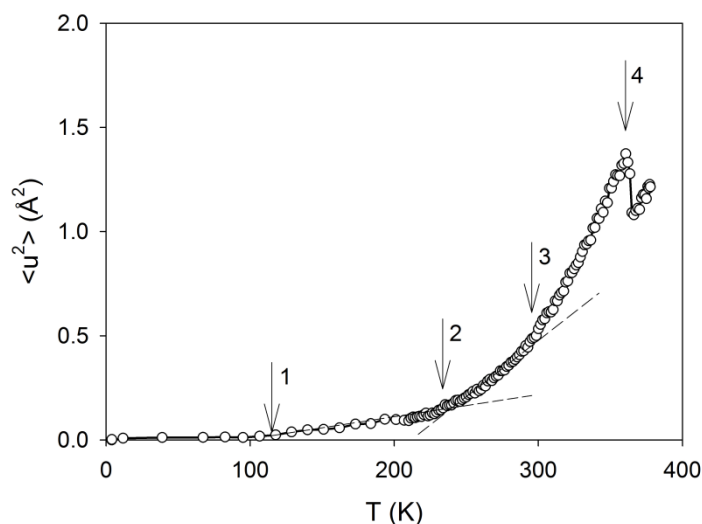


Figure V.2: Déplacement quadratique moyen du Py₄CEH bulk. Les flèches pointent aux croisements dynamiques particuliers (voir le texte). Les lignes pointillées sont des guides pour l'œil.

A basse température, le MSD est très faible et linéairement dépendant de la température, comme prévu pour un solide harmonique.

Un premier crossover (flèche n° 1 dans la figure V.2) apparaît autour de 110K, indiquant l'activation de mouvements relaxationnels de faible amplitude à l'état solide. Une telle observation dans cette gamme de températures est typique des rotations des groupes méthyles, comme observé dans plusieurs systèmes aussi divers que les polymères^{125,126} ou biomolécules¹²⁷.

Le deuxième crossover autour de 220K (flèche n °2) correspond à la fusion de la phase cristalline en phase colonnaire (voir Figure V.2). Au dessus de cette température, le MSD montre une variation hautement non-linéaire, avec un nouveau changement de pente moins brutal bien qu'important autour de la température ambiante (flèche n ° 3). Ce troisième crossover est graduel et rappelle le comportement non linéaire de $\langle u^2 \rangle(T)$ observé dans de nombreux systèmes de la matière molle, et associé au dégel (transition vitreuse) des degrés de liberté dynamiques se produisant à l'échelle de temps de l'expérience de BS¹²⁸. Ce comportement vitreux a été rapporté comme un caractère dynamique caractéristique de la phase colonnaire dans les CLDC triphénylène et des composés à cœurs coronènes^{117, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136} et est généralement attribué à un dégel de la rotation uniaxiale de la molécule autour de l'axe colonnaire. Des indications expérimentales d'une telle dynamique vitreuse ont également été rapportées sur des échelles de temps plus rapides dans la phase colonnaire¹³⁷ ou isotrope¹³³ des composés triphénylènes. Des indications expérimentales des caractéristiques similaires dans le Py₄CEH ont également été signalées récemment¹³⁸.

Au-dessus du point de clarification (flèche n ° 4), la libération soudaine (transition du premier ordre discontinue) des processus relaxationnels isotropes de grande amplitude conduit à une invalidation complète de l'approximation de Debye-Waller, et la mesure du MSD saute à une valeur sans sens physique.

I.3.2) Phase isotrope bulk

La figure V.3 montre des spectres quasiélastiques typiques mesurés sur le spectromètre de BS IN16 dans la phase isotrope du Py₄CEH bulk.

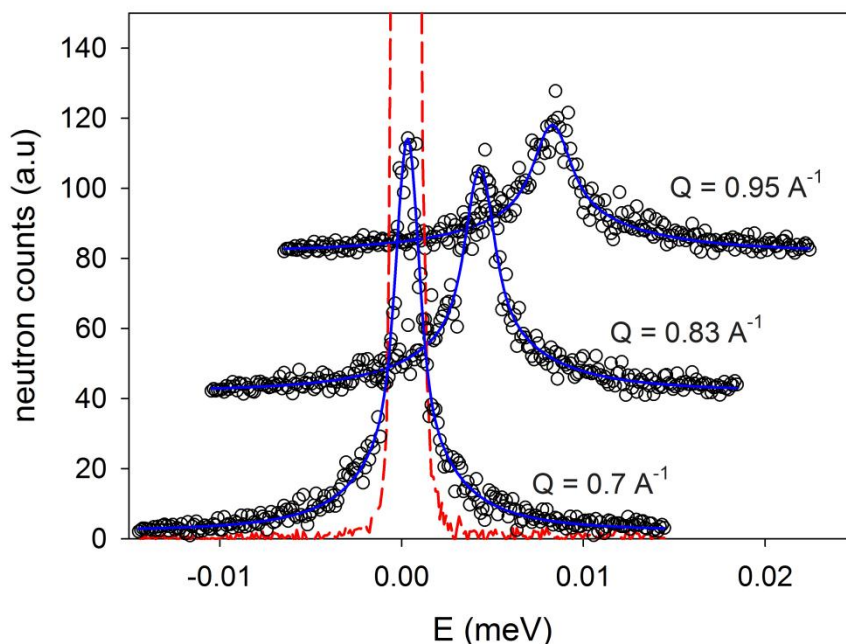


Figure V.3: Spectres quasiélastique mesurés à 380K dans la phase isotrope du Py₄CEH bulk pour différentes valeurs du moment de transfert Q (données de rétrodiffusion, IN16). La fonction de résolution expérimentale (mesurée sur l'échantillon à 2K) est montrée (ligne pointillée rouge). Les lignes bleues continues sont les meilleurs fits obtenus avec deux fonctions lorentziennes (voir le texte).

Il apparaît clairement qu'aucune contribution élastique n'est détectable à ces échelles temporelle et spatiale expérimentales. Ceci est une indication directe que l'autodiffusion translationnelle à longue portée est un processus actif¹²⁴ à cette température. Cependant, la forme de la raie quasiélastique ne peut pas être reproduite par une seule Lorentzienne, ce qui indique que ces mouvements de translation sont plus complexes qu'une simple marche aléatoire, ou plus probablement que d'autres processus dynamiques sont également en jeu.

Les données expérimentales sont mieux fittées avec deux lorentziennes. L'affectation de ces deux composantes à des processus physiques n'est pas univoque et dépend du modèle choisi pour décrire les données. En particulier, des situations inhomogènes peuvent exister où des diffuseurs différents pourraient être impliqués dans des mouvements différents (par exemple les cœurs moléculaires ou les queues). Cependant, l'une des interprétations les plus simple repose sur l'hypothèse que tous les diffuseurs sont à la fois impliqués dans deux types de mouvements indépendants: la diffusion translationnelle et un second processus localisé^{35, 124} (rotation isotrope moléculaire, libration, etc). De ce point de vue, la loi de dispersion peut être décrite comme le produit de convolution d'une lorentzienne f_1 de demi-largeur à mi-hauteur (HWHM) Γ_1 modélisant une self diffusion avec une seconde loi modélisant un processus localisé à l'aide une contribution élastique et d'une composante quasiélastique f_r (supposée être aussi une lorentzienne avec pour HWHM : Γ_r):

$$\begin{aligned} S(Q, \omega) &= f_1(Q, \omega, \Gamma_1) \otimes [A(Q)\delta(\omega) + (1 - A(Q))f_r(Q, \omega, \Gamma_r)] \\ &= A(Q)f_1(Q, \omega, \Gamma_1) + (1 - A(Q))f_2(Q, \omega, \Gamma_2 = \Gamma_1 + \Gamma_r) \end{aligned} \quad (V.3)$$

où Γ_1 et Γ_2 sont les largeurs expérimentales, $A(Q)$ l'EISF des processus localisés (voir l'équation V.1) et la raie quasiélastique expérimentale $f_2 = f_1 \otimes f_r$ reste de forme lorentzienne. Les valeurs expérimentales de Γ_1 et Γ_r sont montrées dans la figure V.4.

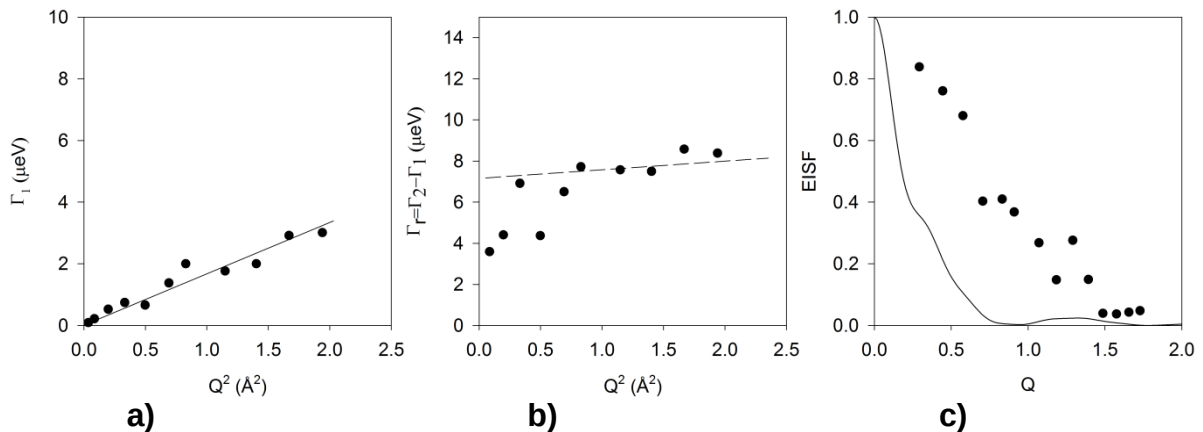


Figure V.4: Demi-largeur à mi-hauteur des deux fonctions lorentziennes fittant les données de BS sur le Py₄CEH bulk dans la phase isotrope. **a)** FWHM de la ligne attribuée au processus de diffusion translationnelle; **b)** FWHM et **c)** l'EISF de la ligne attribuée à un deuxième processus localisé. La ligne pleine en (c) représente une moyenne de l'EISF théorique attendu pour une rotation isotrope de la molécule.

Γ_1 montre une évolution linéaire en fonction Q^2 . Ce comportement est compatible avec une diffusion translationnelle standard avec un coefficient de diffusion D . Dans

ce cas, la loi de diffusion est purement lorentzienne avec une demi-largeur HWHM qui obéit à la loi $\Gamma = DQ^2$ ¹²⁴. Dans ce cas présent, la pente de la fonction Γ_1 à petit moment de transfert Q donne $D \approx 3.10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Cette valeur de D est en très bon accord avec celle rapportée pour les composés triphénylènes par expériences de PFG de la RMN sondant le mouvement de diffusion sur une longueur d'échelle micrométrique¹²⁰.

Γ_r ne dépend pas de Q dans la fenêtre expérimentale, et reste proche de $7\mu\text{eV}$ (équivalent à un temps de relaxation $\approx 190 \text{ ps}$). Cette observation est compatible avec des mouvements moléculaires simples localisés tels que des réorientations isotropes, qui sont connus à partir des expériences de RMN comme étant beaucoup plus rapides que la gamme de temps de la μs ^{82, 83}. L'EISF attendu pour la rotation isotrope d'un seul diffuseur est donné par la fonction de Bessel sphérique d'ordre zéro $A(Q) = j_0^2(QR)$, où R est la distance du diffuseur vers le centre de rotation. Pour le Py_4CEH , les protons peuvent être localisés entre 3.5 (cœur moléculaire) et 12.5 Å (extrémités des chaînes latérales) du centre de la molécule (en fonction du degré de repliement des chaînes latérales). L'EISF théorique moyenné sur ces deux limites est montré à la figure V.4 c). Il est évident que l'EISF expérimental est beaucoup plus élevé que prévu par ce modèle simple. L'excès de l'intensité élastique peut être interprété comme une indication que les réorientations isotropes ne sont pas entièrement décrites expérimentalement dans la fenêtre du BS, et qu'une partie du signal quasiélastique intégré n'est pas mesurée. Cela conduit donc à une surestimation de l'EISF expérimental.

