



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

Gilbert Chahine

préparée à l'unité de recherche IPR UMR 6251 et au Laboratoire Léon
Brillouin CEA Saclay
Institut de physique de Rennes
UFR SPM

**Propriétés
remarquables et
dynamique lente
de cristaux-liquides
nanoconfinés.**

**Thèse soutenue à Rennes
le 15 Novembre 2010**

devant le jury composé de :

Maurizio NOBILI

Professeur, Université Montpellier II / *rapporteur*

Rolf PELSTER

Professeur, Universität des Saarlandes / *rapporteur*

Hervé CAILLEAU

Professeur, Université de Rennes1 / *examineur*

Ronan LEFORT

Maitre de Conférence, Université de Rennes1/
directeur de thèse

Jean-Marc ZANOTTI

Ingénieur CEA + Laboratoire LLB CEA Saclay / *co-
directeur de thèse*

Mes remerciements vont en premier lieu à Madame Christiane Alba-Simionesco, directrice du laboratoire Léon Brillouin et Madame Anne Renault, directrice de l'Institut de Physique de Rennes. Elles m'ont permis durant ces 3 années de thèse d'évoluer dans des environnements de travail propices.

Si je remercie mon directeur de thèse Ronan Lefort pour son encadrement, sa disponibilité et ses conseils avisés, je le remercie aussi pour sa richesse et son éclectisme dans les fréquents échanges que nous avons pu avoir sur des sujets scientifiques divers et variés.

J'ai beaucoup apprécié son soutien et son attention à l'égard de ma situation personnelle et extra professionnelle. En effet, s'il m'a aidé à choisir un appartement, il m'a également proposé son support dans de nombreux autres cas.

Je remercie mon co-directeur Jean-Marc Zanotti qui m'a orienté et épaulé à diverses reprises sur la gestion et l'utilisation des matériels et du spectromètre à manipuler lors d'expérimentations.

Il a également envisagé la suite à donner à la thèse en me livrant des pistes et des points de contacts pour la recherche d'un emploi.

Je remercie Denis Morineau qui a joué un rôle de co-directeur en encadrant ma thèse.

Nous avons eu de nombreuses discussions scientifiques enrichissantes et des échanges variés. Par ailleurs Denis Morineau m'a conseillé et orienté stratégiquement et thématiquement dans les choix de type de poste à l'issue de ma thèse.

J'ai beaucoup apprécié les moments que nous avons passés sur les spectromètres durant les différentes expériences de neutrons.

Je tiens à remercier le président du jury, professeur Hervé Cailleau, notamment pour ses remarques pertinentes. Je remercie également professeur Maurizio Nobili et professeur Rolf Pelster, les rapporteurs de ma thèse qui m'ont fait l'honneur de faire partie des membres du jury de ma soutenance de thèse.

Je remercie Bertrand Toudic de m'avoir accueilli dans son équipe.

Je remercie mes collaborateurs Mohamed Guendouz pour la préparation des échantillons et son encouragement et Alain Moreac pour sa contribution au contrôle Raman. Je remercie également Patrick Huber et Andriy Kityk pour leur collaboration.

Je remercie Madame Susana Gota-Goldmann et Madame Claude Rousse de m'avoir simplifié les démarches administratives et de m'avoir épaulé sur le plan financier concernant mes déménagements multiples dans le cadre du caractère cotutelle de ma thèse.

Je remercie toutes les personnes que j'ai rencontré durant ces années dans le cadre de mon travail : Sophie, Karine, Alexandros, Aziz et Rémy ainsi que l'ensemble des thésards Anne Sophie, Christophe, Debsindhu, François, Nicolas, Clémence, Chloé, Anne laure, Abdelhamid et Makha.

Je remercie mon ami Garabed avec qui j'ai partagé mes expériences et mes impressions depuis mon arrivé en France. Je le remercie pour toutes les discussions diverses et variées qu'on a eu.

Je remercie Joe mon cousin et également mon ami, pour ses encouragements, pour l'aide qu'il m'a apportée que ce soit sur le plan professionnel ou personnel.

Je remercie ma belle sœur Nancy pour son encouragement.

Je remercie mes parents André et Randa qui m'ont toujours soutenu et qui ont beaucoup sacrifié pour moi. Je les remercie d'avoir été le meilleur exemple pour moi pour surmonter les différentes difficultés que j'ai rencontré jusqu'à maintenant. Je les remercie aussi pour leur patience et ça depuis mon enfance...

Je remercie mes deux sœurs Danielle et Rebecca pour leurs encouragements tout le long de mon cursus. Je remercie également mon frère Elie à qui je dédie mon succès de Master II. Il m'a orienté et m'a pris en charge lors de mon arrivée en France. Il a toujours été là quand j'ai eu besoin de lui.

Je les remercie tous d'avoir été toujours à mes côtés pour me soutenir.

Je remercie ma fiancée, Marie-Robert, qui a rendu mon séjour en France très agréable. Je la remercie pour sa patience au cours de mes multiples déménagements et pendant la période de la rédaction. Je la remercie pour son amour et ses sacrifices.

« A mes parents, mes sœurs, mon frère et ma fiancée »

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIÈRES

Chapitre I : PRÉSENTATION DU PROJET -----	11
--	-----------

I. INTRODUCTION GENERALE -----	11
---------------------------------------	-----------

II. NANOCONFINEMENT DES CRISTAUX LIQUIDES -----	13
--	-----------

II.1. PROPRIETES STRUCTURALES DES CRISTAUX LIQUIDES NANOCONFINES SOUS L’EFFET D’UN DESORDRE GELE -----	14
---	-----------

II.1.1. INTRODUCTION SUR LES EFFETS DU DESORDRE GELE-----	14
---	-----------

II.1.1.1. ETUDE EXPERIMENTALE-----	14
------------------------------------	-----------

II.1.1.2. MODELE D’ISING SOUS CHAMP ALEATOIRE RFIM-----	15
---	-----------

II.1.2. EFFETS DU DESORDRE GELE SUR LES TRANSITIONS DE PHASES DES CRISTAUX LIQUIDES-----	15
---	-----------

II.1.2.1. DESORDRE GELE ISOTROPE-----	16
---------------------------------------	-----------

II.1.2.1.1. THEORIE DE LA PHASE SMECTIQUE EN CHAMP ALEATOIRE-----	17
---	-----------

II.1.2.2. DESORDRE GELE ANISOTROPE-----	19
---	-----------

II.2. DYNAMIQUE MOLECULAIRE DES CRISTAUX LIQUIDES NANOCONFINES -----	20
---	-----------

III. PROBLEMATIQUE ET ORGANISATION DU MANUSCRIT -----	22
--	-----------

Chapitre II :	
CRISTAUX LIQUIDES - MATRICES DE CONFINEMENT	
TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES	31
I. LES CRISTAUX LIQUIDES	31
I.1. PARAMETRES D'ORDRES ET MESOPHASES DES CRISTAUX LIQUIDES	33
I.1.1. ORDRE NEMATIQUE	33
I.1.2. ORDRE SMECTIQUE	35
I.1.3. DIAGRAMME DE PHASE DES CYANOBIPHENYLS	36
I.2. APPROCHE PHENOMENOLOGIQUE DE LANDAU-DE GENNES	37
II. MATRICES DE CONFINEMENT	41
II.1. POROSITE ISOTROPE	41
II.2. POROSITE ANISOTROPE	44
II.2.1. SILICIUM POREUX	44
II.2.2. ALUMINE POREUSE	47
II.2.3. MCM-41	48
III. TECHNIQUES EXPERIMENTALES	48
III.1. LA DIFFUSION NEUTRONIQUE	48
III.1.1. PRINCIPE D'UNE EXPERIENCE DE DIFFUSION DE NEUTRONS	50
III.1.2. DIFFUSION COHERENTE ET INCOHERENTE	51
III.1.3. STRUCTURE ET DYNAMIQUE	56
III.1.4. SPECTROMETRES	59
III.1.4.1. DIFFRACTION DE NEUTRONS : DIFFRACTOMETRE G6.1	59
III.1.4.2. DIFFUSION INELASTIQUE DES NEUTRONS : DYNAMIQUE MOLECULAIRE	60
III.1.4.2.1. DIFFUSION QUASI ELASTIQUE DE NEUTRONS : SPECTROMETRE TOF A TEMPS DE VOL	61
III.1.4.2.2. DIFFUSION INELASTIQUE DE NEUTRONS : SPECTROMETRE A SPIN ECHO	64
III.1.4.2.3. SPECTROMETRE A SPIN ECHO : IN11-IN11C	68
III.2. CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (DSC)	70
III.2.1. PRINCIPE DE LA DSC	70
III.2.2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL	70
III.3. ELLIPSOMETRIE SPECTROSCOPIQUE	71
III.3.1. PRINCIPE	72
III.3.2. SPECTROMETRE	73
III.4. SPECTROSCOPIE DIELECTRIQUE	74
III.4.1. PRINCIPE	74
III.4.2. SPECTROMETRE	77

Chapitre III : ORDRE SMECTIQUE DU 12CB SOUMIS À UN NANOCONFINEMENT ANISOTROPE-----85

I. EFFETS DE CONFINEMENT ANISOTROPE SUR LA TRANSITION (I-SMA) DU 12CB DANS DES MATRICES ANOPORE----- 86

I.1. SEQUENCE DE PHASES-----86

II. TRANSITION DIRECTE I-SMA DU 12CB CONFINE DANS DU SILICIUM POREUX ----- 102

II.1. MISE EN ORDRE SMECTIQUE ----- 103

II.1.1. FACTEUR DE STRUCTURE STATIQUE----- 104

II.1.2. ETUDE DU PARAMETRE D'ORDRE SMECTIQUE ----- 106

II.1.2.1. ROCKING CURVE----- 106

II.1.2.2. ANALYSE DU PIC SMECTIQUE ----- 108

II.2. MESURE DU PARAMETRE D'ORDRE NEMATIQUE ----- 114

II.2.1. ELLIPSOMETRIE SPECTROSCOPIQUE ----- 114

II.2.2. BIREFRINGENCE OPTIQUE----- 117

II.3. DISCUSSION ----- 119

II.4. APPROCHE PHENOMENOLOGIQUE ----- 120

II.5. FLUCTUATIONS SMECTIQUES ET LOIS D'ECHELLE----- 124

III. CONCLUSION ----- 132

G. CHAHINE ET AL. PHYSICAL REVIEW E, 82, 011706 (2010)----- 139

G. CHAHINE ET AL. PHYSICAL REVIEW E, 81, 031703 (2010)-----145

Chapitre IV : DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE DU 12CB EN VOLUME ET NANO- CONFINÉ-----151

I. DYNAMIQUE DU 12CB EN VOLUME ----- 153
I.1. DIFFUSION DE NEUTRON DU 12CB EN VOLUME ----- 153

I.1.1. DIFFUSION QUASI ELASTIQUE DE NEUTRONS : TEMPS DE VOL ----- 153

I.1.1.1. INTENSITE INTEGREE ELASTIQUE ----- 154

I.1.1.2. DEPLACEMENT CARRE MOYEN ----- 156

I.1.1.3. ETUDE DU QUASI ELASTIQUE ----- 157

I.1.2. DIFFUSION QUASI ELASTIQUE DE NEUTRONS : SPIN ECHO ----- 161

I.2. SPECTROSCOPIE DIELECTRIQUE ----- 165

I.2.1. DIAGRAMME DE PHASE DU 12CB EN VOLUME ----- 166

I.2.2. IDENTIFICATION DES MODES DE RELAXATION. ----- 167

I.2.3. DEPENDANCE EN TEMPERATURES DES DISPERSIONS DIELECTRIQUES ----- 169

I.2.4. DEPENDANCE EN TEMPERATURE DES TEMPS DE RELAXATION ----- 171

II. DYNAMIQUE DU 12CB CONFINE ----- 174
**II.1. DIFFUSION DE NEUTRON DU 12CB CONFINE DANS DU SILICIUM
 POREUX ----- 174**

II.1.1. DIFFUSION QUASI ELASTIQUE DE NEUTRONS : TEMPS DE VOL ----- 174

II.1.1.1. INTENSITE INTEGREE ELASTIQUE ----- 174

II.1.1.2. DEPLACEMENT CARRE MOYEN ----- 176

II.1.1.3. ETUDE DU QUASI ELASTIQUE ----- 177

II.1.2. DIFFUSION QUASI ELASTIQUE DE NEUTRONS : SPIN ECHO ----- 181

II.2. SPECTROSCOPIE DIELECTRIQUE ----- 185

 II.2.1. UTILISATION DE SiO₂ POREUX ----- 185

 II.2.2. DIAGRAMME DE PHASE DU 12CB CONFINE DANS DU SiO₂ POREUX ----- 187

II.2.3. PARTIE IMAGINAIRE DE LA PERMITTIVITE DIELECTRIQUE ----- 188

II.2.4. DEPENDANCE EN TEMPERATURE DES DISPERSIONS DIELECTRIQUES ----- 190

II.2.4. DEPENDANCE EN TEMPERATURE DES TEMPS DE RELAXATION ----- 192

III. CONCLUSION ----- 196

Chapitre V : CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES-----203

Chapitre I

PRÉSENTATION DU PROJET

Sommaire

Chapitre I : PRÉSENTATION DU PROJET

I. Introduction générale	11
II. Nanoconfinement des cristaux liquides	13
II.1. Propriétés structurales des cristaux liquides nanoconfinés sous l'effet d'un désordre gelé	14
II.1.1. Introduction sur les effets du désordre gelé	14
II.1.1.1. Etude expérimentale	14
II.1.1.2. Modèle d'Ising sous champ aléatoire RFIM	15
II.1.2. Effets du désordre gelé sur les transitions de phases des cristaux liquides	15
II.1.2.1. Désordre gelé isotrope	16
II.1.2.1.1. Théorie de la phase smectique en champ aléatoire	17
II.1.2.2. Désordre gelé anisotrope	19
II.2. Dynamique moléculaire des cristaux liquides nanoconfinés	20
III. Problématique et organisation du manuscrit	22

Chapitre I

PRESENTATION DU PROJET

I. Introduction générale

A l'heure actuelle, le domaine des nanotechnologies commence à atteindre le stade industriel et touche tous les domaines allant de la santé jusqu'à la physique fondamentale. Un grand nombre d'applications fait intervenir la structuration ou l'écoulement de la matière dans des systèmes de taille très petite. On voit par exemple apparaître la fabrication de nano-objets pour leurs propriétés nouvelles, par des méthodes de synthèse template, tel que les nano fils de polymère conducteurs ou les nano fils métalliques. Citons par exemple les nano fils d'oxyde de zinc : la déformation de ces nano fils ^[1] (30 à 150 nm de diamètre) peut générer de l'électricité puisqu'il s'agit d'un matériau piézoélectrique. Cela ouvre la possibilité de fabriquer de nano générateurs. A cela vient s'ajouter les applications technologiques qui font intervenir des solutions multi constituants biologiques pour des applications dans les domaines de biocapteurs (lab on chip) par exemple, ainsi que des systèmes nanométriques basés sur la manipulation de la matière molle telle que les cristaux liquides. Ces matériaux montrent des propriétés de biréfringence optique, d'anisotropie diélectrique et de susceptibilité magnétique. Les cristaux liquides sont très sensibles aux manipulations électriques, magnétiques et optiques externes, ce qui leur confère un grand intérêt technologique. Par exemple, le couplage des propriétés électro-optiques des cristaux liquides avec la nanoporosité structurale et les propriétés dispersives de quelques matériaux poreux a abouti à un avancement important dans l'histoire des afficheurs tels que les LCD ou les PDLC ^[2]. D'un autre coté, les nano fibres organiques colonnaires semi-conductrices constituées de cristaux liquides discotiques (DCLC) et synthétisées par méthode template présentent un grand potentiel dans le domaine des cellules photovoltaïques.

En amont de ces applications technologiques, plusieurs problèmes de physique fondamentale apparaissent. Ces problèmes sont liés à de nouveaux comportements des fluides manipulés dans des nanocanaux, notamment en termes de diagramme de phase ou de dynamique. On assiste donc à une activité de recherche fondamentale très importante depuis quelques années pour comprendre les paramètres physiques qui gouvernent le comportement de ces fluides complexes confinés à l'échelle nanométrique. Les fluides d'intérêt technologique étant d'une très grande complexité, l'analyse du comportement fluidique en confinement a commencé avec des fluides simples. Le confinement de ces fluides a été rendu possible par l'introduction vers les années 90 des matrices de confinement particulières à nanoporosité contrôlée tel que les MCM41, les aérosils, les aérogels et les vycors qui présentent une porosité isotrope et d'autres comme les alumines poreuses et le silicium poreux qui présentent des pores anisotropes non interconnectés. Ce confinement a permis de mettre en évidence plusieurs effets comme l'effet Gibbs Thomson, les effets de taille finie, interfaciaux ou de désordre gelé ^[3].

Le premier effet apparaît sous la forme d'une dépression de la température de cristallisation des fluides confinés. En effet, dans les matériaux poreux, la surface développée devient très importante par rapport au volume, induisant une augmentation du rapport des énergies de surface/volume. L'énergie de surface n'est donc plus négligeable et vient s'ajouter à l'enthalpie du système. Cela repousse la transition de phase vers des températures plus basses en suivant l'expression thermodynamique de Gibbs Thomson ^[4]. Expérimentalement, le confinement de l'Hélium liquide, par exemple, dans des pores de vycor de 60Å montre qu'il cristallise au centre des pores mais reste liquide aux parois jusqu'à de très basses températures proche de 1K sachant qu'à cette température l'hélium se solidifie en volume ^[5]. La transition superfluide de l'hélium apparaît donc vers des basses températures et des pressions plus élevées que celles correspondants à la transition en volume ^[6,7].

Un deuxième effet de confinement est observé lorsque les pores nanométriques de la matrice poreuse imposent des contraintes spatiales sur le fluide confiné. Cet effet apparaît au niveau des longueurs de corrélation qui restent restreintes par la taille finie des pores sans diverger à la transition liquide solide en volume. Par exemple, dans le cas d'un dépôt de film mince de quelques nanomètres d'épaisseur sur une plaque (e.g. cyclohexane sur mica), les longueurs de corrélation croissent dans le plan de la couche mais restent limitées dans la direction perpendiculaire par l'épaisseur du film ^[8]. Dans le cas d'un confinement à symétrie cylindrique, les longueurs de corrélations croissent également mais suivant l'axe des pores ^[2,9].

Quant aux effets interfaciaux, ils se manifestent sous la forme d'une hétérogénéité de la densité du fluide confiné. Ces effets sont induits par des interactions entre les molécules du fluide confiné et la surface interne des pores de la matrice. L'augmentation du ratio surface/volume, dans le cas d'un confinement, rend ces interactions non négligeables. Par

exemple, dans le cas des matrices constituées essentiellement de silicium ou de silice, des fonctions silanols peuvent se former sur les surfaces. Ces fonctions peuvent interagir avec les fluides confinés présentant des liaisons hydrogènes et induire des perturbations qui vont imposer une distribution hétérogène de la densité du fluide ^[10].

Du point de vu technologique (e.g. nano fluidique et rhéologie), il est important de maîtriser les écoulements de fluides à l'échelle nanométrique (ex. transport des polymères ou de protéines dans des nanocanaux). Il faut donc, tout d'abord, comprendre la dynamique moléculaire individuelle d'équilibre qui se manifeste en partie sous forme de modes dynamiques d'autodiffusion et de rotation. Les études menées sur la dynamique moléculaire montre qu'elle est aussi affectée par les effets interfaciaux et présente souvent un fort ralentissement au voisinage de la surface ^[11]. En revanche, au centre des pores et bien loin des surfaces, on retrouve la dynamique macroscopique du liquide ^[12,13,14].

Un quatrième effet apparaît dans le cas d'un nanoconfinement : l'effet de désordre gelé. Il est induit par le caractère aléatoire que peut posséder la topologie poreuse des matrices de confinement (tortuosité, rugosité des parois internes des pores...). Ce désordre gelé vient perturber les corrélations structurales et par conséquent, les mécanismes des transitions de phase semblent être très affectés ^[3,15]. Ces effets restent mal compris surtout sur des fluides complexes à intérêt technologiques tel que les mélanges et les cristaux liquides. Depuis la première formulation théorique en 1975 par Imry et Ma ^[16] de ce problème en termes de phénomènes critiques sous champs aléatoires, des travaux théoriques et expérimentaux considérables ont été réalisés dans le but d'étudier les effets du désordre gelé sur les transitions de phases. C'est une question qui reste non résolue à l'heure actuelle. Dans ce cadre là, les cristaux liquides sont apparus comme des systèmes modèles pour l'étude du désordre gelé ^[3].

II. Nanoconfinement des cristaux liquides

Les cristaux liquides sont des systèmes qui présentent une grande richesse de phases mésogènes et de mécanismes de transition. Ils sont caractérisés par des formes moléculaires anisotropes avec des propriétés d'auto-organisation. Des ordres orientationnels et translationnels décrivent les différents mécanismes de transition de phase pouvant être contrôlées soit par simple modification de la température (cristal liquide thermotrope), soit par changement de la concentration (cristal liquide lyotrope). Les phases observées les plus simples sont la phase nématique caractérisée par un ordre moléculaire orientationnel et la phase smectique caractérisée par un ordre translationnel. La transition vers et entre ces deux phases a été largement étudié sous l'effet du désordre gelé et sous un nanoconfinement isotrope et anisotrope. L'étude détaillée des cristaux liquides ainsi que les outils théoriques décrivant ces transitions seront détaillés dans la première partie du deuxième chapitre.

II.1. Propriétés structurales des cristaux liquides nanoconfinés sous l'effet d'un désordre gelé

Avant de présenter l'état de l'art sur les effets du désordre gelé sur les propriétés structurales des cristaux liquides nanoconfinés, nous allons introduire les premiers systèmes expérimentaux et les premières hypothèses théoriques réalisées dans la quête sur la compréhension des effets du désordre gelé sur les transitions de phases.

II.1.1. Introduction sur les effets du désordre gelé

II.1.1.1. Etude expérimentale

Depuis 1975, les physiciens se sont intéressés à l'étude des mécanismes de transition de phase en présence de champs aléatoires. Expérimentalement, Ces effets de désordre ont été observés dans plusieurs systèmes tels que les systèmes cristallins magnétiques ou le cas d'un gel (e.g. agarose) immergé dans un mélange binaire (e.g. lutidine/eau) et agissant comme un champ de désordre sur ce mélange ^[17]. Prenons pour exemple les systèmes magnétiques. Ces systèmes sont caractérisés par une aimantation qui résulte de l'interaction de moments magnétiques individuels des atomes. Ces spins vont donc interagir et s'ordonner entre eux d'une manière qui peut rester frustrée par rapport à la structure cristalline. Un désordre gelé se manifeste par l'existence, de façon aléatoire, de défauts au niveau structural de ces systèmes entraînant une certaine difficulté à la mise en ordre magnétique.

Expérimentalement, des transitions ordre/désordre ont été mesurées dans des systèmes tridimensionnels. Sous l'effet d'un champ de désordre aléatoire, ces transitions peuvent selon le traitement thermique résulter en deux types d'ordre à basse température : une phase caractérisée par des ordres magnétiques à courte portée SRO (short range order) ^[18] et une autre phase avec des ordres magnétiques qui se développent à des longues portées LRO ^[19] (long range order) malgré le désordre. Hill et al. ont, par exemple, étudié la transition de phase, dans les systèmes magnétiques $Mn_{0.75}Zn_{0.25}F_2$, d'une phase haute température désordonnée non magnétique vers une phase magnétique ordonnée sous l'effet d'un champ aléatoire. Ils ont observé que la transition devient continue et passe d'une phase désordonnée vers une phase LRO. Expérimentalement, ils trouvent une valeur très faible de l'exposant critique associée au paramètre d'ordre (β proche de 0,16).

Ces résultats expérimentaux ont permis d'établir un modèle théorique simple capable d'interpréter ces observations : le modèle RFIM Random Field Ising Model ou modèle d'Ising sous champ aléatoire, qui prédit des exposants critiques β très faibles.

II.1.1.2. Modèle d'Ising sous champ aléatoire RFIM

Le modèle d'Ising est un des modèles théoriques qui permettent de décrire d'une manière relativement simple une transition ordre-désordre dans des systèmes magnétiques anisotropes, des alliages binaires ou des transitions de phases fluidiques dans des matrices poreuses. Pour des matériaux ferromagnétiques ou antiferromagnétiques, le magnétisme anisotrope est décrit par l'Hamiltonien d'Ising H . Cet Hamiltonien d'interaction s'écrit comme étant la somme des produits des spins des sites premiers voisins i et j tel que:

$$H = J \sum_{ij} S_i \cdot S_j - A \sum_i S_i \quad (1)$$

où J représente l'intensité de l'interaction d'échange des spins i et j . A est un champ uniforme extérieur. Pour un système cristallin magnétique, on a un état ferromagnétique lorsque J est négatif et un état antiferromagnétique lorsque J est positif.

Sous l'effet d'un désordre, le développement de l'ordre magnétique est altéré. L'ajout d'un terme d'interaction au modèle d'Ising a permis la compréhension des effets de désordre sur ce type de transition. L'Hamiltonien du modèle d'Ising sous champ aléatoire RFIM [20,21,22,23] s'écrit donc sous la forme suivante :

$$H = J \sum_{ij} S_i \cdot S_j - A \sum_i S_i - \sum_i h_i S_i \quad (2)$$

h_i représente le champ aléatoire crée par un défaut au site i et suit la condition suivante :

$$\langle h_i \rangle = 0 \text{ et } \langle h_i^2 \rangle = h_0^2 \quad (3)$$

Dans la limite du faible désordre ($h_0 \ll |J|$), la présence d'un champ aléatoire change la nature de la transition et prédit des exposants critiques très faibles, tout en prédisant le maintien des corrélations à longues portée (la transition existe toujours).

Grinstein et al. [24] ont résolu le modèle d'Ising unidimensionnel sous champ magnétique aléatoire en calculant la fonction de corrélation du système. Une fois calculée, la transformée de fourrier de cette fonction donne un facteur de structure composé d'une somme de deux fonctions : la première étant une Lorentzienne reflétant la contribution thermique et la deuxième une Lorentzienne carrée reflétant la contribution du désordre aléatoire (équation 9 du référence 24).

II.1.2. Effets du désordre gelé sur les transitions de phases des cristaux liquides nanoconfinés

La maîtrise atteinte dans les années 90 des méthodes de synthèse d'une grande variété de matériaux nanoporeux a ouvert la voie à un champ très élargi d'études expérimentales des effets de désordre sur les transitions de phase, s'étendant bien au-delà des systèmes magnétiques. Grâce à cette variété de géométries des matrices poreuses, il est possible d'étudier les transitions de phases sous un désordre isotrope ou même anisotrope. Parmi les premières de ces études, on trouve celles centrées sur des mélanges d'aérogels/cristal liquide et aérosils/cristal liquide (porosité isotrope) ^[2,3].

II.1.2.1. Désordre gelé isotrope

D'après leur morphologie, les gels poreux à base de silice (aérogels ou aérosils) présentent un désordre structural homogène et isotrope à longue distance. Une façon d'obtenir du désordre gelé dans le cas des cristaux liquides est donc de réaliser des systèmes de mélange aérogel-cristal liquide ou bien aérosils-cristal liquide. L'avantage de ces mélanges est qu'il est possible de varier l'intensité du désordre en changeant la densité des aérosils ou des aérogels.

Des mesures de diffraction de rayon X et de calorimétrie ^[2,3,25,26,27] menées au voisinage de transitions nématique-smectique (N-S) montrent que celles-ci sont fortement affectées par la présence du désordre. D'une part, la position du pic de la capacité calorifique, sa symétrie et son intensité changent avec la densité d'aérogel utilisé ^[28]. D'autre part, le paramètre d'ordre smectique suit un comportement continu à la transition qui dépend de la densité de l'aérogels ^[3]. Les longueurs de corrélation smectiques déduites de ces mesures semblent saturer à des faibles valeurs sous l'effet du nanoconfinement (Figure 1), bien qu'elles divergent en volume à T_{NS} .

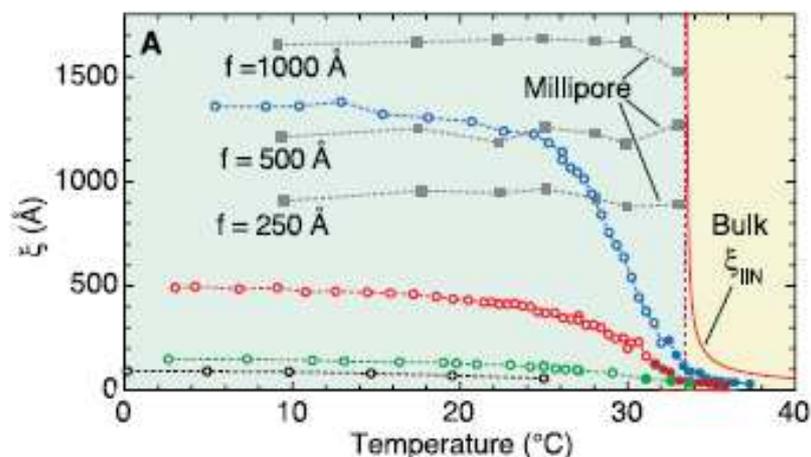


Figure 1 : évolution des longueurs de corrélation smectiques en fonction de la température du 8CB confiné dans de l'aérogel (cercles) à différentes densités et celles du volume (ligne continue rouge) ^[3].