Afin d'avoir une meilleure idée sur la nature de ces relaxations locales rapides, des mesures TOF ont été réalisés à 380K dans la phase isotrope du Py_4CEH bulk (figure V.5).

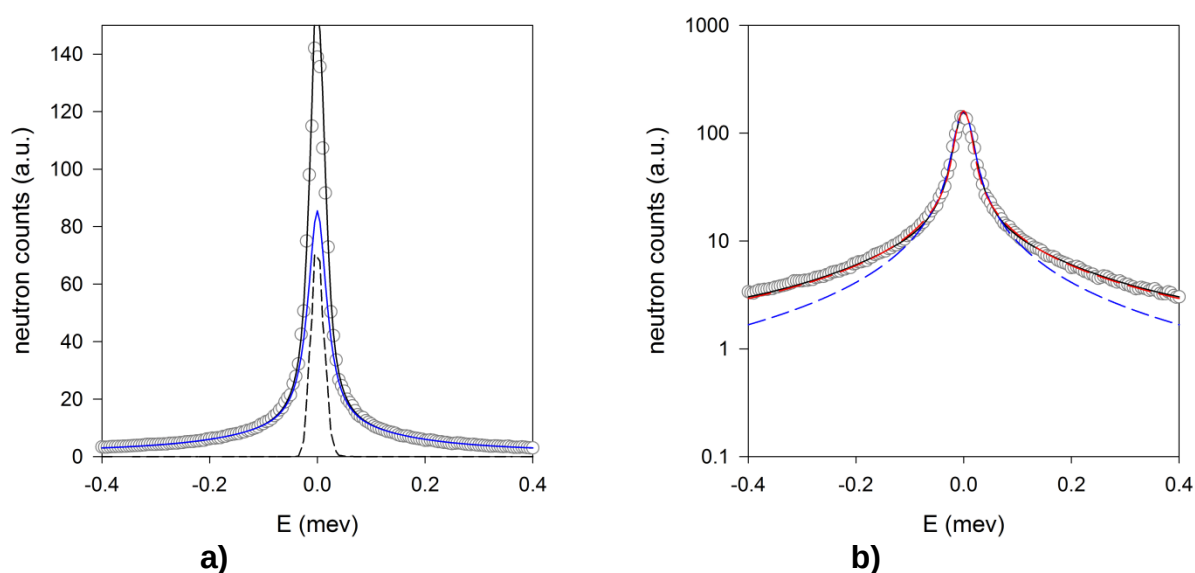


Figure V.5: Spectre quasiélastique mesuré à 380K dans la phase isotrope du Py_4CEH bulk à $Q = 1.1 \text{ Å}^{-1}$ (données temps de vol IN5B). **a)** meilleur fit (ligne pleine noire) avec un pic élastique (ligne pointillée noire) et une somme de lorentziennes (ligne pleine bleue) (modèle A), **b)** Meilleur fit du modèle A (ligne noire) comparé à la transformée de Fourier de l'exponentielle étirée (stretched exponential) (modèle B) avec comme paramètre $\beta = 0.43$ (ligne pointillée bleue) et $\beta = 0.2$ (ligne pointillée rouge). Les modèles A et B avec $\beta = 0.2$ sont pratiquement indiscernables.

Cette réponse en Temps de vol (TOF) diffère significativement de celle du backscattering. Sur une large gamme de Q , il contient une forte contribution élastique où la largeur de la raie est limitée par la résolution, avec une contribution quasiélastique qui n'est pas monoexponentielle. Qualitativement, cette réponse TOF est très semblable aux mesures QENS rapporté par Kearley et ses collègues sur les composés triphénylènes^{122,139}. Ces auteurs ont discuté deux interprétations complémentaires de leurs données : la première suppose que le signal TOF résulte de la superposition hétérogène de différents processus de dynamiques locaux associés aux diffuseurs impliqués dans les différents groupes moléculaires (modèle A). Il résulte de la description de la loi de diffusion obéissant à l'équation V.1 incluant un vrai pic élastique qui traduit le caractère localisé des mouvements observés. La seconde interprétation ne tient pas compte des détails géométriques de la dynamique mais prend en compte une distribution des temps de corrélation (modèle B) à travers une description phénoménologique de la loi de diffusion. Les données sont alors décrites dans le domaine temporel (fonction de diffusion intermédiaire $I(Q, t)$) et sont comparées à des fonctions exponentielles étirées $I_{el}(Q, T) \propto \exp(-(\frac{t}{\tau})^\beta)$ ^{133,140}. Ce modèle suppose un processus de diffusion

fractionnaire mais à longue portée survenant à l'échelle du temps de l'expérience de TOF, et donc ne contient pas une vraie contribution élastique. Par conséquent, les modèles A et B ne sont pas équivalents.

Nous avons appliqué les deux approches afin de déterminer celle qui décrit aux mieux les données du TOF mesurées sur le Py₄CEH. La comparaison des modèles A et B est montrée à la figure V.5. Le modèle A a été réalisé avec un pic élastique en plus de la contribution quasiélastique (tous deux représentés sur la figure V. 5 a)). Trois lorentziennes se sont avérées nécessaires pour décrire correctement cette dernière contribution. Le modèle B a été testé sur une large gamme du paramètre β tel que montré à la figure V. 5 b), les meilleurs fits ont été obtenus pour des valeurs proches de $\beta = 0.2$ (ou même inférieur à petit Q). Ces valeurs apparaissent trop basses pour être significatives physiquement pour des systèmes bulk liquides isotropes. Les fits utilisant des valeurs plus réalistes de β sont incapables de reproduire les observations expérimentales à haute énergie. Par conséquent, nous avons écarté le modèle B, et nous avons estimé que les données TOF sur le Py₄CEH contiennent en réalité une véritable contribution élastique.

La présence de cette intensité élastique finie indique que les mouvements de translation à grande échelle sont plus lents que la résolution expérimentale, en plein accord avec les résultats de backscattering. De manière similaire, ces résultats de BS ont montré que les rotations moléculaires de grande amplitude sont aussi plus lentes que la résolution du TOF. Par conséquent, la réponse quasiélastique du TOF doit être interprétée en termes de mouvements de temps de corrélation mais aussi d'échelle spatiale plus courts comme par exemple des librations des cœurs moléculaires ou des réorientations des chaînes ramifiées.

Le choix du nombre de composantes et de leur forme lorentzienne nécessaire pour décrire la partie quasiélastique de nos données est essentiellement arbitraire, et les tentatives d'assignation de ces raies à des modes de relaxation bien définis ne peuvent être pertinentes sans l'aide d'informations complémentaires (par exemple, des expériences de diffusion de la lumière ou des simulations de dynamique moléculaire). Cette approche simple permet cependant de déterminer sans équivoque le facteur de structure incohérent élastique (EISF) de la réponse TOF,

mesurée par le rapport $A(Q) = \frac{I_{el}}{I_{el} + I_{quasi}}$ de l'intensité intégrée du pic élastique sur l'intensité intégrée totale du spectre.

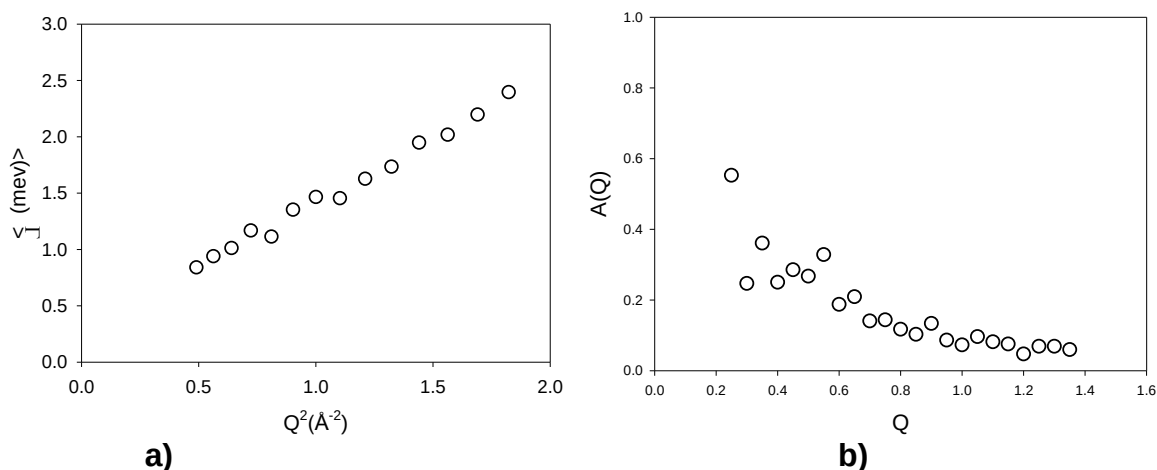


Figure V.6: a) FWHM moyenne de la réponse quasiélastique TOF. b) EISF de la réponse quasiélastique mesurée par TOF dans la phase isotrope à $T = 380\text{K}$ du Py_4CEH bulk.

Cet EISF est affiché à la figure V.6 b). Il reste faible et inférieur à 0.2 pour toutes les valeurs de Q plus grandes que $0.5 \text{ \AA}^{-1}$. C'est une indication indirecte que l'amplitude des mouvements détectés dans l'échelle de temps du TOF est encore importante.

Les trois lignes lorentziennes utilisées dans la procédure de fit ont été trouvées d'intensités intégrées comparables, et avec une FWHM respectivement de 0,031, 0,29 et 3.2 meV à $Q = 1 \text{ \AA}^{-1}$ (resp. 42, 4.5 et 0.4 ps). Ces trois lignes reflètent probablement une distribution plus complexe, voire continue des temps de corrélation (superposition hétérogène de différents processus dynamiques impliquant les mêmes et / ou différents diffuseurs dans la molécule), mais il est assez intéressant de souligner que le processus le plus lent (42 ps) n'est pas si loin de la diffusion la plus rapide caractérisée par des mesures de BS (190 ps). Nous pourrions alors proposer d'affecter les processus plus lents observés dans les données TOF à l'apparition de la rotation moléculaire isotrope (probablement incomplète sur l'échelle de temps du TOF en QENS). Cette idée est soutenue par l'EISF expérimental qui est beaucoup plus proche maintenant de celui théoriquement prévue pour les réorientations isotropes (voir figures V.4c et V. 6b)), l'excédent expérimental de l'intensité élastique à plus grands Q pourrait s'expliquer par le fait que, cette fois, une partie de la réponse quasiélastique est plus lente que la résolution TOF).

La FWHM caractéristique de la réponse quasiélastique est affichée en fonction de Q^2 pour le Py_4CEH bulk dans la figure V.6 a). Elle a été définie comme la moyenne des largeurs des composantes lorentziennes pondérées par leurs intensités intégrées relatives (équation V.4).

$$\langle \Gamma \rangle = \frac{\sum_i I_i \Gamma_i}{\sum_i I_i} \quad (\text{V.4})$$

Les largeurs individuelles Γ_i des raies se trouvent entre 30 μeV (~ 44 ps) et 3 meV (~ 0.4 ps) à $Q = 1 \text{ \AA}^{-1}$. Ces valeurs sont comparables à celles indiquées sur les composés triphénylènes autour du point de clarification^{122,141}.

Contrairement aux données de BS, le comportement de cette largeur est clairement dispersif, suggérant au moins à une délocalisation partielle de la nature des dynamiques moléculaires. La contribution des chaînes latérales fonctionnalisées pourrait apparaître dominante ici. Cette observation est en bon accord avec les données précédemment rapportées sur les composés triphénylènes¹³³, pour lesquelles les auteurs ont proposé un modèle de dispersion cinétique¹⁴² pour décrire la dynamique moléculaire dans la phase colonnaire et d'interpréter ses principales caractéristiques en termes de corrélations à temps longs entre des événements rares dans les dynamiques des chaînes latérales et des mouvements lents des cœurs moléculaires. Comme indiqué plus haut, ce point de vue ne peut pas être directement transposé dans notre cas à la phase isotrope du Py_4CEH , en raison de la réminiscence d'un pur pic élastique.

I.3.3) Phase colonnaire bulk

La réponse QENS en BS mesurée à la phase colonnaire du Py_4CEH bulk est montrée à la figure V.7.

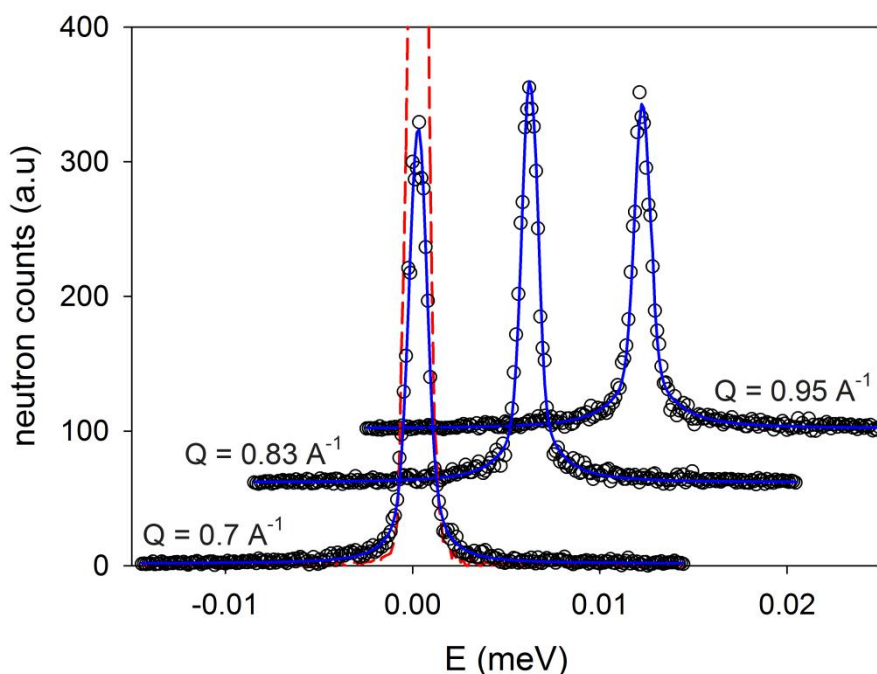


Figure V.7: Spectres quasiélastiques mesurés à 300 K dans la phase colonnaire du Py_4CEH bulk pour différentes valeurs du moment de transfert d'énergie cinétique Q (données de backscattering, IN16). La fonction de résolution est affichée (ligne pointillée rouge). Les lignes continues bleues sont les meilleurs fits obtenus avec un pic élastique et une fonction lorentzienne (voir texte).

Contrairement aux observations faites dans la phase isotrope, le signal ne s'élargit pas aux grands Q , et une forte contribution élastique de largeur limitée par la résolution persiste. Ceci est une indication directe que les processus de diffusion

translationnelle à longue portée sont devenus beaucoup plus lents que la résolution de l'expérience BS (~ 1 ns). Ceci est également en accord avec le blocage observé des processus de diffusion (avec D chutant à $\sim 10^{-14}$ m² s⁻¹) à la transition de phase isotrope / colonnaire, vu sur d'autres composés similaires en utilisant la technique de RMN PFG¹²⁰.

Les données ont été fittées avec un modèle simple suivant l'équation V.1 avec $f_q(Q, \omega)$ choisi de forme lorentzienne. Les résultats quantitatifs sont montrés à la figure V.8.

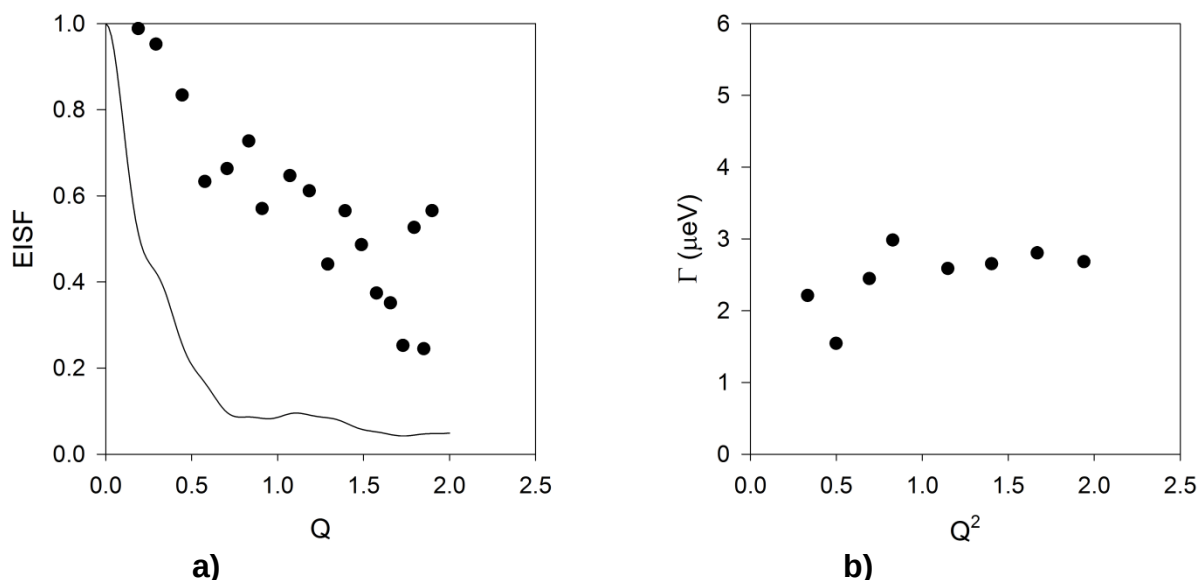


Figure V.8: **a)** facteur de structure incohérent élastique (EISF) du Backscattering et **b)** largeur (FWHM) de la raie quasiélastique mesurée à 300 K dans la phase colonnaire du Py₄CEH bulk. La ligne continue en **a)** est la moyenne en poudre de l'EISF théorique attendue pour un seul diffuseur subissant une rotation uniaxiale (voir le texte)

L'EISF (figure V.8 a)) apparaît plus élevé qu'en phase isotrope, et la largeur (figure V.8. b)) est clairement non dispersive, avec une FWHM proche de 2.5 μeV (~ 530 ps). Là encore, ces caractéristiques sont compatibles avec une simple image de mouvements moléculaires localisés d'amplitude significative. La structure de la phase colonnaire exclut les rotations moléculaires isotropes, mais suggère que les rotations uniaxiales autour de l'axe principal moléculaire (aligné avec l'axe de la colonne) devraient se produire, et ont en effet été observées à partir d'expériences de RMN ¹³C comme étant beaucoup plus rapides que l'échelle de temps de la μs ^{82,83} aux alentours du point de clarification. En tant que guide pour l'œil, les données expérimentales sont comparées à la moyenne de poudre de l'EISF théorique prévu pour un seul diffuseur subissant une rotation uniaxiale (moyennée sur deux rayons $r = 3.5$ et $r=12.5$ Å). À l'évidence, les données expérimentales sont plus élevées que ce modèle théorique simple. Des mesures de spectroscopie diélectrique sur le Py₄CEH ont mis en évidence l'apparition de la relaxation principale (réorientationnelle) comme un pic de fréquence située entre 1×10^6 Hz et 1×10^8 Hz dans le domaine de la température de la phase colonnaire¹³². Cette gamme de fréquence est en effet

plus rapide que la limite inférieure indiquée par la RMN, mais semble trop lente pour donner lieu à une réponse quasiélastique en dehors de la résolution du BS.

Par conséquent, la réponse BS observée dans la phase colonnaire du Py₄CEH provient plus probablement des mouvements limités hors plan des disques à l'intérieur des colonnes¹¹⁷ (dans le cas des composés triphénylènes, ces « tumblings » hors plan se sont révélés être de faible amplitude^{82,83}), et à une partie de la forte et hétérogène contribution des différents protons situés sur les chaînes latérales, qui peuvent subir des fluctuations localisées rapides. Il est alors probable qu'encore, une partie de la diffusion quasiélastique associée à ces mouvements des chaînes latérales soit plus large que la fenêtre du BS.

Ces processus dynamiques devraient être associés au troisième crossover observé dans la dépendance en température du déplacement quadratique moyen (voir figure V.2). Comme discuté plus haut dans la section II.3.1), ce crossover dynamique représente un dégel de la dynamique vitreuse. En accord avec les expériences diélectriques, nous suggérons alors que la phase colonnaire plastique des noyaux moléculaires du Py₄CEH conserve toutes les caractéristiques d'un verre orientationnel uniaxial, tandis que les espaces intercolonnes sont occupés par les chaînes latérales qui connaissent eux aussi une dynamique vitreuse.

Un spectre typique de TOF mesuré dans la phase colonnaire est illustré à la figure V.9.

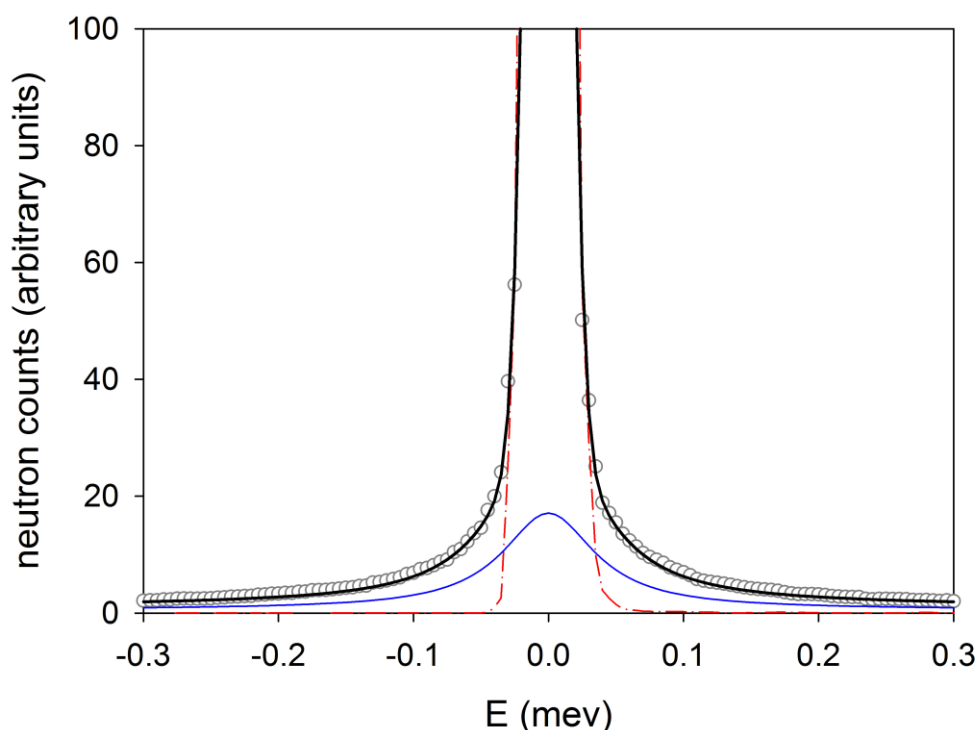


Figure V.9: spectre du temps de vol mesuré à 300 K dans la phase colonnaire du Py₄CEH bulk à $Q = 0.6 \text{ \AA}^{-1}$. La ligne noire continue est le meilleur fit selon le modèle décrit dans le texte comprenant un pic élastique (ligne pointillée rouge) et un pic quasiélastique (trait plein bleu).

Là encore, les données montrent clairement l'existence d'un pic purement élastique.

Nous avons analysé les données en utilisant un modèle similaire à celui de la phase isotrope (deux lorentziennes ont suffi pour atteindre la même qualité de fit). L'EISF (figure V.10 b)), là aussi, est plus élevé que celui mesuré au dessus du point de clarification (voir figure V.6 b)).