Cette convergence vers une valeur finie indique l'existence d'une nouvelle phase caractérisée par des domaines smectiques à courtes portée (SRO). Le comportement global à la transition ne peut donc pas être décrit dans le cadre des modèles RFIM.

Ces anomalies ne peuvent pas être expliquées uniquement avec les effets de taille finie, surtout que les domaines smectiques saturent à des tailles inférieures aux diamètres des pores [26], ce qui n'est pas le cas dans des millipores. En fait, Bellini et al. [3] ont comparé les valeurs trouvées dans les aérogels avec celle dans les millipores. Ils ont observé dans ces derniers systèmes un saut des longueurs de corrélation qui saturent à des valeurs plus grandes correspondantes à la taille des pores et ils ont conclu que les effets de taille finie emportent sur les effets du désordre gelé dans ces systèmes.

L'absence de la transition N-S devant une mise en ordre smectique a été aussi observée pour le 8CB confiné dans des aérosils [29,30]. Dans ces systèmes, on s'est aperçu que lorsqu'on part d'un très faible désordre (très peu d'aérosils), on reste sur une transition continue N-S, donc du second ordre mais proche du point tricritique. Du coup l'exposant critique de cette transition est assez proche de la valeur relative à un modèle tricritique. En revanche, en augmentant la densité des aérosils au-delà d'une valeur critique, tout en restant isotrope, cet exposant diminue et devient caractéristique d'un modèle 3DXY [27,31]. Ce changement de modèle se produit uniquement en présence d'un fort désordre isotrope.

Toutes ces constatations expérimentales ont été accompagnées par des avancées théoriques importantes. Développée par Radzihovsky et Toner, une des plus abouties concerne le comportement des transitions nématique-smectique en présence de faible désordre gelé isotrope modélisé par des champs aléatoires [3,32].

II.1.2.1.1. Théorie de la phase smectique en champ aléatoire

Dans cette théorie, les effets d'un faible désordre aléatoire sur la transition de phase N-S peuvent être compris par une évaluation du couplage élastique entre le champ aléatoire et les paramètres d'ordres orientationnels $q(\vec{r})$ et translationnels $\psi(\vec{r})$. Inspiré par les systèmes de verre de Bragg, Toner et Radzihovsky proposent l'ajout d'un terme représentant le désordre à l'énergie libre de de Gennes [33]:

$$F_d = -\left\{ \text{Re}[V(\vec{r})\psi(\vec{r})] + [\vec{g}(\vec{r}) \cdot \vec{q}(\vec{r})]^2 \right\} \quad (4)$$

avec $\vec{g}(\vec{r})$ correspondant au champ aléatoire orientationnel et $V(\vec{r})$ le potentiel décrivant le désordre gelé translationnel. L'amplitude de ces désordres peuvent être quantifiées par les paramètres de position Δ_v et orientationnel Δ_h .

La densité d'énergie libre du cristal liquide nanoconfiné peut être décrite par des paramètres et des grandeurs élastiques tel que le module effectif de compression des couches smectiques $B(Q)$ et de courbure de ces couches $K(Q)$. Ces deux grandeurs peuvent être évaluées expérimentalement à partir des mesures de diffraction RX puisqu'ils suivent une loi de puissance avec le moment de transfert Q . En fait dans la phase smectique, la longueur de corrélation smectique ξ peut être déduite de la largeur du facteur de structure. Il s'en suit une relation entre ces longueurs de corrélations et la densité du désordre d'orientation et le module de compression des couches smectiques tel que :

$$\xi(T) \approx \Delta_h^{-1} B(T)^{1/\Gamma} \quad (5)$$

Γ étant un exposant critique. Il représente les perturbations d'élasticité des couches.

Cette théorie prédit ainsi deux résultats majeurs. En premier lieu, l'ordre smectique tridimensionnel à longue portée est perturbé par la présence d'un faible désordre et est remplacé par des domaines de taille inférieure à $\xi(T)$. Cette taille dépend donc de la rigidité des couches smectiques qui augmente proportionnellement au module de compressibilité $B(T)$. Une compétition se met en place donc entre l'ordre smectique qui tend à pousser vers l'infini et l'élasticité des couches perturbée par le désordre aléatoire apporté par la structure poreuse.

En second lieu, cette anomalie d'élasticité se reflète dans le profil du facteur de structure. Une simple Lorentzienne n'est plus suffisante pour décrire ce profil, comme c'est le cas en première approximation dans le cristal liquide en volume, mais le désordre intervient sous la forme d'un second terme de forme Lorentzienne carrée (comme dans le cas d'un modèle RFIM paragraphe II.1.1.2). La première contribution $A_{thermique}$ décrit des fluctuations thermiques comparables au cristal liquide pur dans la zone des hautes températures tandis que la deuxième contribution $A_{désordre}$ domine à plus basses températures ($T < T_{NS}$) décrivant les fluctuations statiques dues au désordre gelé [3,34].

$$I(Q) = \frac{A_{thermique}}{1 + (Q_{//} - Q_0)^2 \xi_{//}^2 + Q_{\perp}^2 \xi_{\perp}^2 (1 + c Q_{\perp}^2 \xi_{\perp}^2)} + \frac{A_{désordre}}{\{1 + (Q_{//} - Q_0)^2 \xi_{//}^2 + Q_{\perp}^2 \xi_{\perp}^2 (1 + c Q_{\perp}^2 \xi_{\perp}^2)\}^2} \quad (6)$$

c étant un paramètre empirique qui dépend de la nature du cristal liquide. Les symboles // et \perp représentent respectivement les composantes de Q parallèles et perpendiculaires au directeur smectique, ainsi que les longueurs de corrélation associées. Q_0 étant le vecteur de diffusion smectique.

A l'aide des théories statistiques incluant des champs aléatoires, la théorie de Radzihovsky-Toner a donc pu décrire les effets d'un faible désordre gelé isotrope sur une transition du second ordre, qui sont en grande partie corroborés par l'expérience. Par ailleurs, ces travaux théoriques soulèvent également de nouvelles questions et en prédisent des comportements particuliers en cas de confinement anisotrope. Dans ce cadre, de nouveaux matériaux ont été recherchés, afin de réaliser des matrices à porosité anisotrope.

II.1.2.2. Désordre gelé anisotrope

Le silicium poreux présente des pores approximativement cylindriques non interconnectés de 10 nm de diamètre en moyenne. Il présente donc une porosité fortement anisotrope avec une irrégularité structurale interne des pores. Dans le travail de Guégan et al. ^[15], cette rugosité a permis d'introduire des effets de champ aléatoire anisotrope sur le 8CB confiné. Comme dans le cas isotrope, l'exposant critique du paramètre d'ordre est proche de 0,17 et les longueurs de corrélation statiques (Figure 2) ne divergent plus à la transition nématique-smectique mais croissent de façon continue avant de saturer.

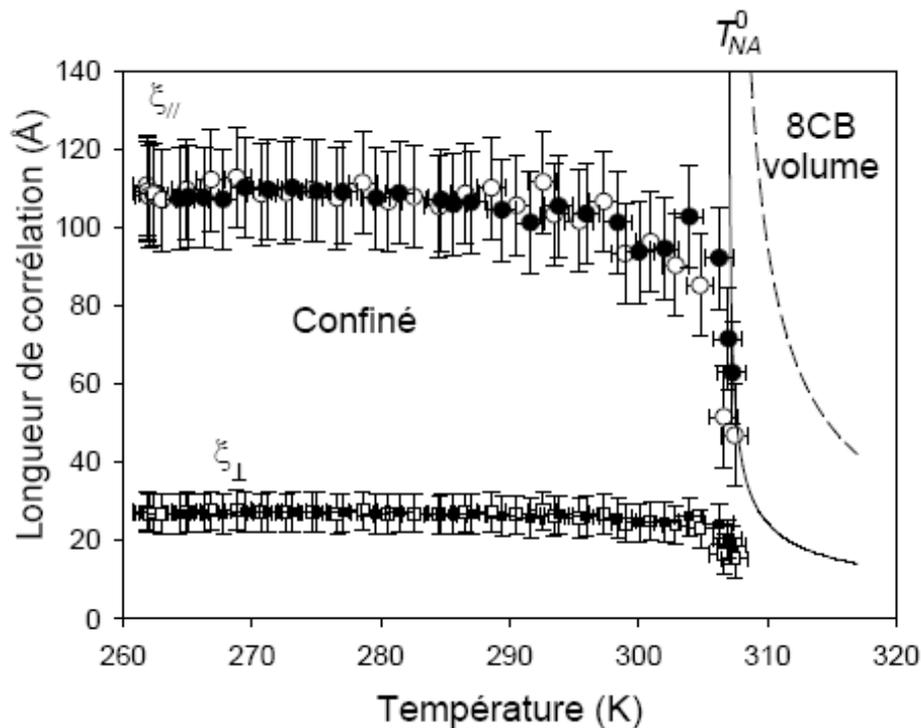


Figure 2 : Dépendance en température des longueurs de corrélation smectique, parallèles (cercles) et perpendiculaire (carrés) au directeur smectique, du 8CB confiné dans le silicium poreux (cercles noirs et blancs) et en volume (ligne hachurée et continue) mesurée pendant le refroidissement et le réchauffement (symboles pleins) ^[15].

Les mesures de diffraction de neutrons ^[15] montrent, comme dans les systèmes à faible désordre isotrope, une suppression de la transition N-S. L'ordre translationnel est fortement affecté par le désordre et la convergence observée des longueurs de corrélation smectique

montrent l'existence de domaines smectiques limités à courte portée. L'application de l'hypothèse de Radzihovsky a été nécessaire pour la description du profil du facteur de structure neutronique. L'anisotropie a été modélisée par un champ unidirectionnel favorisant une anisotropie orientationnelle sur les phases mésomorphes du cristal liquide.

II.2. Dynamique moléculaire des cristaux liquides nanoconfinés

Comme pour la structure qui peut être affectée par la taille finie, les effets interfaciaux ou d'anisotropie, la dynamique moléculaire des cristaux liquides à l'échelle nanométrique peut elle aussi être fortement influencée par le confinement. Même dans le cas de liquides simples, ces effets sont encore aujourd'hui mal compris. Dans le cas des cristaux liquides, qui présentent la plupart du temps en volume une dynamique moléculaire simple constituée d'un nombre limité de modes de relaxation orientationnels ou translationnels, les effets du confinement sont très souvent caractérisés par l'apparition d'un caractère vitreux de la dynamique moléculaire, révélé par un étalement temporel des fonctions d'autocorrélation.

Par exemple, des mesures de spectroscopie diélectriques montrent l'apparition de nouveau mode de relaxation (non Debye) à basses fréquences avec une dépendance en température de type Vogel-Tamman-Fulcher, dans le cas du 8CB confiné dans les alumines et les vycors^[35]. A cela s'ajoute un ralentissement de la dynamique comme il a été observé pour le 5CB et le 8CB confiné dans les AIMCM-41^[36]. Ces observations découlent du fait que lorsqu'on met un cristal liquide dans un matériau poreux, on obtient une interface solide/fluide. Cette interface induit des conditions limites et le système devient par conséquent hautement inhomogène. Cette inhomogénéité de la dynamique, induite par le confinement, rappelle les caractéristiques intrinsèques des liquides formateurs de verre.

En fait, les travaux expérimentaux sur la dynamique moléculaire des cristaux liquides confinés sondent une hétérogénéité de cette dynamique qui s'apparente à une dynamique vitreuse. Aliev, par exemple, a observé pour le 5CB confiné dans des pores de vycors de 10nm de diamètre un élargissement du mode de rotation, initialement de type Debye en volume, avec un comportement non-Arrhénien en température. Il suppose que la faible taille des pores et le désordre induit par la structure empêche la cristallisation et du coup le cristal liquide surfondu acquiert des propriétés similaires à celle des liquides formateurs de verre^[37]. Des questions d'ordre plus général se posent alors dans le cadre de la dynamique vitreuse concernant le couplage entre la structure et la dynamique, corrélation attendue d'autant plus forte à l'approche des transitions de phase ainsi que l'ont montré Fayer et Cang dans des systèmes nématiques^[38].

Une forte corrélation a été constatée entre une grandeur caractérisant la dynamique du 8CB confiné dans du silicium poreux et une autre statique caractérisant sa structure. En fait,

Guégan et al. ^[39] ont observé une hétérogénéité de la dynamique dans le pore, pilotée par la mémoire des effets interfaciaux (Figure 3).

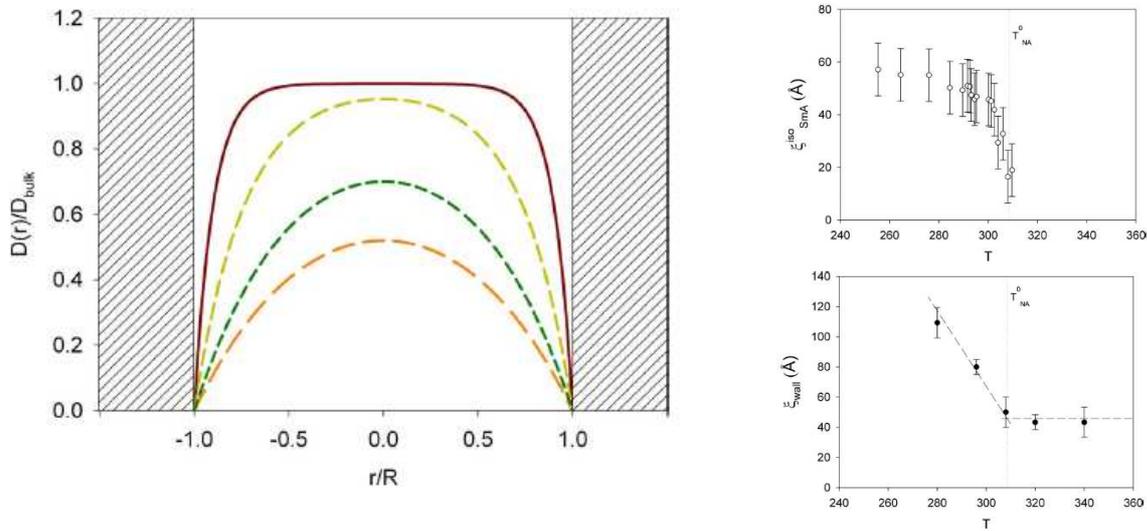


Figure 3 : A gauche la dépendance radiale du coefficient de diffusion dans un pore cylindrique de diamètre R . A droite : (a) longueur de corrélation dynamique du 8CB confiné dans le silicium poreux. (b) longueur de corrélation statique du 8CB confiné ^[39].