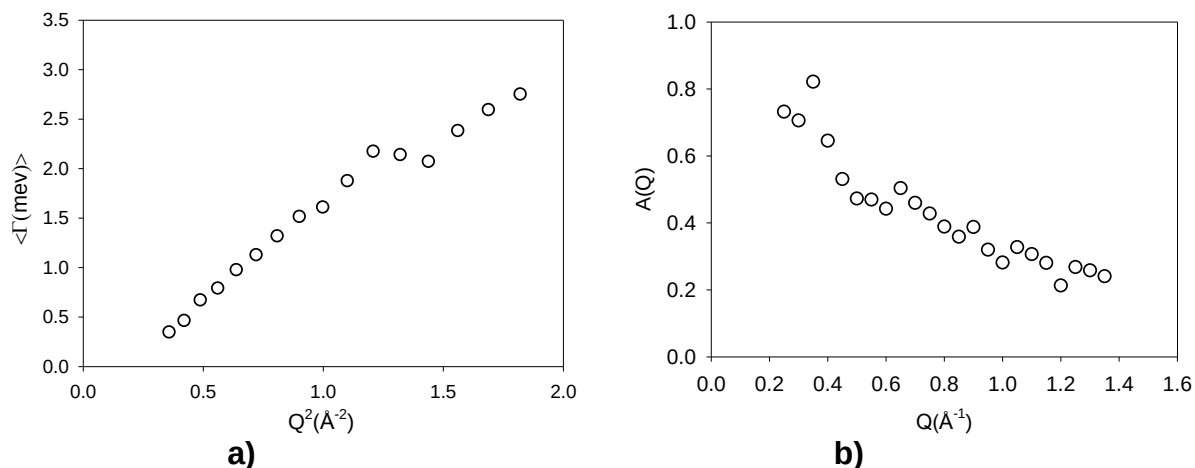


Figure V.10: a) la largeur moyenne (FWHM) de la raie quasiélastique TOF, **b)** EISF du Py_4CEH bulk à la phase colonnaire à $T = 300\text{K}$.

La largeur moyenne de la raie a été définie d'une manière similaire à celle de la phase isotrope (voir équation. V.4), et sa dépendance en Q est affichée à la figure V.10 a). Au contraire de l'EISF et des données de BS, les temps de relaxation moyens ne semblent guère affectés par la transition de phase. Ceci confirme l'hypothèse que la contribution quasiélastique dominant dans les données de TOF provient des mouvements des chaînes latérales, qui peuvent être beaucoup moins affectées par l'ordre orientationnel colonnaire que les noyaux moléculaires. Ces observations combinées suggèrent que la nature des mouvements en jeu reste les mêmes dans les deux phases, mais que leurs amplitudes subissent une réduction significative en dessous de la température du point de clarification.

1.4) Dynamique du Py_4CEH confiné dans les nanopores

La réponse quasiélastique du Py_4CEH confiné est montrée sur les figures V.11 et V.12.

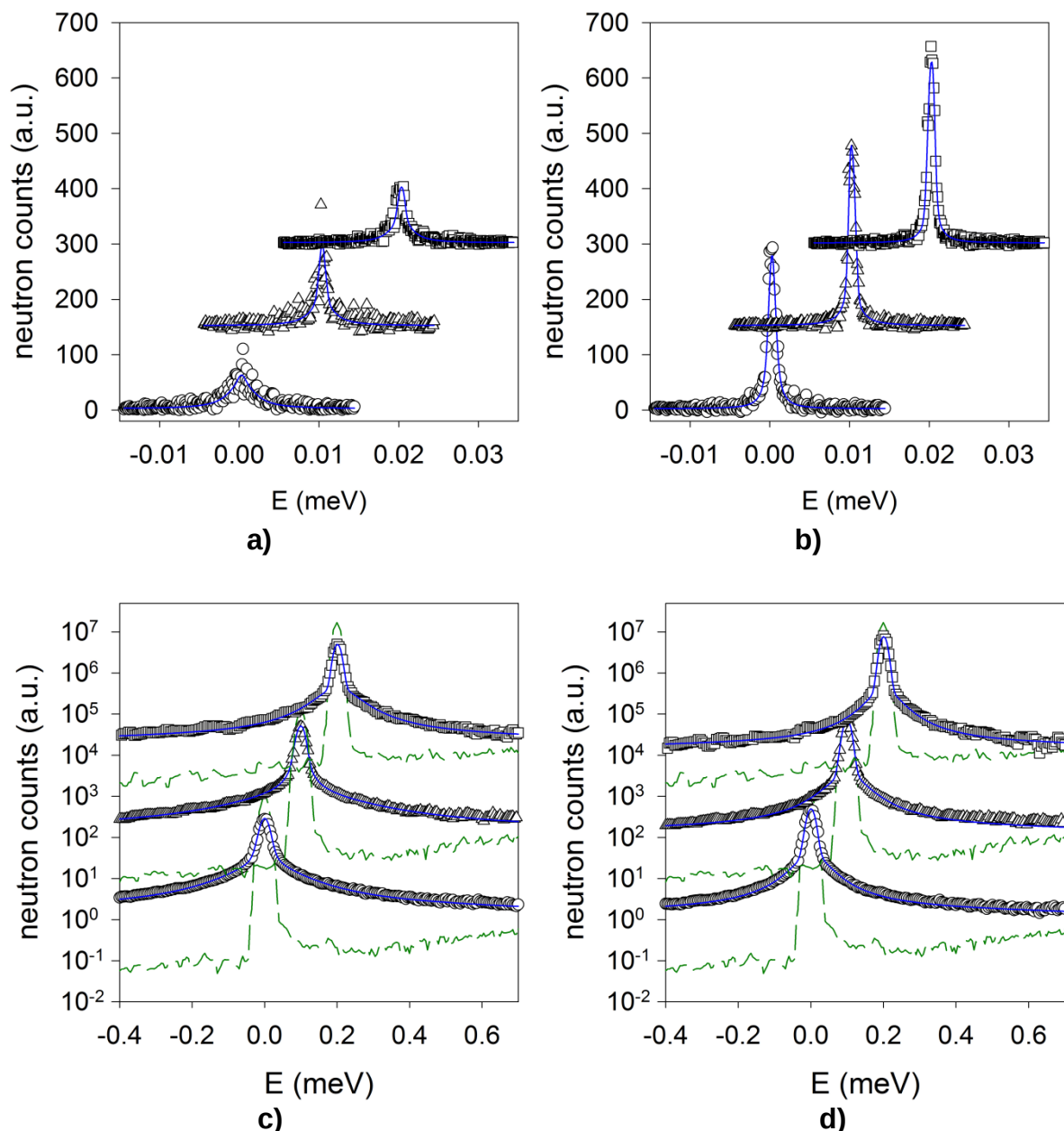


Figure V.11 : Spectres quasiélastiques mesurés à $Q \approx 0.9 \text{ \AA}^{-1}$ sur le Py_4CEH confiné dans les membranes AAO 50 nm et 25 nm (cercles et triangles respectivement) et dans le silicium poreux (carrés) par les techniques Backscattering (a et b) et temps de vol (c et d), à 380K dans la phase isotrope (a et c), et 300 K dans la phase colonnaire (b et d). Les spectres TOF sont présentés sur une échelle logarithmique avec la fonction de résolution expérimentale (ligne pointillée verte). Pour tous les spectres, la ligne continue bleue représente le meilleur fit des données expérimentales (voir le texte).

Les spectres BS mesurés dans la phase isotrope confinée affichent des caractéristiques qui contrastent avec la réponse du cristal liquide bulk : ils apparaissent essentiellement limités par la résolution, avec une faible intensité quasiélastique visible au pied de la composante élastique. De toute évidence, les mouvements de translation lents qui étaient accessibles dans les données BS pour le CL en volume deviennent maintenant plus lents que la résolution expérimentale

sous confinement. Aussi l'élargissement quasiélastique d'énergie plus élevée qui était présent dans les données en bulk disparaît dans les membranes nanoporeuses. La figure V. 12 montre plus en détail les spectres BS du Py₄CEH dans les phases isotrope (a, c et e) et colonnaire (b, d et f) confiné dans les AAO 50 nm (a et b), AAO 25 nm (c et d) et dans le silicium poreux (e et f).

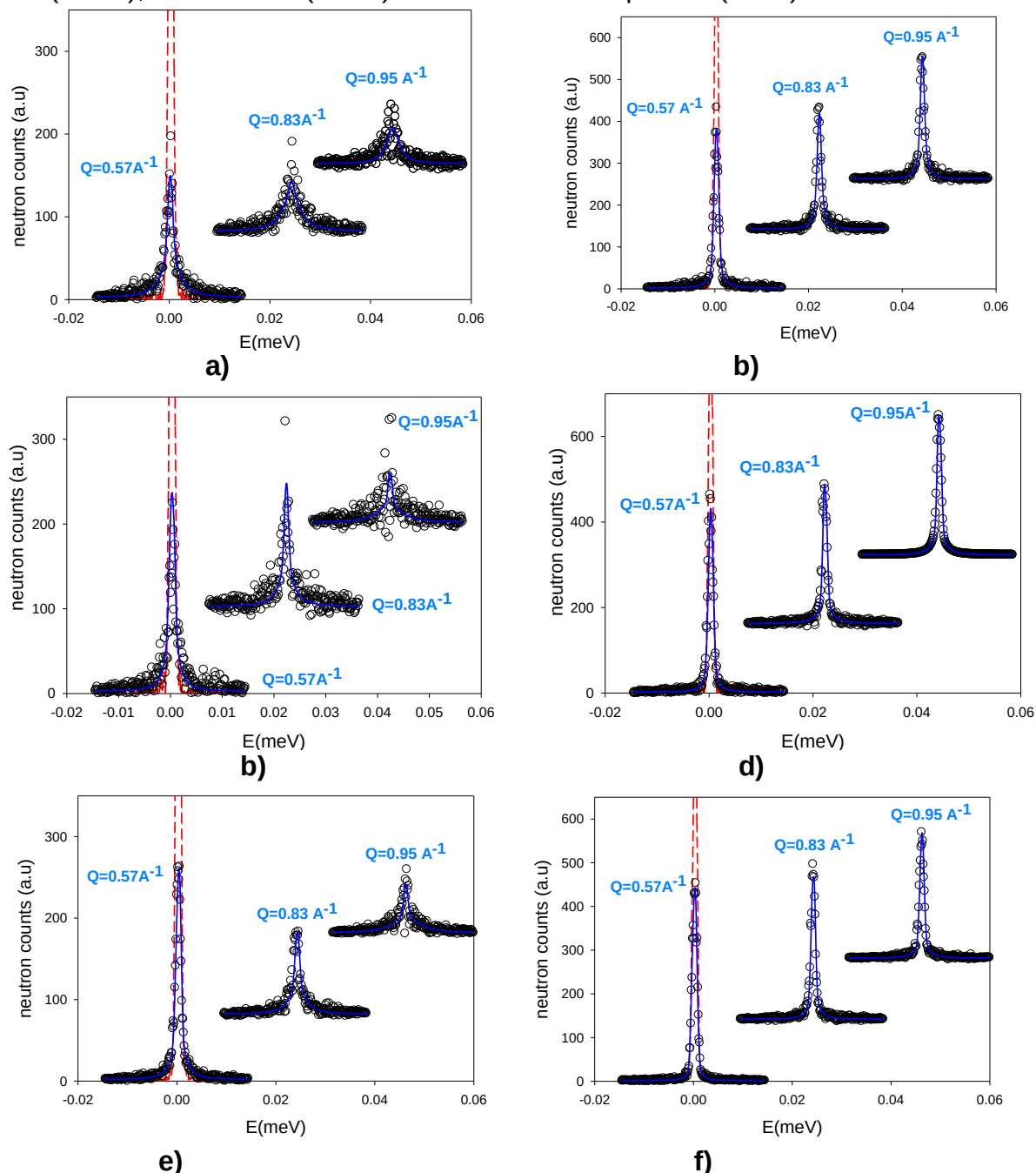


Figure V.12: Spectres quasiélastiques BS mesurés dans la phase isotrope à 380 K (a, c et e) et dans la phase colonnaire (b, d et f) du Py₄CEH confiné dans les membranes AAO 50 nm (a et b), AAO 25 nm (c et d) et dans le silicium poreux (e et f) pour différentes valeurs du moment de transfert d'énergie cinétique (données de backscattering, IN16). La fonction de résolution est affichée (ligne pointillée rouge). Les lignes continues bleues sont les meilleurs fits obtenus avec un pic élastique et une fonction lorentzienne (voir texte).

Le faible rapport signal sur bruit rend impossible une analyse quantitative fiable de cette dernière contribution, mais une comparaison immédiate des spectres BS à 380K et 300K révèle que cette faible intensité de la diffusion globale observée dans la phase isotrope est due à un fort facteur de Debye-Waller effectif. Ceci suggère indirectement que les mouvements à grande amplitude existent même sous confinement, dont la fréquence dépasse la fenêtre du BS.

Cela est d'ailleurs confirmé par la réponse du TOF dans la phase isotrope confinée (figure V.11c)), qui indique la présence d'un fort élargissement quasiélastique dans la gamme du meV. Dans les deux phases colonnaire et isotrope, les spectres du TOF affichent les mêmes caractéristiques qualitatives comme pour le bulk: une composante élastique avec une large contribution quasiélastique, qui peut être mieux reproduit par la somme de deux (phase colonnaire) ou trois (phase isotrope) raies lorentziennes.

L'analyse quantitative de l'EISF associé aux données TOF pour les échantillons confinés est comparativement affichée à la figure V.13.

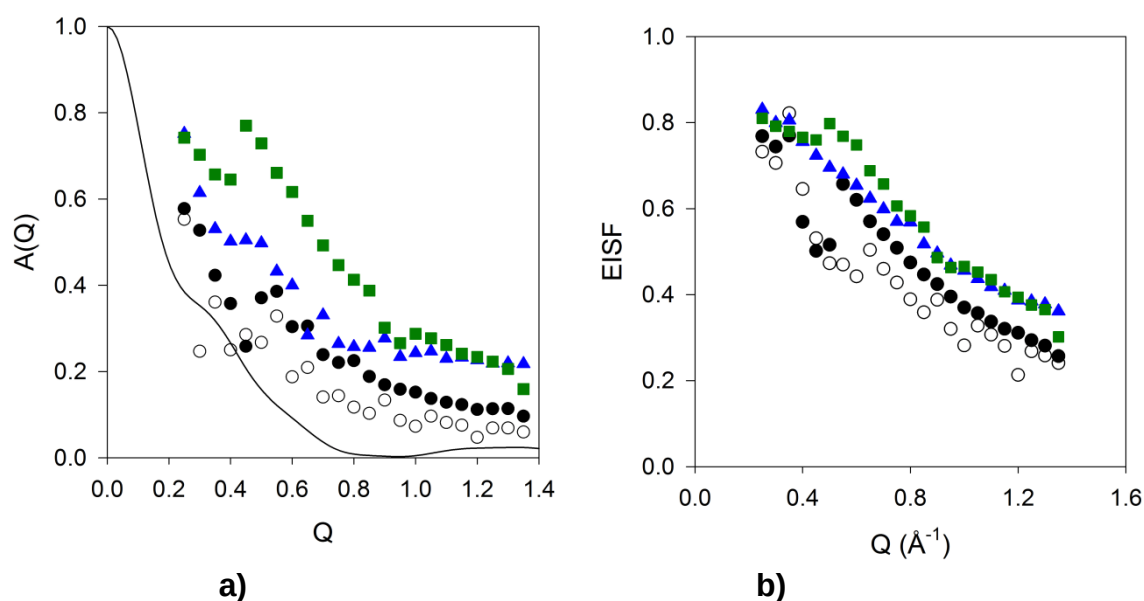


Figure V.13: EISF de la réponse quasiélastique mesurée par TOF du Py₄CEH bulk (cercles ouverts), ou confiné dans AAO 50 nm (cercles pleins), AAO 25 nm (triangles) ou dans le silicium poreux (carrés). **a)** phase isotrope à $T = 380\text{K}$ et **b)** phase colonnaire à $T = 300\text{K}$. Ces données sont comparées au même modèle de la rotation isotrope discuté pour les données BS.

Tout d'abord, aucune différence majeure par rapport au bulk n'a été notée dans la dépendance en Q de ces quantités. En particulier, on observe le même caractère dispersif de la largeur moyenne de la raie. En outre, la même augmentation relative de l'EISF est visible sur le refroidissement en dessous du point de clarification, alors qu'en même temps la largeur moyenne de la raie reste essentiellement la même (encore une fois, même comportement que le bulk).

Les deux figures V. 13 a) et b) montrent une augmentation notable de l'EISF pour le Py₄CEH confiné sur toute la gamme du moment de transfert Q . Bien que cet effet soit marqué dans les deux phases, il semble relativement plus prononcé dans la phase isotrope. Nous proposons d'interpréter cette observation comme une

restriction moyenne de l'amplitude des relaxations moléculaires induite par le confinement. Toutefois, ce point de vue ne peut être que partiellement correct, car l'EISF mesuré ne peut être associé à un seul processus relaxationnel mais plutôt à une distribution hétérogène de mouvements intramoléculaires, tel que discuté à la section précédente. L'interprétation de l'EISF observé comme une simple transformée de Fourier des diffuseurs des trajectoires est donc simplifiée à l'extrême. Néanmoins, il est cohérent avec l'idée générale que le confinement introduit une interface liquide / solide où les molécules de la phase confinée pourraient subir une réduction sévère de quelques degrés de libertés orientationnels ou translationnels, que ce soit à travers une interaction directe avec la surface solide ou plus indirectement par le biais des effets d'interface collectifs, comme déjà signalé dans d'autres liquides vitrifiables ou des mésogènes calamitiques^{34, 30, 143}.

Cette croissance de la contribution élastique va de pair avec un faible mais significatif élargissement de la réponse quasiélastique moyenne dans les échantillons confinés par rapport au bulk (voir les figures V.14 a) et V.14 b)).

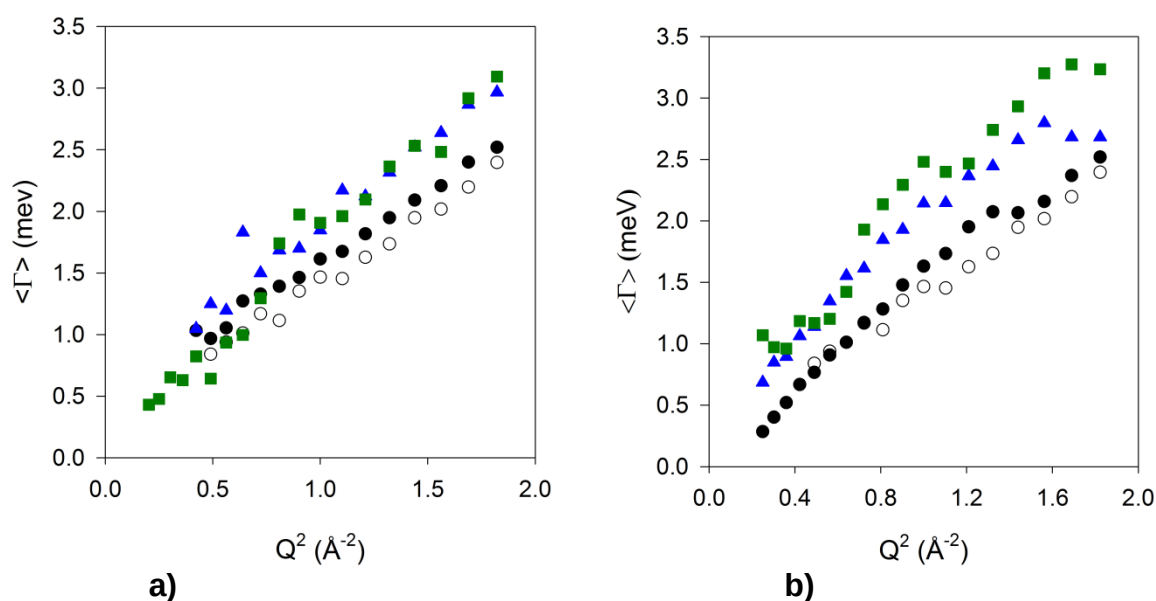


Figure V. 14: FWHM moyenne de la réponse quasiélastique TOF du Py₄CEH bulk (cercles ouverts), confiné dans les membranes d'oxyde d'aluminium anodique de diamètre de pore de 50 (cercles pleins) et 25 nm (triangles) et sur le confiné dans le silicium poreux (carrés). **a)** Phase isotrope à 380K et **b)** phase colonnaire à 300K.

Presque comme en bulk dans la matrice d'alumine AAO 50 nm, cet élargissement semble évoluer comme la taille des pores pour des pores plus petits. Ce constat d'une accélération des mouvements moléculaires en confinement est plutôt inhabituelle, et pourrait être intimement liée à la présence de défauts structuraux plus nombreux en confinement, des changements dans la structure locale ou à un enchevêtrement des chaînes latérales des molécules comme le suggère le comportement de l'EISF, et qui devraient influencer sur les barrières d'énergie d'activation locale et leurs distributions.

1.5) Discussion et Conclusion

La combinaison des données de BS et de TOF a permis de mettre en évidence que le confinement du cristal liquide discotique à l'échelle nanométrique ne modifie pas profondément la nature de la dynamique moléculaire en jeu dans la fenêtre du temps de relaxation du QENS. Cette dynamique semble être dominée par les fluctuations des chaînes latérales, avec l'apparition des mouvements à grandes amplitudes comme les mouvements d'ensemble de réorientations du corps et de diffusion translationnelle lente du centre de masse à haute température dans la phase isotrope.

Les effets de confinement sur les dynamiques moléculaires s'expriment alors eux-mêmes comme un raccourcissement quantitatif du second ordre des temps de relaxation des mouvements localisés, avec un blocage des mouvements lents de grande amplitude. Cet étirement de la gamme dynamique à la fois vers les queues plus lentes et plus rapides de la distribution par rapport au bulk est en accord avec les observations rapportées sur d'autres systèmes^{133,144,145}. Cependant, dans le cas présent, ce point de vue d'un étirement hétérogène des distributions des temps de relaxation induit par le confinement capte difficilement l'ensemble des paramètres physiques responsables des observations : d'autres caractéristiques structurales très spécifiques aux mésogènes discotiques en particulier dans la phase colonnaire pourrait également jouer un rôle crucial. En effet, la structure du Py₄CEH a été soigneusement étudiée par notre groupe dans les différentes membranes d'alumine et de silicium poreux⁸⁹. Il a été montré que les deux principaux aspects de la structure des CLDCs sont fortement affectés par le confinement: i) les températures d'équilibre thermodynamique sont d'une manière classique décalées vers le bas, accompagné d'un étalement des zones de transition et l'apparition de phénomènes d'hystérésis, ii) l'ancrage homéotrope est privilégié à l'interface CLDC / matrice poreuse, et favorise une distribution radiale plutôt qu'un ordre planaire des colonnes par rapport à l'axe des pores. Même dans les plus petits pores et sur l'échelle de longueur comparable à la longueur de corrélation statique, les défauts de l'ordre colonnaire radial ne sont pas trop déformés par rapport à la structure du bulk massif. Les ordres locaux à l'échelle moléculaire sont donc très similaires, du moins pas suffisamment différents pour affecter de manière significative la dynamique moléculaire. D'autre part, le diagramme de phase est fortement affecté par le confinement et la température à laquelle les spectres QENS ont été mesurés peut être d'un système à un autre relativement différemment séparés des événements thermodynamiques tels que la cristallisation ou le point de clarification. La figure V.15 illustre cette situation, au travers de la dépendance en température du MSD mesuré dans la résolution du BS sur les systèmes confinés (pour plus de clarté et de comparaison, les résultats en bulk de la figure V.2 ont été rapportés).