L'hétérogénéité de la dynamique augmente à basse température à mesure que la mise en ordre smectique progresse ^[39]. L'hétérogénéité de la dynamique moléculaire de ce cristal liquide semble donc être directement affectée par la structure, qui est elle-même dominée par les effets du désordre gelé.

Jusqu'à présent, la majeure partie de ces études concernent des transitions continues de type second ordre gouvernées en volume par des mécanismes de fluctuations thermiques. Les études des effets de confinement et de désordre gelé sur une transition du premier ordre sont peu nombreuses. On peut citer par exemple le cas du confinement dans des aérosils et du vycor du 10CB qui présente une seule phase mésomorphe smectique, qui apparaît au refroidissement directement à partir de la phase isotrope. Aux mouvements de libration et de réorientation moléculaires observés pour le 10CB en volume s'ajoute un nouveau mode de relaxation qui apparaît sous nanoconfinement dans des aérosils, ce qui est cohérent avec ce qui a été observé pour des nCB ayant une phase nématique ^[40]. La dynamique de ce cristal liquide confiné devient de plus en plus comparable à une dynamique vitreuse en diminuant la taille des pores ^[41] comme dans le cas du confinement dans des vycors.

Malgré une hétérogénéité de la dynamique, aucun couplage n'est signalé entre les évolutions dynamiques et les modifications structurales de ce cristal liquide. Alors qu'un tel couplage est dominant lorsque le mécanisme de transition est gouverné par des fluctuations thermiques dans la phase isotrope, cette relation dynamique-structure reste encore une

question ouverte au voisinage d'une transition isotrope-smectique (I-SmA) du premier ordre en présence de désordre gelé anisotrope.

III. Problématique et organisation du manuscrit

L'essentiel des résultats établis jusqu'à présent se situent dans le domaine des transitions critiques du second ordre, gouvernées par des mécanismes de fluctuations critiques. Très peu de travaux abordent les effets de confinement sur une transition du premier ordre. Dans la série des cyanobiphényles, lorsqu'on augmente la longueur de la chaîne aliphatique, on constate une évolution du comportement du cristal liquide en volume qui passe d'une transition N-SmA du second ordre vers une transition directe I-SmA du premier ordre. Cette transition est alors pilotée par des mécanismes de nucléation et de croissance.

Le premier objectif de ce travail de thèse consiste à étudier les effets du désordre gelé sur une transition directe I-SmA sous un confinement fortement unidirectionnel. Pour cela on a choisi des cristaux liquides de la famille des cyanobiphényles ayant une longue chaîne aliphatique, à savoir le 12CB et le 10CB, situés au-delà du point tricritique du diagramme de phase des cyanobiphényles. Le choix des matériaux, leurs propriétés, ainsi que le détail des techniques et approches expérimentales choisies feront l'objet du second chapitre.

Le 12CB sera étudié tout d'abord dans le cas d'un confinement anisotrope dans des matrices d'alumine poreuse (Anopore), pour lesquels la structure particulièrement régulière des pores favorise fortement les effets de champ unidirectionnel par rapport à ceux de désordre. Nous étudierons ensuite les propriétés structurales du 12CB et du 10CB confinés dans des matrices de silicium poreux, permettant ainsi d'aborder l'étude des effets de désordre gelé anisotrope et de forte amplitude sur une transition de phase du premier ordre.

La réalisation de cette étude repose sur des mesures de diffraction de neutron couplées avec des mesures de biréfringence sur les systèmes silicium poreux/12CB et silicium poreux/10CB. Cette étude sera comparée à celle du 8CB confiné dans le silicium poreux et qui a été réalisée au préalable au sein de notre équipe. Cette comparaison nous permettra d'observer l'évolution des effets du désordre avec des systèmes à couplage N-S croissant. L'ensemble de cette étude structurale sera détaillée dans le troisième chapitre.

Le deuxième objectif consiste à étudier la dynamique moléculaire du 12CB nanoconfiné dans le silicium poreux. Comme nous avons expliqué auparavant, la dynamique du 8CB confiné dans le silicium poreux apparaît hétérogène dans les pores et semble être affectée par les changements structuraux en présence d'un désordre gelé. Sachant que la dynamique d'un cristal liquide à transition directe, tel que le 10CB, a montré les mêmes signes d'hétérogénéité

sous nanoconfinement isotrope, nous étudierons cette dynamique dans les pores unidirectionnels du silicium poreux. Nous avons choisi le 12CB pour étudier sa dynamique en volume et confiné dans du silicium poreux en couplant plusieurs techniques de mesure. Le choix de ces techniques est fait dans le but de couvrir la plus large fenêtre temporelle possible allant de la picoseconde avec la diffusion quasi élastique de neutron (temps de vol), passant par la nanoseconde (spin écho) et arrivant jusqu'à la seconde avec la spectroscopie diélectrique. Les résultats seront présentés dans le quatrième chapitre.

Références

- 1 Y. Leprince, Nanogénérateur d'électricité à base de nanofils ZnO, Univ. Paris Est Marne la Vallée, acte du congrès, Journées thématiques des 29 et 30 Mai 2008 à Arras sur les Matériaux Sub-Microniques.
- 2 G.P. Crawford and Z. S, Liquid Crystals in Complex Geometries, Taylor and Francis, London (1996).
- 3 T. Bellini, L. Radzihovsky, J. Toner and N. A. Clark, Universality and scaling in the disordering of a smectic liquid crystal, *Science* **294**, 1074 (2001).
- 4 Batchelor, R.W. and A.G. Foster, Freezing point of adsorbed liquids. *Transactions of the Faraday Society*, **40**, 300-305 (1944).
- 5 A.Thomson, DF. Brewer, T. Naji, S. Haynes and JD. Reppy, The existence of liquid helium above melting curve pressures. *Physica B+C*, **107**(1-3), 581-582, (1981).
- 6 D. Finotello, K. A. Gillis, A. Wong, M. H. W. Chan, Sharp Heat-Capacity Signature at the Superfluid Transition of Helium Films in Porous Glasses. *Physical Review Letters*, **61**(17), 1954-1957(1988).
- 7 E. Molz and J. Beamish, Freezing, melting and superfluidity of 4He near the melting curve minimum in Vycor *Physica B: Condensed Matter*, **194-196**, Part 1, 609-610 (1994).
- 8 H.K. Christenson, Phase behaviour in slits--when tight cracks stay wet. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects Frontiers in Colloid Chemistry an International Festschrift to Professor Stig E. Friberg*, **123-124**, 355-367 (1997).
- 9 G.S. Iannacchione and D. Finotello, Specific heat dependence on orientational order at cylindrically confined liquid crystal phase transitions. *Physical Review E*, **50**(6) 4780 - 4795. (1994).
- 10 R. Guegan, D. Morineau and C. Alba-Simionesco, Interfacial structure of an h-bonding liquid confined into silica nanopores with surface silanols, *Chemical Physics*, **317**, 236-244, (2005).
- 11 P. Scheidler, W. Kob and K. Binder, Cooperative motion and growing length scales in supercooled confined liquids , *Europhysics Letters*, **59**, 701, (2002).

- ¹² Zorn, R. et al., Inelastic neutron scattering experiments on the dynamics of a glassforming material in mesoscopic confinement. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **307-310**, 547-554 (2002).
- ¹³ M. Alcoutlabi and G.B. McKenna, Effects of confinement on material behaviour at the nanometre size scale. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **17(15)** R461 (2005).
- ¹⁴ P. Scheidler, W. Kob and K. Binder, The relaxation dynamics of a simple glass former confined in a pore. *Eurphys. Lett.*, **52(3)** 277(2000).
- ¹⁵ R. Guégan, D. Morineau, C. Loverdo, W. Béziel and M. Guendouz, Evidence of anisotropic quenched disorder effects on a smectic liquid crystal confined in porous silicon, *Physical review E*, **73**, 011707 (2006).
- ¹⁶ Y. Imry and S. K. Ma, Random-Field Instability of the Ordered State of Continuous Symmetry, *Physical review Letters*, **35**, 1399 (1975).
- ¹⁷ P. G. De Gennes, Liquid-liquid demixing inside a rigid network. qualitative features, *Journal of Physical Chemistry*, **88(26)**, 6469-6472 (1984).
- ¹⁸ J.P. Hill, A. Feng, R.J. Birgeneau and T.R. Thurston, Loss of long range order in the 3D random field Ising model, *Physical review letters*, **70**, 3655 (1993).
- ¹⁹ J. P. Hill, T. R. Thurston, R. W. Erwin, M. J. Ramstad, and R. J. Birgeneau, Transition to long-range order in the three-dimensional random-field Ising model, *Physical review letters* **66**, 3281–3284 (1991).
- ²⁰ T. Natterman and J. Villain, *phase transitions* **11,5** (1988).
- ²¹ J.Z. Imbrie, Lower Critical Dimension of the Random-Field Ising Model, *Physical review letters*, **53**, 1747 (1984).
- ²² S. Fishman and A. Aharony, *Journal of Physics C*, **12**, L279 (1979).
- ²³ Wolfgang Kleemann, Absence of true critical exponents in relaxor ferroelectrics: the case for nanodomain freezing, *Journal of physics: Condensed Matter*, **18**, L523-L526 (2006).
- ²⁴ G. Grinstein, D. Mukamel, Exact solution of one-dimensional Ising model in a random magnetic field, *Physical review B*, **27**, 4503 (1983).

²⁵ T. Bellini, N. A. Clark, C. D. Muzny, L. Wu, C. W. Garland, S. W. Schaefer, B. J. Oliver, Phase behaviour of the liquid crystal 8CB in a silica aerogel, *Physical review letters* **69**, 5 (1992).

²⁶ N. A. Clark et al., X-ray scattering study of smectic ordering in a silica aerogel, *Physical review letters* **71**, 21 (1993).

²⁷ C. W. Garland and G. Nounesis, Critical behaviour at nematic-smectic-A phase transitions, *Physical review E* **49**, 2964 (1993).

²⁸ L. Wu, B. Zhou, C. W. Garland, T. Bellini and D. W. Schaefer, Heat-capacity study of nematic-isotropic and nematic-smectic-A transitions for octylcyanobiphenyl in silica aerogels, *Physical review E* **51**, 3 (1995).

²⁹ G. S. Iannacchione, C. W. Garland, J.T. Mang and T. P. Rieker, Calorimetric and small angle x-ray scattering study of phase transitions in octylcyanobiphenyl-aerosil dispersions, *Physical review E* **58**, 5 (1998).

³⁰ P. S. Clegg, C. Stock, R. J. Birgeneau, C. W. Garland, A. Roshi and G. S. Iannacchione, Effect of a quenched random field on a continuous symmetry breaking transition: nematic to smectic-A transition in octylcyanobiphenyl-aerosil dispersions, *Physical review E* **67**, 021703 (2003).

³¹ B. Zhou, C. Stock, G. S. Iannacchione, C. W. Garland and T. Bellini, Random-field effects on the nematic-smectic-A phase transition due to silica aerosil particles, *Physical review E* **55**, 3 (1997).

³² L. Radzihovsky and J. Toner, Smectic liquid crystals in random environments, *Physical review B* **60**, 206 (1999).

³³ P. G. De Gennes and J. Prost, *The physics of the liquid crystals*, Oxford, (1993).

³⁴ R. L. Leheny, S. Park, R. J. Birgeneau, J.-L. Gallani, C. W. Garland and G. S. Iannacchione, Smectic ordering in liquid-crystal-aerosil dispersions. I. X-ray scattering, *Physical Review E* **67**, 011708 (2003).

³⁵ G. P. Sinha and F. M. Aliev, Dielectric spectroscopy of liquid crystals in smectic, nematic, and isotropic phases confined in random porous media, *Physical review E* **58**, 4 (1998).

- ³⁶ S. Frunza, L. Frunza, A. Schoenhals, H.L. Zubowa, H. Kosslick, H.E. Carius, R. Fricke, On the confinement of liquid crystals in molecular sieves: dielectric measurements, *Chemical Physics letters* **307**, 167-176, (1999).
- ³⁷ F.M. Aliev, Molecular and collective relaxation in deeply supercooled confined liquid crystal, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **307–310**, 489–494, (2002).
- ³⁸ H. Cang, J. Li, V. N. Novikov and M. D. Fayer, Dynamical signature of two “ideal glass transitions” in nematic liquid crystals, *Journal of chemical physics*, **119**, 19 (2003).
- ³⁹ R. Lefort, D. Morineau, R. Guégan, M. Guendouz, J.M. Zanotti and B. Frick, Relation between static short-range order and dynamic heterogeneities in a nanoconfined liquid crystal, *Physical review E*, **78**, 040701(2008).
- ⁴⁰ G. Sinha, J. Leys, C. Glorieux and J. Thoen, Broadband dielectric study of liquid crystal 4-n-decyl-40-cyanobiphenyl (10CB) dispersed with hydrophilic aerosil particles, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **351**, 2780–2785 (2005).
- ⁴¹ J. Leys, G. Sinha, C. Glorieux, and J. Thoen Influence of nanosized confinements on 4-n-decyl-48-cyanobiphenyl (10CB): A broadband dielectric study, *Physical review E* **71**, 051709 (2005).

Chapitre II

CRISTAUX LIQUIDES MATRICES DE CONFINEMENT TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Chapitre II : CRISTAUX LIQUIDES - MATRICES DE CONFINEMENT TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

I. Les cristaux liquides	31
I.1. Paramètres d'ordres et mésophases des cristaux liquides	33
I.1.1. Ordre nématique	33
I.1.2. Ordre smectique	35
I.1.3. Diagramme de phase des cyanobiphényles	36
I.2. Approche phénoménologique de Landau-de Gennes	37
II. Matrices de confinement	42
II.1. Porosité isotrope	42
II.2. Porosité anisotrope	44
II.2.1. Silicium poreux	44
II.2.2. Alumine poreuse	47
II.2.3. MCM-41	48
III. Techniques expérimentales	48
III.1. La diffusion neutronique	48
III.1.1. Principe d'une expérience de diffusion de neutrons	50
III.1.2. Diffusion cohérente et incohérente	51
III.1.3. Structure et dynamique	56
III.1.4. Spectromètres	59
III.1.4.1. Diffraction de neutrons : diffractomètre G6.1	59
III.1.4.2. Diffusion inélastique des neutrons : Dynamique moléculaire	60
III.1.4.2.1. Diffusion quasi élastique de neutrons : Spectromètre TOF à Temps de vol	61
III.1.4.2.2. Diffusion inélastique de neutrons : Spectromètre à spin écho	64
III.1.4.2.3. Spectromètre à Spin écho : IN11-IN11C	68
III.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	70
III.2.1. Principe de la DSC	70
III.2.2. Dispositif expérimental	70
III.3. Ellipsométrie spectroscopique	71
III.3.1. Principe	72
III.3.2. Spectromètre	73
III.4. Spectroscopie diélectrique	74
III.4.1. Principe	74
III.4.2. Spectromètre	77

Chapitre II

CRISTAUX LIQUIDES MATRICES DE CONFINEMENT TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Ce chapitre est divisé en trois parties. Dans la première partie, nous définirons les cristaux liquides étudiés dans ce manuscrit de thèse, le 12CB et le 10CB, ainsi que les aspects phénoménologiques des transitions de phases mésomorphes des cristaux liquides en question. Nous présenterons brièvement dans la deuxième partie les différentes matrices de confinement utilisées dans ce travail et dans la littérature tel que les aérogels, les aérosils, les vycors, les MCM41, l'alumine poreuse et le silicium poreux. Finalement dans une troisième partie, nous développerons les différentes techniques de mesures utilisées pour la réalisation de ce projet de thèse à savoir: la DSC pour la caractérisation du diagramme de phase de l'échantillon, la diffraction de neutrons pour l'étude de la structure smectique et la transition de phase, l'ellipsométrie spectroscopique pour la caractérisation du paramètre d'ordre nématique et finalement la diffusion quasi élastique de neutrons et la spectroscopie diélectrique pour la mesure de la dynamique moléculaire individuelle.

I. Les cristaux liquides

Il a toujours été considéré que la matière existe sous trois états : gaz, liquide et solide. Ce fut le cas jusqu'à l'arrivée de G. Friedel qui a mis en évidence l'existence de phases intermédiaires entre la phase liquide et la phase cristalline. Il utilisa le terme de cristal liquide pour définir les nouveaux états de la matière observés par O. Lehmann. Ces états sont connus aujourd'hui sous le nom d'état mésomorphe de la matière. Les molécules qui forment ces composés sont appelées mésogènes et ont une géométrie moléculaire fortement anisotrope.

Les cristaux liquides sont classés en deux grandes catégories : les cristaux liquides thermotropes et cristaux liquides lyotropes. Les différentes transitions de phases mésomorphes peuvent être couplées à la température ce qui correspond au mésomorphisme thermotrope, ou bien couplées à la concentration d'un solvant ce qui correspond au mésomorphisme lyotrope.

Les mésogènes les plus connus sont les mésogènes thermotropes allongés en forme de bâtonnet mais il existe aussi des mésogènes discotiques. Ces derniers possèdent un cœur planaire rigide qui donne à ces molécules la forme d'un disque. Avec ces molécules plates, les phases mésomorphes correspondantes peuvent former des arrangements de forme colonnaire permettant une périodicité translationnelle suivant deux directions.

Dans ce travail de thèse, nous allons nous intéresser aux mésogènes allongées. Ce type de molécule est généralement formé de deux cycles aromatiques connectés par un groupe central et constituant la partie rigide de la molécule (Figure 1). Aux deux extrémités du cœur rigide sont connectés des chaînes aliphatiques flexibles.

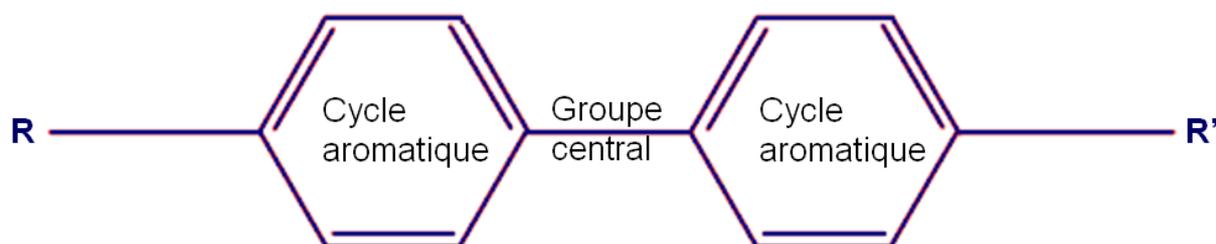


Figure 1 : Structure moléculaire générale d'un mésogène allongé. R et R' représentent des groupements ou des chaînes alkyles flexibles.

Dans cette étude, nous allons nous intéresser à des cristaux liquides thermotropes, en particuliers, à des cristaux liquides de la famille des cyanobiphényles. Synthétisée par Gray et al. en 1973 ^[1], la famille des cyanobiphényles nCB est une des familles les plus étudiées. La partie rigide de ces molécules est constituée de deux cycles aromatiques alors que la partie flexible est formée par une chaîne aliphatique (hydrocarbure) composée de n atomes de carbone. Une fonction cyano sur l'autre extrémité des cycles donne un caractère polaire à ces molécules (Figure 2).

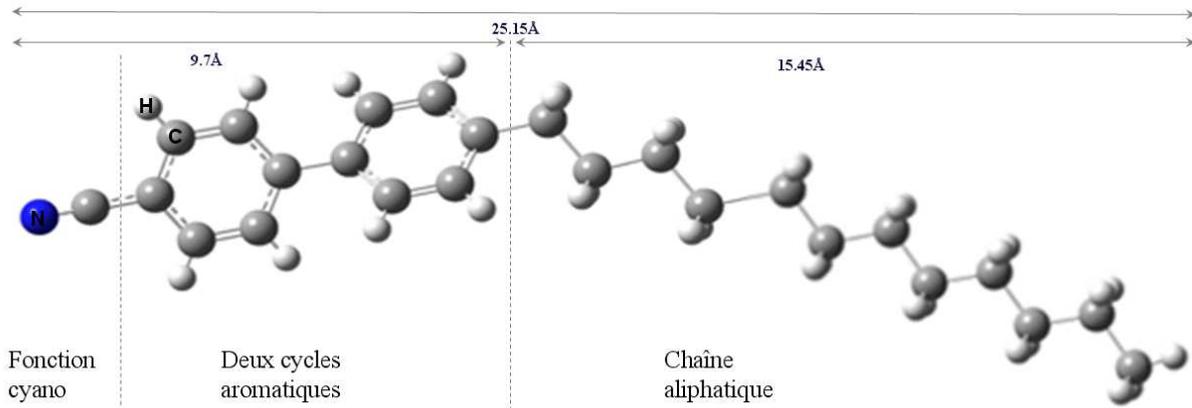


Figure 2 : Molécule d'un cyanobiphenyl 12CB. De gauche à droite elle est composée d'une fonction cyano (N-C), de deux cycles aromatiques et d'une chaîne aliphatique de 12 atomes de carbone dans ce cas. La longueur de cette molécule est estimée de l'ordre de 25Å.

Les différentes mésophases, susceptibles d'exister à l'état cristal liquide, peuvent être caractérisées à l'aide des paramètres d'ordres et correspondent à différents degré d'ordre moléculaire. On distingue un ordre orientationnel (ordre nématique) et un ordre translationnel (ordre smectique). D'après G. Friedel ^[2] les phases correspondantes sont connues respectivement sous le nom de la phase nématique et de la phase smectique. La définition de ces paramètres sera présentée dans le paragraphe suivant.

I.1. Paramètres d'ordres et mésophases des cristaux liquides

I.1.1. Ordre nématique

A l'origine, le mot nématique vient du grec : « νημα » qui signifie fils. C'est la forme macroscopique d'un cristal liquide nématique. A l'échelle microscopique, cette phase est caractérisée par une orientation préférentielle des molécules. Le long axe de chaque molécule tend à s'aligner suivant une direction privilégiée définissant le directeur nématique \vec{n} . Le degré d'alignement des molécules suivant \vec{n} est donné par le paramètre d'ordre orientationnel q . Pour un système de N molécules, ce paramètre nématique s'écrit :

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

où $\langle \rangle$ représente la moyenne sur l'ensemble des N molécules. θ étant l'angle entre l'axe de la molécule et le directeur nématique. Pour $\langle q \rangle = -1/2$, les molécules sont orientées, en

moyennes, perpendiculairement au directeur. Pour $\langle q \rangle = 0$ on est dans une configuration où aucun ordre orientationnel n'existe, il s'agit de la phase isotrope. Pour un $\langle q \rangle = 1$ toutes les molécules sont alignées et on considère qu'on est dans la phase nématique (Figure 3 a).

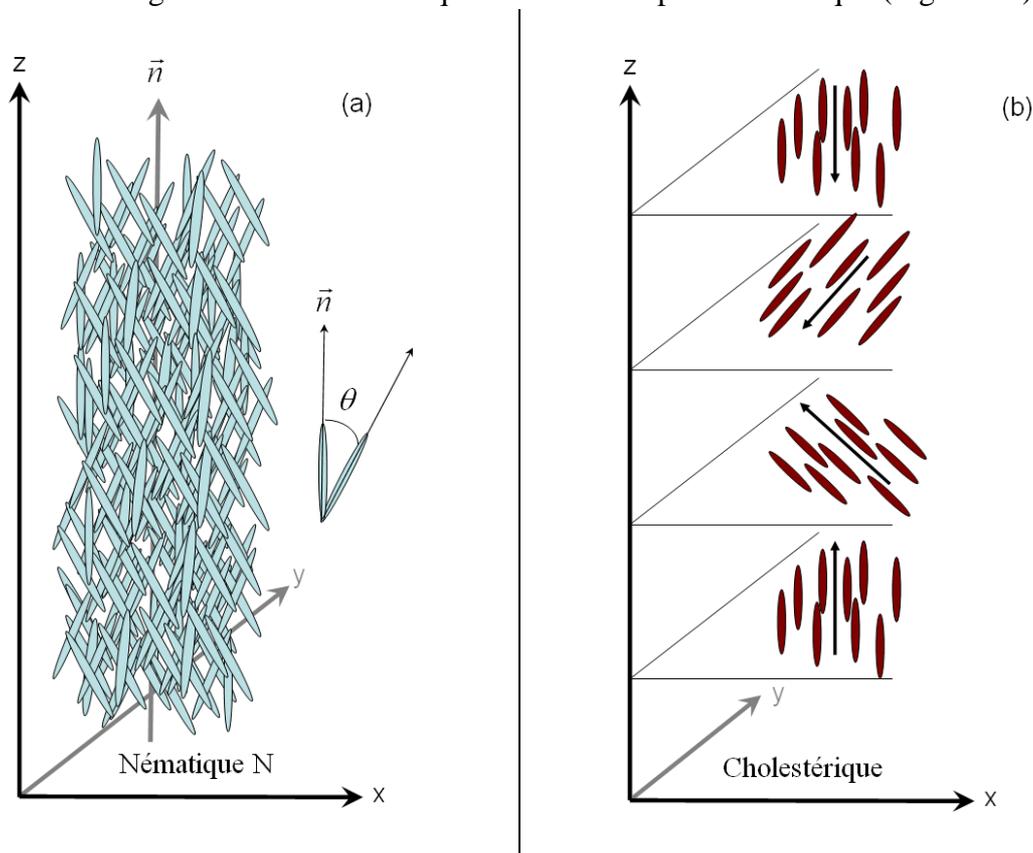


Figure 3 : Représentation de l'ordre orientationnel dans le cas d'une phase nématique (a) et d'une phase cholestérique (b). Les bâtonnets représentent la molécule d'un cristal liquide cyanobiphényl. \vec{n} est le directeur nématique dans (a) et est représenté par les petits flèches noires (b) pour des molécules chirales.

Cette phase peut être détectée par des mesures de grandeurs macroscopiques telles que la biréfringence. La symétrie orientationnelle de la phase nématique donne au composé des propriétés optiques d'un milieu uniaxe. La mesure de la biréfringence est un outil de caractérisation du degré d'orientation et une estimation directe du paramètre d'ordre nématique.

Par ailleurs, la structure nématique peut subir une distorsion de type hélicoïdale si le mésogène est chiral. Cela mène à une phase appelée phase cholestérique (Figure 3 b). Cette nomenclature vient du fait qu'on retrouve le caractère chiral dans les molécules pures de cholestérol. Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés au cas d'un ordre nématique simple. Pour cette raison, nous ne développerons pas la phase cholestérique en détails.

I.1.2. Ordre smectique

Le mot smectique quant à lui vient du grec « *σμηγμα* » qui veut dire savon. Cette nomenclature est basée sur les observations en lumière polarisée de propriétés mécaniques du savon. En fait la phase smectique est caractérisée par une fonction de corrélation de densité non uniforme :

$$G(\vec{r} - \vec{r}') = \langle \rho(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r}') \rangle \quad (2)$$

avec $\rho(\vec{r})$ la densité moléculaire locale. Dans un milieu homogène et isotrope comme la phase liquide, cette fonction est égale à une valeur constante $\langle \rho(\vec{r})^2 \rangle$. Dans des milieux hétérogènes, cette fonction fluctue autour de la valeur de la phase isotrope définissant par conséquent des domaines localement homogènes. La taille de ces domaines est appelée longueur de corrélation smectique.