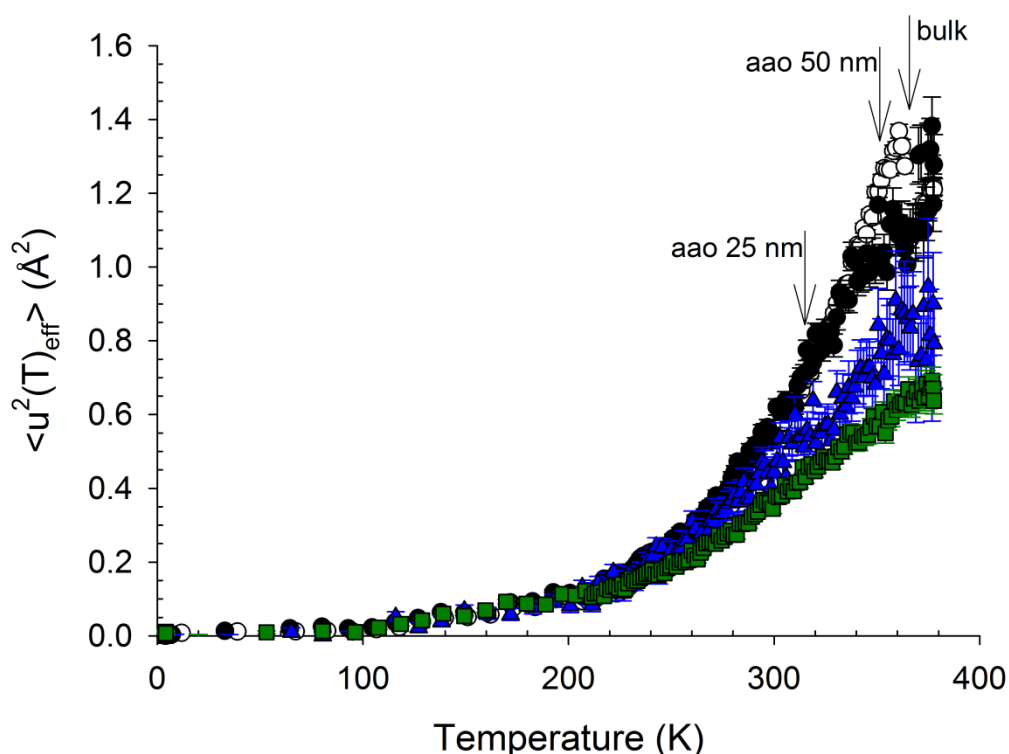


Figure V.15: Déplacement quadratique moyen mesuré sur le Py₄CEH utilisant le spectromètre à rétrodiffusion IN16 dans le bulk (cercles ouverts) ou confinés dans des membranes d'alumine de diamètre de pores 50 (cercles pleins) et 25 nm (triangles bleus pleins), et le silicium poreux (carrés verts pleins). Les points de clarification des différents échantillons sont marqués par les flèches.

Dans les phases cristallines, en dessous de 220 K, les déplacements carrés moyens (MSDs) sont les mêmes pour tous les systèmes et reflètent une dynamique dominée par les rotations des extrémités des chaînes latérales (groupes méthyles). Au dessus, en entrant dans les phases colonnaires confinées, les MSDs commencent à évoluer différemment en fonction de la taille des pores, en accord avec la restriction de l'amplitude des mouvements dans les petits pores déduits à partir des données TOF. Mais la nouvelle information réside à des températures plus élevées, où le quatrième croisement dynamique se produit dans les courbes MSDs (correspondant au point de clarification, voir figure V.2). Ce point de clarification est fortement décalé vers les basses températures lorsque la taille des pores diminue⁸⁹. En raison du couplage de la dynamique moléculaire locale et de la structure, cette variation de température conduit aux différences observées dans les réponses QENS mesurées à la même température sur des systèmes différents. Les mesures faites dans la phase isotrope à 380K ont été effectuées à proximité du point de clarification pour le bulk et le CLDC confiné dans les AAO 50 nm, mais beaucoup plus loin dans les deux autres échantillons confinés. De même, les mesures effectuées dans la phase colonnaire à 300K ont été effectuées près de la transition vitreuse apparente (crossover n° 3) pour les échantillons bulk et AAO 50 nm, mais étonnamment près du point de clarification pour l'échantillon AAO 25 nm. Pour l'échantillon du silicium poreux, il n'est plus possible d'identifier la transition isotrope-colonnaire (le point de clarification disparaît presque)⁸⁹, et il existe seulement un faible ordre colonnaire à

courte portée, dont le paramètre d'ordre n'est pas encore saturé à 300 K. Par conséquent, les dynamiques des différents échantillons comparées à la même température sont celles des différents états thermodynamiques plus ou moins désordonnés, et même si la transition isotrope / colonnaire conserve un caractère essentiellement premier ordre sous confinement, son étalement en température implique que des fluctuations structurales locales puissent malgré tout exister et se répercuter suffisamment sur la dynamique pour expliquer les différences observées sur les données TOF. Les CLDCs confinés dans les petits pores peuvent alors apparaître comme s'ils étaient à plus haute température (relativement à leurs points de clarification), dans un état localement plus désordonné que dans les plus grands pores (ou en bulk). Les échantillons de plus petits pores peuvent donc présenter les barrières d'énergie d'activation les plus distribuées (et peut-être même abaissées), qui favorisent les petits temps de corrélation effectifs, même si le déplacement quadratique moyen est réduit.

Conclusion et Perspectives

Conclusion et perspectives

L'objectif principal de cette thèse a été d'étudier les propriétés physiques fondamentales des cristaux liquides colonnaires (CLDCs) confinés dans des matrices poreuses solides (templates) à l'échelle nanométrique. Les CLDC sont susceptibles de s'auto-assembler pour former des colonnes et ces dernières s'organisent dans un réseau ordonné. Grâce à leurs propriétés électroniques intéressantes liées à la possibilité de fonctionnalisation des ramifications alkyles entourant les noyaux polyaromatiques de leurs molécules, ces colonnes serviront de guide pour les porteurs de charges. Ainsi, ces derniers peuvent migrer le long de ces colonnes avec une très grande mobilité. Cependant, aujourd'hui il existe peu de connaissances sur les paramètres gouvernant les mécanismes d'alignement des CLDC, nécessaires pour les potentielles applications technologiques^{8,15}. Ainsi, Steinhart a proposé en 2005 la méthode « template » pour contrôler l'alignement des CLDC dans leur phase colonnaire en les confinant dans des matrices poreuses solides¹⁶. Ces matrices poreuses sont formées de pores unidirectionnels, longs (typ. 100 μm) et macroscopiquement ordonnés de quelques dizaines de nanomètres de diamètre. Toutes fois, les études sur les propriétés structurales et dynamiques et les effets de confinement de ces méthodes templates sont presque inexistantes, alors qu'elles constituent toujours un véritable verrou scientifique pour la réalisation industrielle de composants à base de semi-conducteurs organiques ou hybrides.

Pour atteindre notre objectif, les propriétés structurales et dynamiques des CLDC bulk et les effets de confinement à l'échelle nanométrique ont été étudiés en combinant plusieurs techniques complémentaires. L'étude s'est portée sur deux types de CLDCs (HPT et Py_4CEH) confinés dans des alumines poreuses (AAO 200, 50 et 25 nm) et dans le silicium poreux (Sip 8 nm). Nous avons synthétisé les AAO avec deux types de tailles de pores (50 et 25 nm). Les pores sont macroscopiquement longs, unidirectionnels, parallèles et non interconnectés.

Les zones de stabilité thermique des phases bulk et confinées des CLDC ont été d'abord étudiées par DSC. Trois phases ont été caractérisées pour le Py_4CEH et le HPT bulk et dans les géométries confinées.

Ensuite, la spectroscopie RMN nous a permis d'explorer les transitions de phases. Le caractère premier ordre très fortement marqué de la transition isotrope / colonnaire déjà observé en DSC s'établit et persiste même sous confinement. Une très grande qualité d'ordre orientationnel colonnaire a été trouvée pour le cas du HPT bulk avec un paramètre d'ordre dipolaire élevé ($S=0.85$). Cet ordre colonnaire s'étend sur toute la zone de stabilité de la phase colonnaire bulk et se remarque dès que la transition s'est établie. Nous n'avons malheureusement pas pu faire la même étude dans les systèmes confinés. Il sera nécessaire d'utiliser une sonde statique plus adaptée que la sonde MAS disponible lors de ma thèse pour réaliser de telles mesures dans les systèmes confinés.

Les modifications structurales sous l'effet de la température et dans différentes conditions de confinement (taille, désordre, interaction interfaciale) ont été également étudiées.

La diffraction des neutrons et des rayons X (en collaboration avec Eric Grelet, CRPP Bordeaux) nous a fourni un accès direct sur l'orientation et l'organisation des phases colonnaires des CLDC bulk et confinés dans tous les systèmes. Le confinement des CLDC dans les AAO favorise un ancrage homéotrope avec une distribution colonnaire radiale. Dans les géométries confinées, l'interaction de surface entre en compétition avec la symétrie cylindrique des pores qui induit la formation

d'un hypothétique défaut topologique central. Ce phénomène est amplifié pour les plus petits pores. Le greffage hydrophobe des AAO par une silanisation, bien que modifiant fortement la nature de l'interaction interfaciale, n'a pas induit de rupture dans les conditions d'ancrage des colonnes cristal liquide, et a conduit à une texture hexagonale plus homogène. Des efforts supplémentaires sont nécessaires pour progresser vers la réalisation des dispositifs électroniques à base de nanofils discotiques, qui nécessiteront une orientation planaire des CLDL dans les templates. Une piste de recherche visant à comprendre de manière plus approfondie ces effets d'ancrage consiste à remplir partiellement les pores. Des mesures préliminaires de biréfringence optique réalisées dans des silices poreuses par nos collaborateurs de l'université de Hambourg (A. Kytik, P. Huber) comme le montre la figure VI.1. outre l'observation d'une dépression de la transition de phase ainsi une mise en ordre orientationnelle continue, en accord avec notre étude par diffraction, ces résultats démontrent clairement que la mise en ordre colonnaire des CLDC dans les pores suit une évolution fortement non linéaire en fonction du taux de remplissage, des effets collectifs importants apparaissant seulement à partir de 40% en volume. Ces observations suggèrent un rôle très important de l'interface solide/CL, dont les effets sur la structure locale rentrent en compétition avec la condensation de la phase colonnaire dans les pores cylindriques.

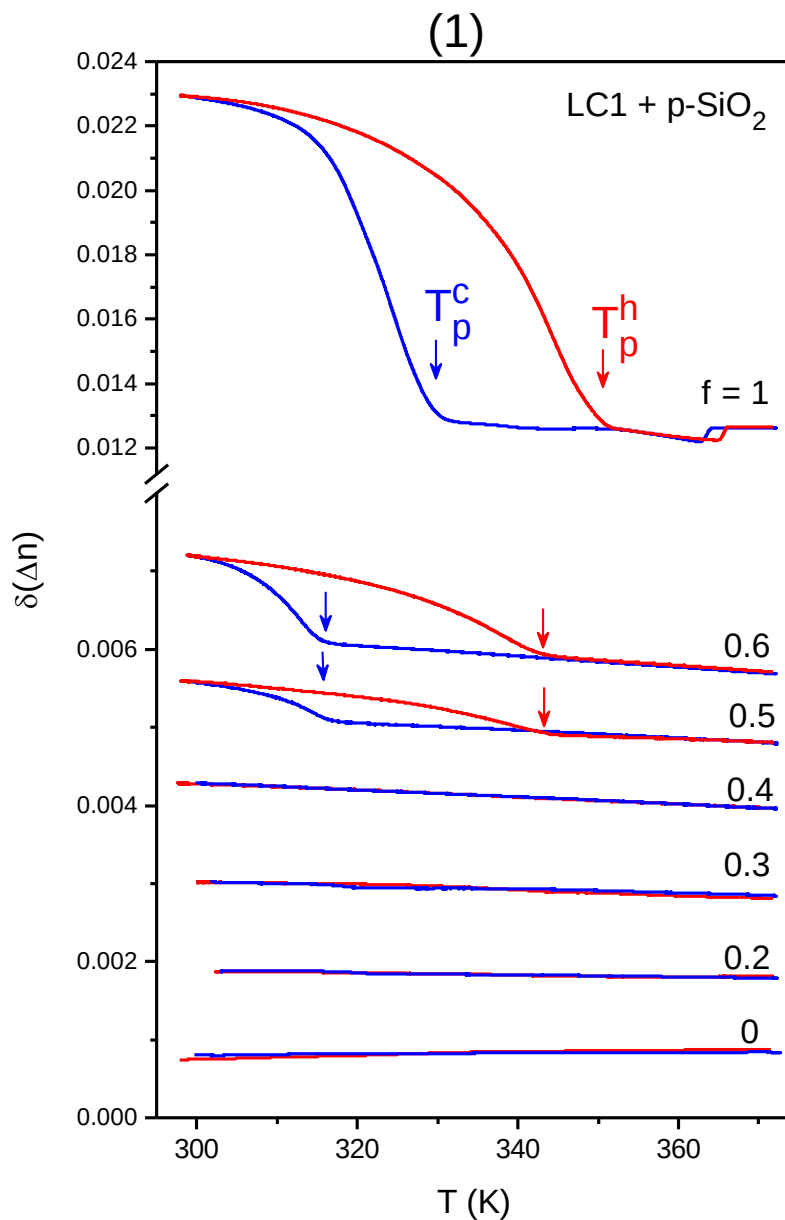


Figure VI.1 : Biréfringence du Py₄CEH confiné dans le Sip en fonction de la température pour différents taux de remplissage des pores.