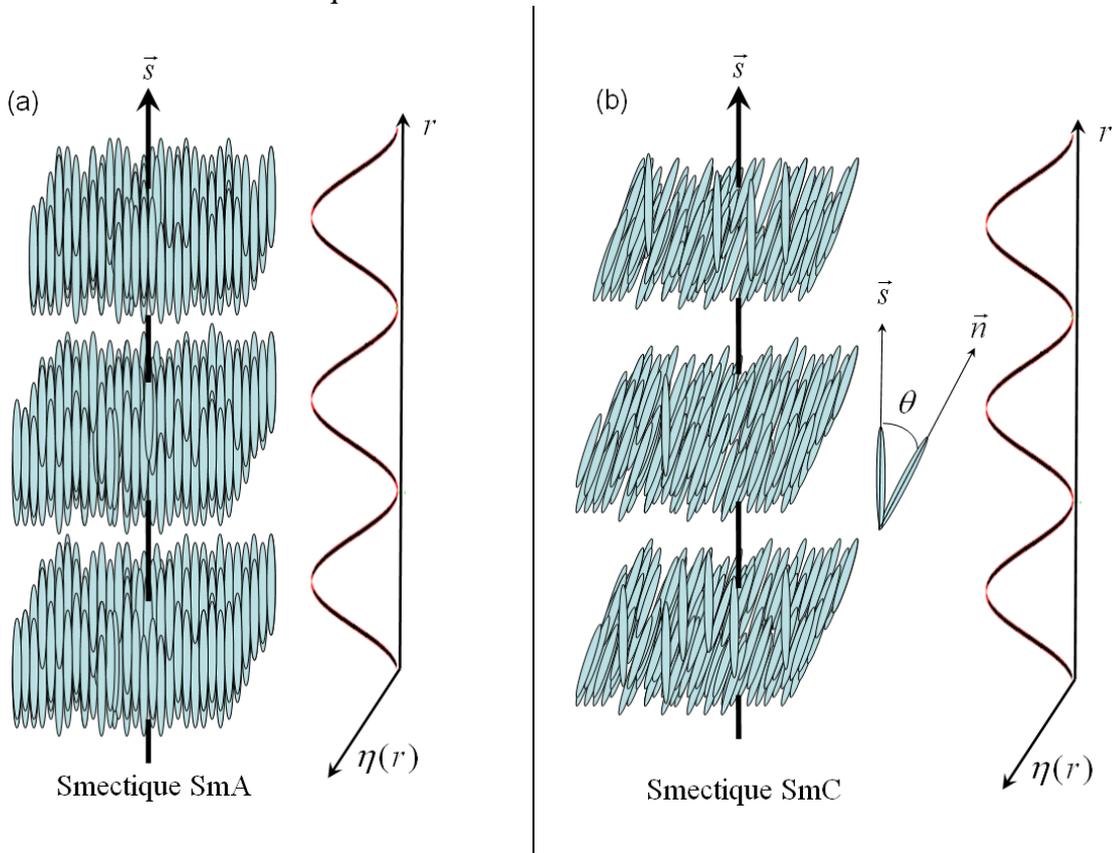


Figure 4 : Représentation de l'ordre translationnel pour une phase smectique A (a) et une phase smectique C (b). Les bâtonnets représentent la molécule d'un cristal liquide. \vec{s} représente le directeur smectique. r est une distance et ρ la densité moléculaire.

Dans cette phase la symétrie continue est brisée dans une seule direction. Les centres de masses des molécules s'ordonnent donc suivant des plans parallèles entre eux et perpendiculaires à un vecteur directeur smectique (Figure 4a). Dans chaque couche l'ordre nématique est conservé. On parle alors d'un liquide bidimensionnel dans lequel les molécules

se déplacent librement dans le plan de chaque couche mais sont contraints suivant le directeur smectique. Des mouvements translationnel 2D et rotationnel autour du long axe des molécules sont permis dans ces plans.

Plusieurs configurations sont possibles suivant les directions relatives des deux directeurs nématique et smectique. Si le tilt entre les deux directeurs est nul, la phase smectique est appelée smectique A (SmA) (Figure 4a). Dans le cas contraire où les molécules ne sont pas orientées perpendiculairement aux plans smectiques, d'autres types de phases smectiques peuvent apparaître tel que la SmB, la SmO ou la SmC (Figure 4 b).

Dans cette étude, nous allons nous intéresser à la phase smectique A. La caractérisation de cette phase est possible par des techniques de diffusion de neutrons ou de rayon X sensibles à la distribution périodique de la densité.

La modulation sinusoïdale de la densité est décrite par le paramètre d'ordre smectique $\psi(r)$ suivant la relation :

$$\psi(r) = \eta e^{iQ_0 u(r)} \quad (3)$$

avec une amplitude de modulation η et un déplacement relatif $u(r)$ des couches smectiques. Q_0 représente le vecteur de diffusion relatif à la maille du réseau périodique smectique dans l'espace réciproque. Dans l'espace réel, la distance inter couches smectiques est donnée par $d = 2\pi/Q_0$. Elle est de l'ordre de quelques dizaines d'Angströms.

I.1.3. Diagramme de phase des cyanobiphényles

Dans le cas des cyanobiphényles, il a été déduit expérimentalement un diagramme indiquant les différentes phases et mécanismes de transition que peut avoir un cristal liquide nCB (Figure 5) ^[3,4,5,6]. Il a été démontré que le diagramme de phase de cette famille est fonction de la longueur de la chaîne aliphatique. Pour les nCB ($n < 9$), il est possible d'avoir une transition de caractère premier ordre de la phase isotrope vers une phase nématique suivie d'une transition du second ordre vers une phase smectique.

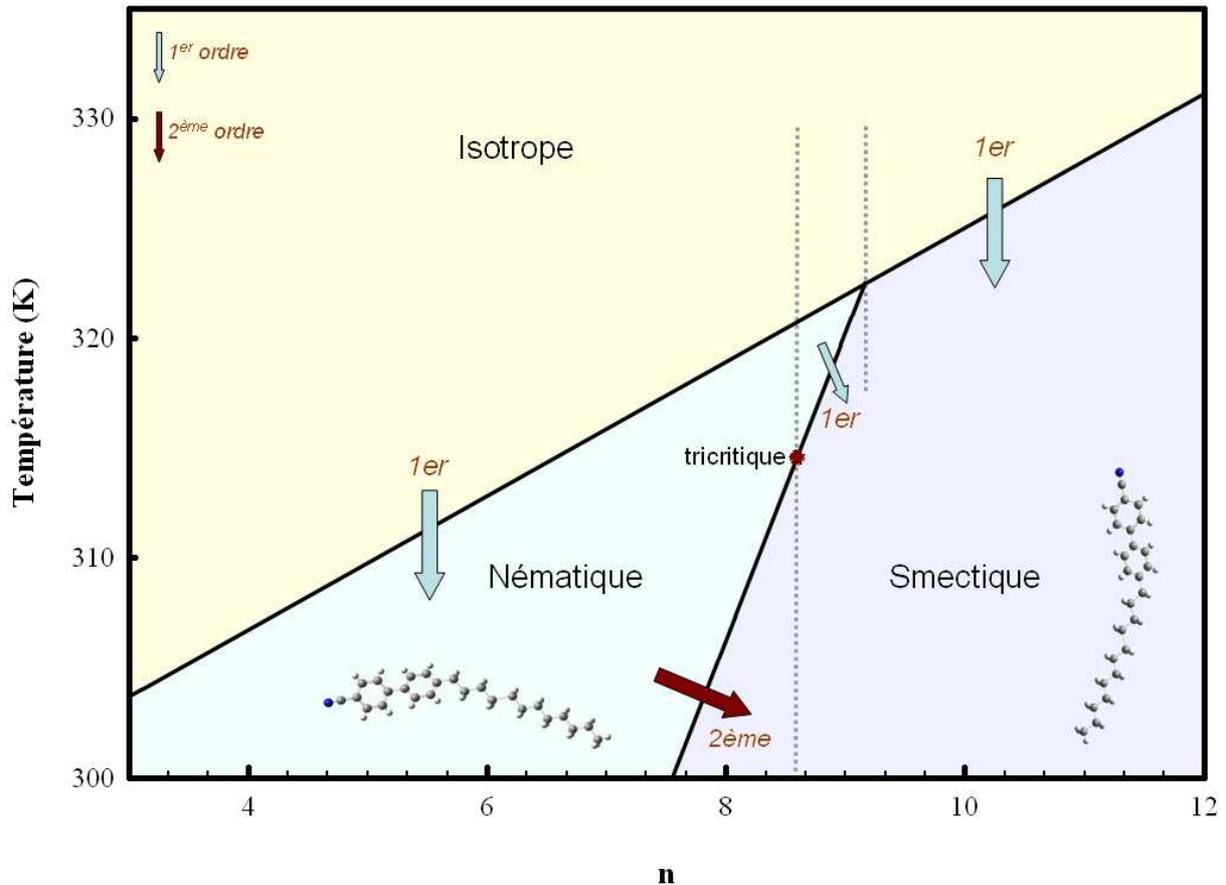


Figure 5 : Diagramme de phase de la série des cyanobiphényles nCB. Pour $n > 9$, les nCB présentent une seule phase mésomorphe. Une transition directe I-SmA du premier ordre peut avoir lieu. Pour $n < 10$, la séquence de phase des nCB présente deux phases mésomorphes N et SmA. La transition I-SmA est du premier ordre alors que la transition N-SmA est une transition critique du second ordre.

En revanche, pour $8 > n > 10$, on passe un point tricritique dans ce diagramme de phase où la transition N-SmA devient du premier ordre. A partir de ce point et pour des chaînes encore plus longues ($n > 9$) l'ordre orientationnel et translationnel commencent à apparaître simultanément. Dans ce cas, le cristal liquide transite directement, par un mécanisme de nucléation et de croissance, de la phase isotrope vers la phase smectique.

Ce diagramme de phase expérimental peut être expliqué d'une manière classique pour les cristaux liquides en volume dans le cadre de la théorie phénoménologique de Landau-de Gennes.

I.2. Approche phénoménologique de Landau-de Gennes

Pour des systèmes qui ne présentent pas de désordre, les modifications observées au niveau des transitions de phases ont été bien comprises par des modèles phénoménologiques ^[7].

À l'approche de la transition isotrope-nématique I-N, des mesures expérimentales montrent qu'en partant des hautes températures, le paramètre d'ordre nématique, nul dans la phase isotrope, croit de manière continue [8,9].

En ce qui concerne la transition nématique smectique N-SmA, un nouvel ordre de position vient s'ajouter à l'ordre orientationnel. Cet arrangement planaire (voir paragraphe précédent) implique une transition de la densité du liquide nématique d'un état homogène à un état de densité périodique.

L'arrangement orientationnel nématique et la modulation de la densité smectique ont permis d'établir un modèle phénoménologique capable de décrire les différentes transitions I-N, N-SmA et I-SmA. Introduit par Landau et développé par de Gennes, ce modèle s'appuie sur un développement limité en série de Taylor de l'énergie libre G du système

$$G = \int g dV \quad (4)$$

en fonction des deux paramètres d'ordre nématique q et smectique η [10]. Cette énergie libre comprend la contribution de la partie homogène (g_h^n, g_h^s) et élastique (g_e^n, g_e^s) des ordres nématiques et smectiques ainsi qu'une contribution d'un terme de couplage g_c entre ces deux paramètres d'ordre. Dans ce cas, on peut écrire l'énergie libre comme suivant :

$$G = \int (g_h^n + g_e^n + g_h^s + g_e^s + g_c) dV \quad (5)$$

$$\text{avec} \quad g_h^n = a_0(T - T^*)q^2 - bq^3 + cq^4 \quad (6)$$

$$g_e^n = \frac{L_0}{2} q^2 |\vec{\nabla} \cdot \vec{n}|^2 + \frac{L_1}{2} |\vec{\nabla} q(r)|^2 \quad (7)$$

$$g_h^s = \alpha_0(T - T_{NA})\eta^2 + d\eta^4 \quad (8)$$

$$g_e^s = C_{//} |(\vec{n} \cdot \vec{\nabla} - iQ_0)\psi(r)|^2 + C_{\perp} |(\vec{n} \times \vec{\nabla})\psi(r)|^2 \quad (9)$$

$$g_c = -Dq\eta^2 \quad (10)$$

a_0, b, c, α_0 et d sont des constantes qui dépendent du matériau. Q_0 est la valeur du vecteur de diffusion qui correspond à l'épaisseur de la couche smectique à l'équilibre dans la phase SmA. L_0 et L_1 représentent des constantes élastiques du paramètre nématique. $C_{//}$ et C_{\perp} représentent respectivement la compressibilité et la constante élastique de torsion du paramètre smectique. D est la constante de couplage nématique-smectique. T^* correspond à la température de surfusion de la phase isotrope.

Après renormalisation, pour un échantillon homogène en volume et en négligeant les équations (7) et (9) (absence de contraintes élastiques), l'équation (5) se résume à l'expression suivante ^[11] :

$$G(q, \eta) = t_n q^2 - 2q^3 + q^4 + \Omega(t_s \eta^2 + \frac{\eta^4}{2} + \beta \eta^6) - Dq\eta^2 \quad (11)$$

$$\text{avec } t_n = \frac{T - T^*}{T_{IN} - T^*} \text{ et } t_s = \frac{T - T_{NA}}{T_{NA}}. \quad (12)$$

Ω est un facteur mesurant la contribution smectique et dépendent comme β du cristal liquide.

Ce modèle phénoménologique permet donc, par minimisation de l'expression de l'énergie libre, de calculer les valeurs des différentes températures de transition et de définir les limites de stabilité des différentes phases.

En absence du couplage, la minimisation de l'énergie libre de Landau-de Gennes par rapport aux deux paramètres d'ordre se fait analytiquement. Les valeurs des paramètres d'ordre correspondantes sont présentées dans la Figure 6 (a). Dans la phase isotrope, les deux paramètres sont nuls. En abaissant la température, le paramètre d'ordre nématique $\langle q \rangle$ s'allume brutalement (cercles violets) à une valeur T_{IN} qui correspond à la température de transition I-N. Ce saut brutal du paramètre d'ordre orientationnel indique que cette transition est du premier ordre. À plus basse température, le paramètre d'ordre smectique commence à croître. L'augmentation progressive du paramètre translationnel confirme le caractère second ordre de la transition N-SmA (carrés verts).

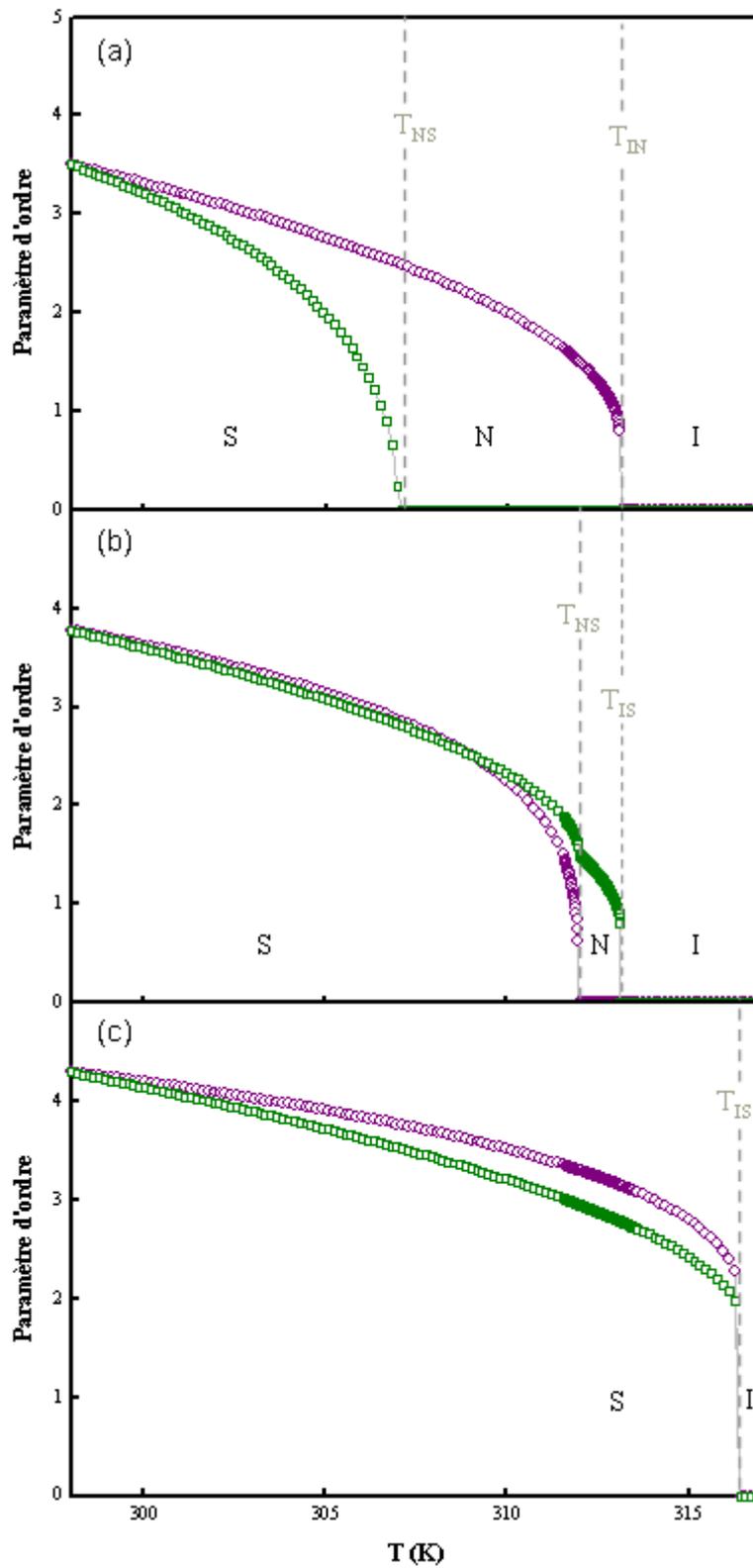


Figure 6 : Evolution des paramètres d'ordres nématiques (cercles violets) et smectique (carrés verts) en fonction de la température et à différentes valeurs de couplage nématique-smectique D : 0 (a), 800 (b) et 2000 (c).

Lorsqu'on commence à augmenter le terme du couplage, T_{NA} augmente alors que T_{IA} reste inchangée (Figure 6 b). En d'autres termes, on commence à réduire le domaine d'existence en température de la phase nématique. Il existe une première valeur critique de couplage D pour laquelle la transition N-SmA devient du premier ordre tout en gardant le même nombre de phase mésomorphe. Cela correspond à un point tricritique dans le diagramme de phase des cristaux liquides. Si on continue à augmenter le couplage, on arrive à une deuxième valeur critique du couplage où la température de transition nématique-smectique rejoint celle de la transition I-N (Figure 6 c). Dans ce cas ($T_{IA} = T_{NA}$) on obtient une transition directe isotrope-smectique du premier ordre. A partir de ce point, la croissance du couplage induit une augmentation de la température de transition isotrope-smectique.

Ce résultat théorique est en accord avec les résultats expérimentaux (cf. Figure 5). On retombe sur une description similaire du diagramme de phase des cyanobiphényles. Cette analogie permet de déduire que le couplage nématique-smectique est d'autant plus fort que la chaîne aliphatique est longue. Dans ce cas, on retrouve les deux points critiques pour lesquels la transition nématique-smectique devient du premier ordre et la transition isotrope-smectique devient directe.

En géométrie confinée, les termes inhomogènes prennent une importance grandissante. En fait, le confinement ajoute une interface solide-liquide qui amène des conditions aux limites (ancrage à la surface...). Par exemple, dans le cadre d'une transition I-N, Crawford et al.^[12] ont montré que l'énergie libre s'écrit, de la manière suivante :

$$G = \int (g_0 + g_1[q(r)] + \frac{L}{2}[\nabla q(r)]^2) dV - \frac{1}{2}MAq_0 \quad (13)$$

avec M l'intensité du potentiel d'interaction avec la surface A et q_0 étant le paramètre d'ordre à la surface. Ce qui amène des solutions simples tel que :

$$q(r) = q_0 \frac{\cosh(r/\xi)}{\cosh(R/\xi)} \quad (14)$$

avec R la taille des pores et ξ les longueurs de corrélation.

Comme nous avons expliqué dans le premier chapitre, nous nous sommes intéressé dans ce travail à l'étude des effets d'un nanoconfinement anisotrope et du désordre gelé sur une transition directe isotrope-smectique présentant un fort couplage nématique smectique. Pour cette raison, nous avons choisi les deux cyanobiphényles le 10CB et le 12CB.

II. Matrices de confinement

Au cours des années 90 des progrès très importants ont eu lieu dans le domaine de la maîtrise de synthèse de matériaux mésoporeux. De nouveaux matériaux ont émergés à porosité contrôlée, à taille de pore contrôlée et à topologie de pore contrôlée. Nous détaillerons certaines catégories de ces matériaux en mettant l'accent sur les grandes familles à porosité isotrope et porosité anisotrope ^[13].

II.1. Porosité isotrope

Il s'agit de matériaux poreux à base de silice qui présentent un désordre structural spatialement isotrope tel que les aérosils, les aérogels et les vycors.

L'aérogel de silice est obtenu par polymérisation du Tetra-Ethyl-Ortho-Silicate (TEOS), dans du méthanol. Des particules de silice se forment avec un diamètre allant de 30Å jusqu'à 50Å. Un réseau de pores interconnectés (100Å à 700Å de diamètre) se forme à partir de ces particules de silice qui s'associent en clusters. Ce réseau constitue une structure aléatoire et solide. La densité de l'aérogel détermine sa porosité qui peut atteindre 95%.

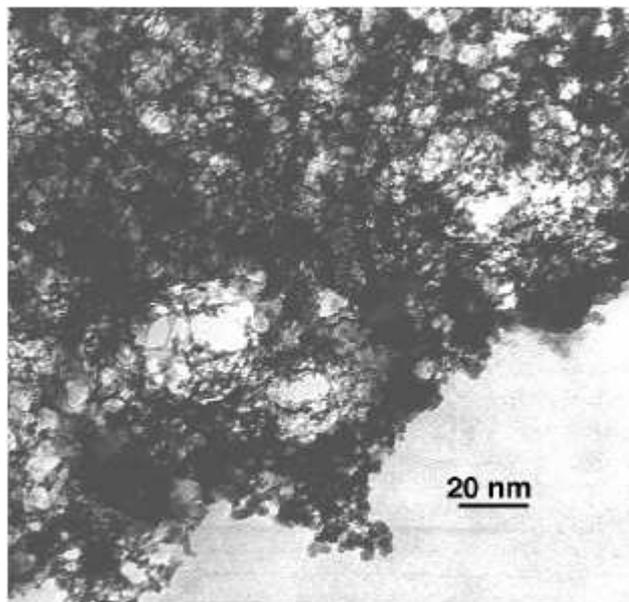


Figure 7 : Echantillon d'aérogel par microscopie ^[14].

Le vycor est un verre de silice à porosité contrôlée. La synthèse de ce matériau est possible à partir d'un mélange de silice SiO_2 , d'oxyde de bore B_2O_3 et d'oxyde de Sodium Na_2O . Un traitement thermique de ce mélange peut conduire à un déphasage entre une phase riche en silice et une autre riche en bore. Cette dernière peut être enlevée par le biais d'une succession de bains d'acide. Le résultat est un réseau de silice avec une porosité atteignant 96% ^[15]. La

structure formée est donc complexe et présente des pores fortement interconnectés de diamètre compris entre 4nm et 6nm ^[16].

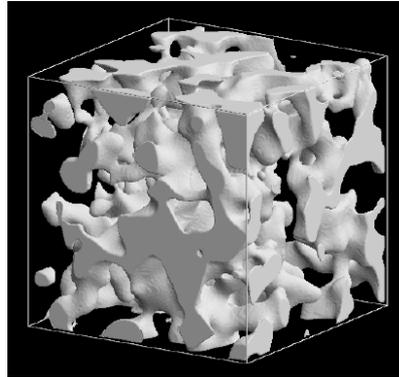


Figure 8 : Reconstruction numérique d'un vycor de 28% de porosité par Pellenq et al. ^[16]. Les zones noires et blanches représentent respectivement la silice et la partie poreuse.

Concernant les aérosils, ce sont des matériaux à porosité isotrope constitué d'une association de sphères de silice de 7nm de diamètre. Ces sphères sont couvertes par des fonctions silanols et s'associent par des liaisons hydrogènes. Un gel fractal se forme et conduit à une structuration flexible. A la différence des aérogels, les aérosils ne maintiennent pas leur structure. Leur préparation n'est possible qu'en le mélangeant avec un milieu dispersif. On peut imaginer des chaînes de silice qui se croisent formant des pores ayant une fraction volumique élevée sans aucune orientation privilégiée ^[17,18].

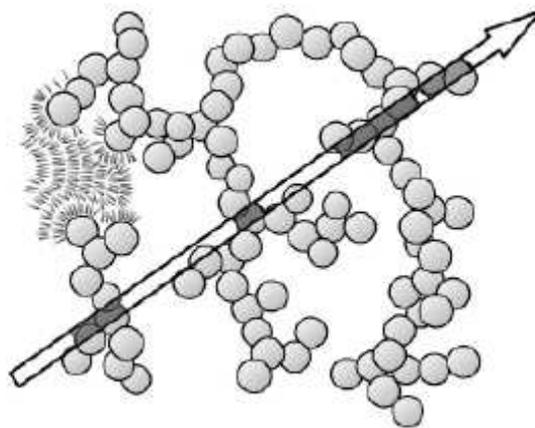


Figure 9 : Représentation schématique d'après Iannacchione et al. ^[19] d'un gel de silice. La porosité (espace vide) dépend de la concentration des sphères de silice.

Le groupe hydroxyle sur les chaînes de silice donne aux aérosils des propriétés de réorganisation, une fois dispersé dans un milieu organique. Il est possible de varier l'intensité du désordre, induit par l'organisation de silice, en augmentant la densité des aérosils.

II.2. Porosité anisotrope

D'autres matériaux comme l'alumine anodique ou le silicium poreux présentent une porosité anisotrope. Ces matériaux ont en commun la propriété de présenter des canaux unidirectionnels. Ces canaux de quelques nanomètres de diamètre (8-20nm) sont alignés les uns par rapport aux autres. En modifiant la nature des matériaux, il est possible de varier l'interaction avec la surface et la morphologie de la surface interne, c'est à dire la rugosité des parois internes des pores. Parmi ces matériaux à confinement anisotrope on peut citer l'alumine poreuse, les MCM41 et le silicium poreux.

II.2.1. Silicium poreux

Le silicium poreux a été découvert en 1956. La formation du silicium poreux est basée sur la dissolution locale du silicium cristallin par des procédés électrochimiques. Les pores dans le silicium sont formés par attaque d'un électrolyte composé d'acide fluorhydrique HF, d'eau et d'éthanol. Ce dernier composé joue le rôle d'un catalyseur de mouillabilité, vu la nature hydrophobe du silicium, et garantit une homogénéité.

La plaque de silicium monocristallin, constituant l'anode, est fixée dans une enceinte fabriquée de téflon, matériau inerte à l'acide. La cathode est une plaque de platine inerte à l'acide fluorhydrique. Une face est en contact avec la solution alors que l'autre est isolée par un joint.

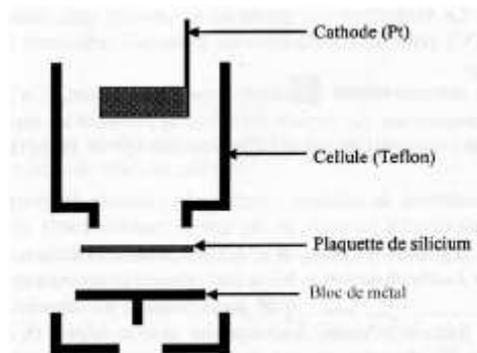


Figure 10 : Schéma de la cellule de dissolution utilisé pour la formation du silicium poreux.

En jouant sur la densité du courant, ou bien sur la différence de potentiel, il est possible d'appliquer un électropolissage si celle-ci est grande. En revanche, des pores commencent à se former si la densité de courant reste faible et inférieure à une valeur critique.

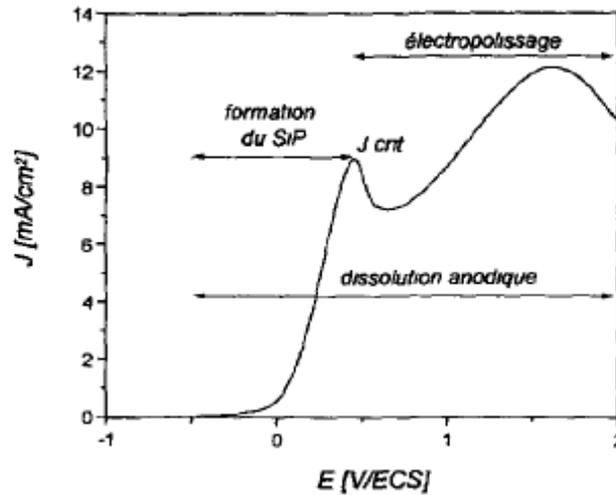


Figure 11 : Courbe caractéristique densité de courant J vs tension E de l'attaque électrochimique à la jonction silicium dopé p/électrolyte. D'après Lévy clément ^[20].

Une fois la dissolution amorcée, les parties intactes du silicium s'appauvrissent de trous tandis que la pointe du creux formé reste riche en trous qui fragilisent la liaison Si-Si. La dissolution continue donc en profondeur créant ainsi des pores cylindriques non interconnectés.

En variant le taux de dopage et l'orientation cristallographique du substrat de silicium ainsi que les paramètres du processus électrochimique tel que la densité de courant, la concentration en HF de l'électrolyte et le temps de formation, on peut contrôler la porosité et le diamètre des pores formés en allant du millimètre jusqu'à des valeurs inférieures à 20nm.

Pour ce travail de thèse, les matrices de silicium poreux ont été réalisées dans le cadre d'une collaboration menée avec M. Guendouz au laboratoire de l'ENSSAT à Lannion, université de Rennes 1. Nous avons utilisé des substrats de silicium avec des lignes cristallographiques suivant la direction (100) et fortement dopé p+ par des atomes de bore.