A l'institut de physique de Rennes, nous avons initié le développement d'un dispositif expérimental par ellipsométrie spectroscopique en transmission permettant d'observer les effets de biréfringence optique dans les membranes poreuses. La figure V.2 montre les premiers résultats obtenus sur un tel outil, obtenus sur le CLDC HPT.

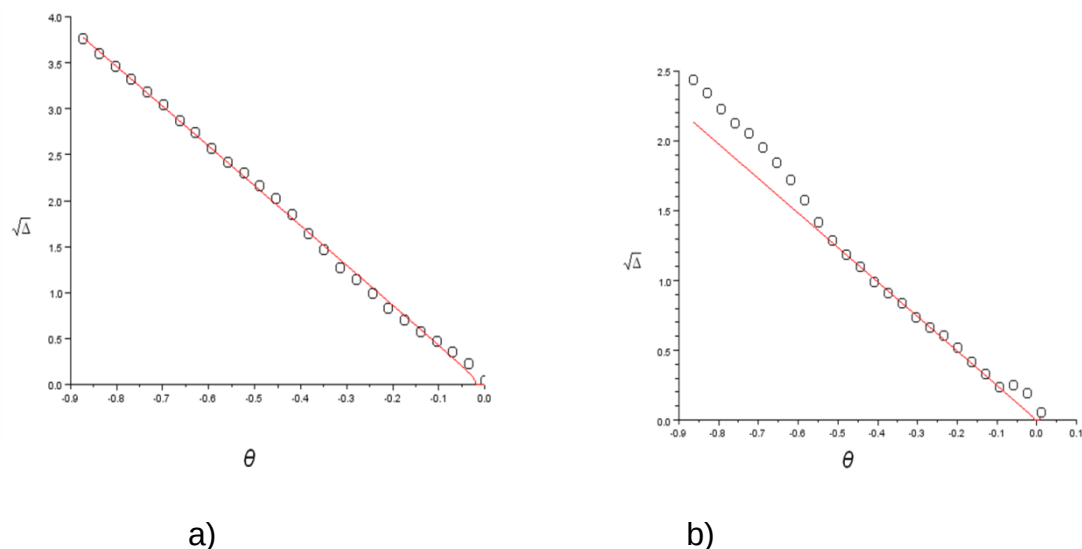


Figure VI.2 : racine carrée de la différence de phase $\sqrt{\Delta}$ en fonction de θ obtenue sur a) les AAO vides et b) les HPT confiné dans les AAO.

La phase Δ s'exprime sous la forme d'une droite donnée par $\Delta \propto \frac{2\pi}{\lambda} \times e \times n_0 \times \left[\frac{1}{n_0^2} - \frac{1}{n_e^2} \right] \times \theta^2$. Un tel modèle est fitté sur les résultats

expérimentaux, la pente de la droite permettant d'accéder à la biréfringence effective (et relative) du matériau. La comparaison des biréfringences sur le bulk et les géométries confinées permet d'accéder à des renseignements sur les effets de confinement sur l'ordre orientationnel dans les pores, moyenné à l'échelle macroscopique.

Les transitions de phases ont été étudiées plus en détail par diffraction de neutrons aux petits angles (DNPA) et parallèlement par diffraction des rayons X en collaboration avec Eric Grelet.

Dans les AAO, le confinement entraîne l'apparition d'un cycle d'hystérésis avec une dépression des températures des transitions de fusion et isotrope/ colonnaire. Ces effets de confinement deviennent plus forts dans les pores de taille plus petite (AAO 25nm). Ces caractéristiques sont proches de ce qui a été rapporté dans la littérature pour la fusion/cristallisation de molécules plus simples. Cependant, elles sont fortement marquées dans le cas des CLDC⁸⁹. Ces résultats démontrent que la stabilité relative des phases confinées des CLDC dépend des contraintes de la topologie et du type de l'ancrage surfacique qui sont liés aux processus de nucléation.

Le confinement des CLDC dans le Sip montre une croissance progressive des corrélations colonnaires à courte portée contrairement à la transition premier ordre fortement marqué du bulk. Ces effets de désordre induits par les irrégularités de la surface du silicium et des conditions drastiques de confinement (<10 nm) qui ont été signalées sur les calamitiques^{37,39,94} semble être également importants pour les CLDC confinés.

La dynamique moléculaire des CDLCs confinés a été étudiée par QENS en combinant techniques de BS (IN16) et de TOF (IN5) pour couvrir une large fenêtre de fréquences.

Ainsi les données BS et TOF montrent que le confinement à l'échelle nanométrique a une influence forte sur les mouvements translationnels de grande amplitude (qui sont bloqués dans les pores sur l'échelle de temps du QENS), tout en ne modifiant pas profondément la nature de la mobilité moléculaire rapide. Dans la phase isotrope à haute température, les fluctuations des bouts de chaînes latérales, les mouvements d'ensemble du corps à grande amplitude et les mouvements de translation lente des cœurs semblent actifs.

Les mouvements lents à grande amplitude sont bloqués sous confinement et les temps de relaxation des processus localisés sont inversement un peu plus courts. L'étirement de la dynamique sur une distribution de temps de corrélation à la fois vers les temps plus lents et plus rapides par rapport au bulk va de pair avec le comportement déjà observé sur d'autres types de cristaux liquides^{133,144,145}. L'ensemble des paramètres physiques responsables de ces observations induites par le confinement ne sont pas identifiables facilement. La structure locale des CLDCs confinés, ainsi que la présence des défauts topologiques éventuels induits par le confinement, pourraient jouer un rôle crucial. La dynamique moléculaire des CLDCs confinés est trop complexe pour que notre étude par QENS ait permis d'affecter sans ambiguïté les réponses quasiélastiques observées à des processus relaxationnels bien identifiés. Ainsi, des études complémentaires de la mobilité moléculaire des CLDC seront nécessaires par d'autres techniques expérimentales couvrant une gamme de temps plus large (RMN, relaxation diélectrique...). Les méthodes de simulation de la dynamique moléculaire (MD) pourront également s'avérer cruciales dans la compréhension des mécanismes dynamiques à l'œuvre, en donnant une représentation des mouvements à l'échelle locale et dans l'espace direct. De telles études pourraient être avantageusement complétées par des mesures QENS sur des composés sélectivement deutérés permettant par contraste de diffusion cohérente et incohérente de mieux séparer les différents mouvements.

Références

- ¹ Schönhals, A.; et al., J. Non-Cryst. Solids 351 (2005) 2668
- ² Hassheider, T., et al., Angew. Chem. Int. Ed. 40 (2001), 2060.
- ³ Bock, H., et al., Eur. J. Org. Chem. (2006), 2889.
- ⁴ Bock, H., et al., Chem. Phys. Chem 3(2002), 536.
- ⁵ Alibert-Fouet, S., et al., ChemPhysChem 4 (2003), 983.
- ⁶ Alibert-Fouet, et al., Chem. Eur. J. 13, 1746 (2007).
- ⁷ Grelet, E., Phys. Rev. Lett. 100 (2008), 168301.
- ⁸ Charlet, E., and Grelet, E., Phys. Rev. E, 78 (2008), 041707.
- ⁹ Chandrasekhar, S., et al., Pramana. (1977), vol. 9, No 5, pp.471-480.
- ¹⁰ Sergeyev, S., et al., Chemical Society Reviews, 36 (2007), 1902–1929.
- ¹¹ Adam, D., et al., Nature 371 (1994), 141-143.
- ¹² Schmidt-Mende, L., et al., Science, 293 (2001), (5532), 1119-1122.
- ¹³ Kumar, P., et al., J. Appl. Phys. 103 (2008), 024303.
- ¹⁴ Lefort, R., et al., Philosophical Magazine, 87, (3) (2007), 469-476.
- ¹⁵ Grelet, E., et al. Eur. Phys. J. E, 31(2010) 343-349.
- ¹⁶ Steinhart, M., et al., Nano Letters, 5 (2005), 429- 434.
- ¹⁷ Takami, S., et al., Thin Solid Films, 516(2008), 2438–2442.
- ¹⁸ De Cupere, V., et al., Langmuir 22 (2006), 7798-7806.
- ¹⁹ Saïdi-Besbes, S., E. Grelet, H. Bock, Angew. Chem. Int. Ed. 45 (2006), 1783.
- ²⁰ Fischbach, et al., J. Phys. Chem. B, 106 (2002), 6409.
- ²¹ Kim, H.-S., et al., Adv. Mater., 20 (2008), 1105-1109.
- ²² Brás, A.R.; et al., Journal of Physical Chemistry B 112 (2008), 8227.
- ²³ Schönhals, A.; et al., J. Non-Cryst. Solids 353 (2007) 3853
- ²⁴ XIA, Y., et al., J. Phys. Chem. B 110 (2006), 19735.
- ²⁵ Morineau, D., et al., J. Chem. Phys. 121, 1466-1473 (2004).
- ²⁶ Alba-Simionesco, C., et al., Eur. Phys. J. E, 12, 19-28 (2003).
- ²⁷ Morineau, D., and Alba-Simionesco, C., J. Chem. Phys., 118 (2003), 9389.
- ²⁸ Morineau, D, XIA, Y., and Alba-Simionesco, C, J. Chem. Phys, 117 (2002), 8966-8972.
- ²⁹ Guégan, R., Morineau, D., and Alba-Simionesco, C., Chemical Physics, 317(2-3), (2005), 236-244.
- ³⁰ Zorn, R., et al., Journal of Non-Crystalline Solids, 307-310 :547-554, 2002
- ³¹ « Comment se comporte un liquide dans un nanocanal ? », Communiqué CNRS, http://www.cnrs.fr/mppu/recherche/breves/Nanocanal_nematique.htm, 4 décembre (2008)
- ³² Frick, B., Koza, B., M., and Zorn, R., Eur. Phys. J. Special Topics 141 (2007), 1 “Third International Workshop on Dynamics Confinement”.
- ³³ Gelb, L. D., et al., Reports on Progress in Physics, 62(12) (1999), 1573-1659,
- ³⁴ Lefort, R., et al., Physical Review E, 78 (2008), (4), 040701(R).
- ³⁵ Lefort, R., et al., Physical Chemistry Chemical Physics, 10 (2008), (20), 2993.
- ³⁶ Guégan, R., et al., J. Chem. Phys., 126 (2007), 064902.
- ³⁷ Guégan, R., et al., Phys. Rev. E 73 (2006), 011707.
- ³⁸ Frunza, L.; et al., Rev. E 78 (2008) 051701.
- ³⁹ Chahine et al. Physical Rev. E 81(2010), 031703.
- ⁴⁰ Gearba, R-I., et al., Adv. Matter. , 19 (2007), 815-820.
- ⁴¹ Karthaus, O.; et al., Langmuir, 8(1992), 9, 2279–2283.

- ⁴² Talarico, M., et al., Chem. Mater., 20 (2008), 6589–6591.
- ⁴³ Lemaure, V., J. AM. CHEM. SOC., 126(2004), 3271-3279.
- ⁴⁴ Lucas, A-H., et al., J. Phys. Chem. B., 115 (2011), 13809-13816.
- ⁴⁵ Levitz, P., et al., The Journal of Chemical Physics, 95 (8) (1991), p. 6151- 6161.
- ⁴⁶ Schaefer, D. W., MRS Bulletin, 19 (4) (1994), p.49
- ⁴⁷ Emmerling, A., and Fricke, Journal of Non- Crystalline Solids, Proceeding of the Third International Symposium on Aerogels, 145 (1992), p. 113- 120.
- ⁴⁸ Schaefer, D W., and Keefer K. D, Physical Review Letters, 56 (20) (1986), p. 2199 LP- 2202
- ⁴⁹ Ferry, F., Frisken, B. J, and Cannell, D. S, Physical Review Letters, 67 (25) (1991), p. 3626 LP- 3629.
- ⁵⁰ Pellenq, R. J.-M. and Levitz, P. E., Molecular physics, (2002), Vol. 100, No. 13, 2059-2077.
- ⁵¹ Iannacchione, G.S., et al., Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics), (2003). 67(1): p. 011709-13.
- ⁵² Uhlir, A., Bell System Tech. J., (1956), .35: p. 333-347.
- ⁵³ Turner, D.R., Journal of the Electrochemical Society, 1958. 105: p. 402.
- ⁵⁵ Watanabe, Y., et al., Journal of the Electrochemical Society, 1975. 122(10): p.1351-1355.
- ⁵⁵ Guegan, R., Thèse de Doctorat, Institut de Physique de Rennes, 2006.
- ⁵⁶ Chahine, G., Thèse de Doctorat, Institut de Physique de Rennes, 2010. P. 44- 46.
- ⁵⁷ Jean, F., Rapport de stage Master 2, Institut de Physique de Rennes, 2011. P. 15- 18.
- ⁵⁸ Safrany, J. S., Techniques de l'Ingénieur - Traité Matériaux métalliques, M 1, 630, 1-22.
- ⁵⁹ Myung, N-V., Nanotechnology., 2004. 15 833.
- ⁶⁰ Masuda, H., and Fukuda, K., Science, (1995), 268 1466–8.
- ⁶¹ Lagrené, K., Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud 11, (2008).
- ⁶² Chen-Un, Y., et al., Surface & Coatings Technology, 201 (2007) 7259–7265
- ⁶³ Masuda, H., et al., Appl. Phys. Lett., 71 (1997), 19, 2770.
- ⁶⁴ Sah et al., Journal of membrane science, 243 (2004), 125-132.
- ⁶⁵ Alami-Younssi et al., Journal of Membrane Science, 143 (1998), 27-36
- ⁶⁶ Barroso- Bujans et al., Langmuir, 25 (2009), 9094.
- ⁶⁷ Lehmann, O., Zs. Phys. Ch., (1889), 4: p. 462.
- ⁶⁸ Friedel, G., Annales de Physique, (1922), 18: p. 273.
- ⁶⁹ Fernandes, P., Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, (2007).
- ⁷⁰ De Gennes, P.G. and Frost J., Oxford, (1993).
- ⁷¹ Feng, X., et al., Nature materials, 8 (2009) 421-426.
- ⁷² Thiebaut, .O, Bock, H. and Grelet, E, JACS, 132 (2010) 6886-6887.
- ⁷³ Rego, J-A., et al., Chem. Commun, (1996), 1031-1032.
- ⁷⁴ Kelber, J., Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1, (2011).
- ⁷⁵ Bée, M., J. Phys. IV France 10, (2000). Pr1-1-Pr1-14.
- ⁷⁶ Squires, G-L., Cambridge University Press, 1996. 5-23.
- ⁷⁷ Zorn, R., Collection SFN 11, (2010). 101–126
- ⁷⁸ <http://www.ill.eu/fr/html/instruments-support/instruments-groups/instruments>
- ⁷⁹ Casalta, H., J. Phys. IV France 10 (2000)
- ⁸⁰ Ollivier, J., et Zanotti, J.-M., Collection SFN 10, (2010) 379–423
- ⁸¹ Canet, D., et al., Dunod, Paris, 2002. P. 1- 46

- ⁸² Ndao, M., et al., MRS Proceedings 1349, (2011), 1517.
- ⁸³ Rutar, V., Blinc, R., et al., J. Physique, 43 (1982), 761- 765.
- ⁸⁴ Grelet, E., et Bock, H., Europhys. Lett., 73 (2006), 5, 712- 718.
- ⁸⁵ Mouthuy, P-O., Nano Lett., 7 (2007), 2627-2632.
- ⁸⁶ Chahine, G., et al., Phys. Rev. E, 82 (2010), 011706.
- ⁸⁷ De Gennes, P.-G., The Physics of Liquid Crystals, 2nd ed. (Oxford University Press, New York, (1976)).
- ⁸⁸ Smith, R. L., Collins, S. D., J. Appl. Phys., 71 (1992), 8, R1–R22.
- ⁸⁹ Cerclier, C- V., et al., J. Phys. Chem. C., 116 (2012), 18990–18998.
- ⁹⁰ Simpson, Christopher D., et al, J. Mater. Chem. , 14 (2004), 494– 504.
- ⁹¹ Pisula, W., et al., Adv. Funct. Mater., 15 (2005), 6, 893–904.
- ⁹² Brunet, T.; et al., EPL., 93 (2011), 1, 16004.
- ⁹³ Smith, R. L., Collins, S. D., J. Appl. Phys., 71 (1992), 8, R1–R22.
- ⁹⁴ Guegan, R., et al., Eur. Phys. J. E., 26 (2008), 3, 261– 273
- ⁹⁵ Kityk, A. V., et al., Phys. Rev. Lett. 101(2008), 18, 187801.
- ⁹⁶ Ji, Q.; Lefort, R.; Morineau, D. Chem. Phys. Lett., 478 (2009), 4–6, 161–165.
- ⁹⁷ Henschel, A., et al., Phys. Rev. E, 79 (2009), 3, 032601.
- ⁹⁸ Henschel, A., et al., Phys. Rev. E, 75 (2007), (2), 021607.
- ⁹⁹ Henschel, A., Huber, P., Knorr, K. Phys. Rev. E, 77 (2008), 4, 042602.
- ¹⁰⁰ Jackson, C. L., McKenna, G. B., J. Chem. Phys., 93 (1990), 12, 9002–9011.
- ¹⁰¹ Zheng, W., Simon, S. L., J. Chem. Phys., 127 (2007), 19, 194501-1–194501-11.
- ¹⁰² Cramer, C., et al., J. Chem. Phys. 1997, 106 (9), 3730–3742.
- ¹⁰³ Iannacchione, G. S.; Finotello, D. Phys. Rev. E 1994, 50 (6), 4780–4795.
- ¹⁰⁴ Grigoriadis, C., et al., ACS Nano., 5 (2011), 11, 9208–9215.
- ¹⁰⁵ Alcoutlabi, M., McKenna, G. B., J. Phys.: Condens. Matter., 17 (2005), 15, R461–R524.
- ¹⁰⁶ Grigoriadis, C., et al., ACS Nano., 5 (2011), 11, 9208–9215.
- ¹⁰⁷ Petrov, O. V., Furo, I., Microporous Mesoporous Mater., 136 (2010), 1–3, 83–91.
- ¹⁰⁸ Christenson, H. K. J. Phys.: Condens. Matter., 13 (2001), 11, R95–R133.
- ¹⁰⁹ Xia, Y. D., et al., J. Phys. Chem. B., 110 (2006), 39, 19735–19744.
- ¹¹⁰ Haverkate, L-A., et al., J. Phys. Chem. B., 115 (2011), 13809–13816.
- ¹¹¹ Krause, C., et al., Soft Matter 2012, DOI: 10.1039/C2SM25610J.
- ¹¹² Warman, John-M., Chem. Mater., 16 (2004), 4600–4609.
- ¹¹³ Lucas, A-H., et al., J. Phys. Chem. B., 115 (2011), 13809–13816.
- ¹¹⁴ Talarico, M., et al., Chem. Mater., 20 (2008), 6589–6591.
- ¹¹⁵ Hirai, Y., et al., Adv. Funct. Mater. , 18(2008), 1668–1675.
- ¹¹⁶ Elmahdy., M- M., J. AM. CHEM. SOC., 130 (2008), 5311–5319.
- ¹¹⁷ Elmahdy., M- M., J. Phys.: Condens. Matter., 20 (2008), 244105.
- ¹¹⁸ Chavez., F-V., J. Phys. Chem. B. , 116 (2012), 2339–2346.
- ¹¹⁹ Dong, R-Y., et al ., J. Phys. Chem., 88 (1984), 3148–3152.
- ¹²⁰ Dvinskikh, S-V., et al., Phys. Rev. , E 65 (2002), 050702 (R).
- ¹²¹ Vallerien, S-U., Colloid an polymer Science, 7 (1989), 267.
- ¹²² Kearley, G-J., et al. Chemical Physics 292 (2003) 185–190.
- ¹²³ Mulder, F-M., et al., J. AM. CHEM. SOC. , 125 (2003), 13, 3860–3866.
- ¹²⁴ Bée, M., Quasielastic neutron scattering: principles and applications in solid state chemistry, biology, and materials science, Adam Hilger, (1988).
- ¹²⁵ Chrissopoulou, K., et al., The Journal of Chemical Physics, 127 (2007), 144910.
- ¹²⁶ Zorn, R., et al., The Journal of Chemical Physics, 116 (2002), 845–853.

- ¹²⁷ Yi, Z., et al., the Journal of Physical Chemistry B, 116 (2012), 5028–5036.
- ¹²⁸ Frick, B., and D. Richter, Science, 267 (1995), 1939–1945.
- ¹²⁹ Mulder, F- M., et al., J. AM. CHEM. SOC. , 125 (2003), 13, 3860-3866.
- ¹³⁰ B. Glsen, et al., Journal of Non-Crystalline Solids, 241 (1998), 113 – 120.
- ¹³¹ Groothues, H., et al., Liquid Crystals, 18(1995), 117–121.
- ¹³² Krause, C., Soft Matter, 8(2012), 11115–11122.
- ¹³³ Kruglova, O., et al., Phys. Rev. E, 82 (2010), 051703.
- ¹³⁴ Möller, M., et al., Journal of Non-Crystalline Solids, 170 (1994), 295 – 299.
- ¹³⁵ Vallerien, U., et al., Liquid Crystals, 8(1990), 889–893.
- ¹³⁶ Yildirim, Z., et al., Journal of Non-Crystalline Solids, 351 (2005), 2622 – 2628.
- ¹³⁷ Li, J., et al., The Journal of Chemical Physics, 125 (2006), 194901.
- ¹³⁸ Dantras., E., Phys. Chem. Chem. Phys., (2004), 6, 4167– 4173.
- ¹³⁹ Kruglova , O., et al., Physica B: Condensed Matter, (2004), 350, E1003 – E1005.
- ¹⁴⁰ Arbe, A., et al. , Phys. Rev. E, 67 (2003), 051802.
- ¹⁴¹ Mulder, F-M., et al., J. AM. CHEM. SOC. , 125 (2003), 13, 3860-3866.
- ¹⁴² Berlin, Y. A., et al., Chemical Physics, 220 (1997), 25 – 41.
- ¹⁴³ Guégan, R., et al., Chemical Physics, 317 (2005), 236 – 244.
- ¹⁴⁴ Lefort, R., et al., Phys. Rev. E, 78 (2008), 040701.
- ¹⁴⁵ Zorn, R., et al., Journal of Non-Crystalline Solids, 307- 310 (2002), 547 – 554.