La caractérisation de la porosité et de la taille des pores a été réalisée par Régis Guégan dans le cadre de sa thèse. Le traitement d'image, par contraste binaire, des clichés de microscopie électronique à balayage MEB des matrices de silicium poreux montre une distribution de 410 pores. Le diamètre des pores est centré autour de 300Å en moyenne alors que la largeur à mi-hauteur de la dispersion des tailles des pores est de 100Å. Des mesures de microscopie électronique à transmission montrent que la porosité reste uniforme suivant la profondeur ^[21].

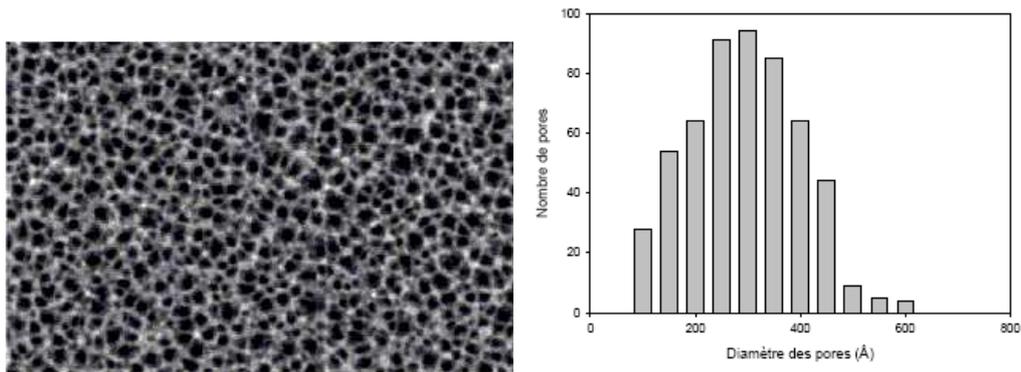


Figure 12 : (a) Vue de plan de la couche poreuse de la figure après le cliché obtenue par microscopie. (b) Distribution de tailles de pore pour une couche de silicium correspondant.

Quant à la porosité, elle peut être déduite du traitement d'images et vaut approximativement 60% pour les échantillons utilisés au cours de cette thèse.

En outre, les parois internes des pores d'un silicium poreux dopé p+ montrent de fortes irrégularités morphologiques de l'ordre de quelques nanomètres ^[22].

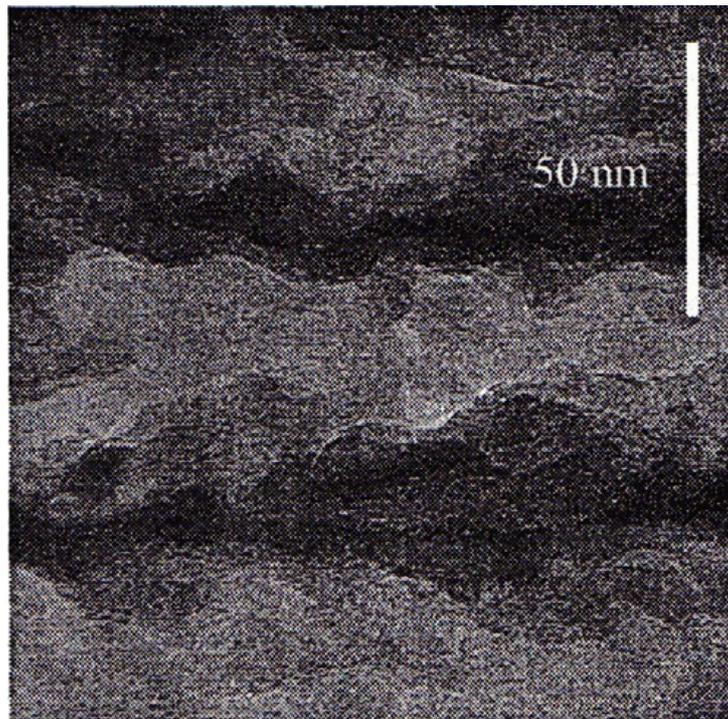


Figure 13 : Cliché d'un silicium poreux dopé p+ obtenu par microscopie électronique à transmission (TEM) réalisée par ^[22].

Par ailleurs, nous avons utilisé dans ce travail de thèse une matrice de silice poreuse. Il s'agit de l'oxydation thermique d'une matrice de silicium poreux. Sa préparation consiste à l'exposer une heure à de l'oxygène sous 12mbar de pression à 570K. Ensuite, l'oxydation se

réalisée à 1270K et donne lieu à une matrice poreuse transparente dans le visible avec des pores de 27nm de diamètre en moyenne.

II.2.2. Alumine poreuse

L'alumine poreuse est synthétisée à partir de procédés d'anodisation électrochimique. Ces membranes sont commercialisées par Whatman. Le contrôle de la densité de courant électrique et du voltage appliqué permet de contrôler la taille des pores. Les membranes poreuses formées présentent donc des pores cylindriques parallèles et non interconnectés. Des mesures de microscopie électronique à balayage ne montrent pas d'importantes irrégularités structurales des parois internes des pores.

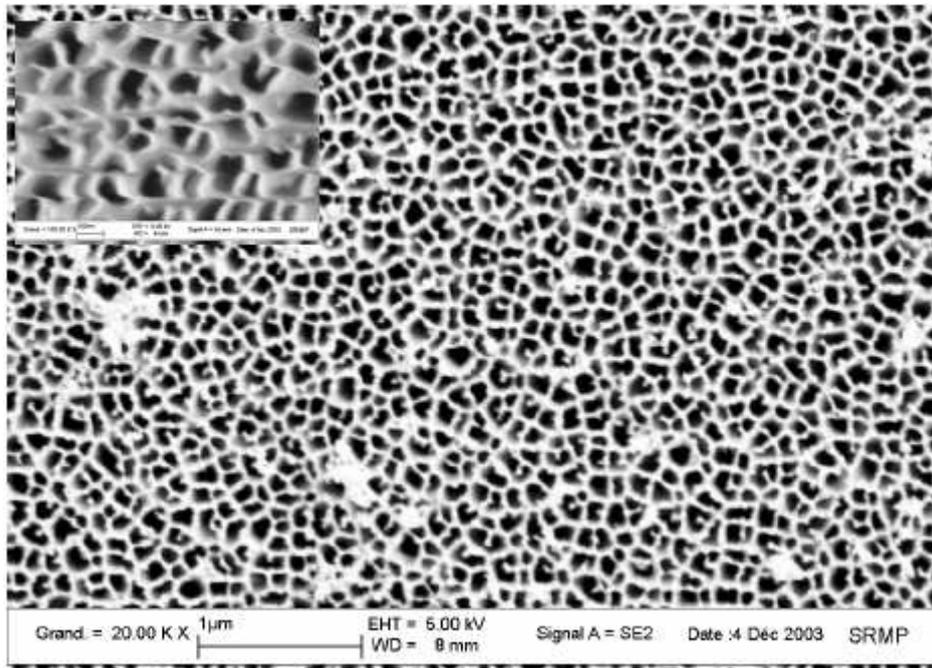


Figure 14 : Vue de dessus d'une membrane d'alumine poreuse. Les pores cylindriques (noir) sont séparés par des parois d'oxyde d'alumine (blanc) d'épaisseur inhomogène.

Des mesures de microscopie à force atomique ont été réalisées par Bowen et al. ^[23] qui mesurent des diamètres moyens des pores pour des membranes d'épaisseur 0,2µm. C'est ce type de membrane que nous avons utilisé dans ce travail de thèse. La porosité a été mesurée par Crawford et al. ^[24] qui ont trouvé une valeur proche de 40% par isotherme d'absorption.

Les anopores ont été largement utilisés pour l'étude des effets du confinement anisotrope sur des cristaux liquides. Ce sont des matériaux de choix pour des synthèses template de nano-objets comme par exemple des nanofils conducteurs de polymères.

II.2.3. MCM-41

Un autre type de matériau à porosité anisotrope est le MCM-41 (Mobil catalyst material 41). Il est formé d'un réseau hexagonal de cylindres identiques non interconnectés.

Sa synthèse est réalisée à partir de procédés de chimie sol-gel. Des molécules de tensioactif, constituées d'une tête polaire hydrophile et d'une chaîne organique hydrophobe, jouent le rôle des agents structurants. Au delà d'une concentration seuil de ces agents ^[25], les molécules se structurent et se regroupent en micelles formant ainsi des cylindres de diamètre identique dont les centres forment un réseau hexagonal.

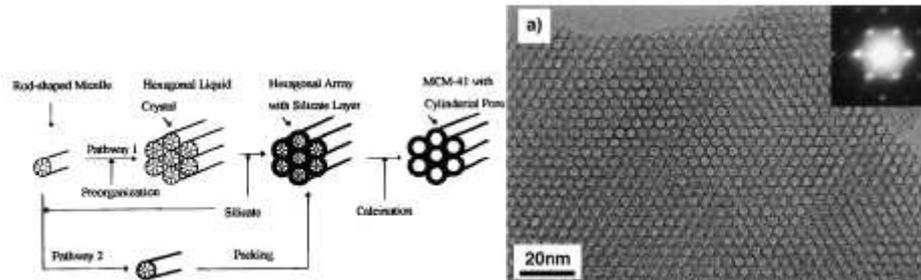


Figure 15 : Synthèse et images MET de silices mesoporeuses MCM41-x (d'après ^[26,27]).

Des précurseurs de silice de type TEOS se polymérisent autour de ces micelles. Par calcination on peut enlever les composés organiques, ce qui permet d'obtenir une structure de silice qui correspond à l'organisation initiale des micelles. Il est possible de contrôler le diamètre des pores (2 à 5 nm) en jouant sur la longueur de la chaîne carbonée des agents structurants.

Par ailleurs, en utilisant des polymères triblocs comme agents structurants, il est possible de former des pores de diamètre arrivant jusqu'à 15 nm comme pour le SBA-15.

III. Techniques expérimentales

III.1. La diffusion neutronique

Découvert en 1932 par James Chadwick, le neutron est une particule élémentaire caractérisée par une charge nulle et un spin $\frac{1}{2}$. Ces neutrons n'interagissent donc pas avec les électrons et possèdent un pouvoir de pénétration important dans la matière, même avec des faibles énergies cinétiques. D'après De Broglie, le neutron, avec sa masse de $1,675 \cdot 10^{-27}$ Kg, est considéré comme une onde de longueur d'onde :

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (15)$$

où h est la constante de Planck, m la masse du neutron et v sa vitesse.

Produits par des réactions de fission nucléaire (LLB et ILL) ou par des sources à spallation (ISIS et ESS), les neutrons sont thermalisés afin de diminuer leur vitesse. Il s'en suit que l'énergie cinétique de ces neutrons s'étale entre 1meV et 100meV et par conséquent, dans la pratique, la longueur d'onde de ces particules se limite à une vingtaine d'angströms.

D'une part, cette plage de longueur d'onde est du même ordre de grandeur des distances interatomiques caractéristiques des structures de la matière condensée. D'autre part, un neutron thermalisé à 300K possède une énergie de 25meV et une longueur de 1,8Å, cette valeur d'énergie est comparable aux mouvements vibrationnels moléculaires alors qu'à 25K (neutrons froids) l'énergie sera de l'ordre de 2meV, donc comparable aux mouvements translationnels et rotationnels des molécules de la matière condensée [28].

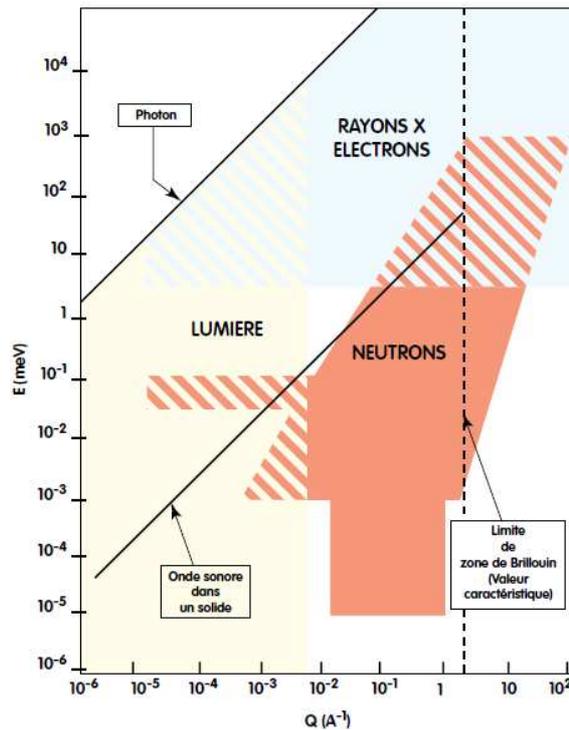


Figure 16 : Schéma représentatif des fenêtres de vecteur de diffusion et d'énergie couvertes par différentes techniques de mesures [29].

Ces deux propriétés font du neutron l'outil le plus adapté pour sonder la structure et la dynamique moléculaire de la matière condensée et ce en réalisant des expériences de diffusion de neutrons.

III.1.1. Principe d'une expérience de diffusion de neutrons

Une expérience de diffusion de neutrons consiste à envoyer un faisceau de neutrons de vecteur d'onde \vec{k}_0 et d'énergie E_0 sur un échantillon (Figure 17). Etant des particules neutres, les neutrons interagissent avec les noyaux et en particulier avec le moment magnétique de l'atome. Après interaction, ils ressortent de l'échantillon avec un vecteur d'onde \vec{k}_1 et une énergie E_1 dans un angle solide de diffusion $d\Omega$. L'angle de diffusion 2θ est défini comme l'angle entre les vecteurs \vec{k}_1 et \vec{k}_0 [30].

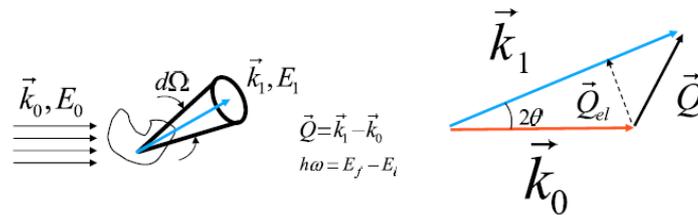


Figure 17 : Principe d'une expérience de diffusion de neutrons.

D'après la loi de conservation de l'impulsion, on définit le vecteur de diffusion par :

$$\vec{Q} = \vec{k}_1 - \vec{k}_0 \quad (16)$$

De même pour l'énergie d'interaction neutron-noyau, on définit d'après la loi de conservation de l'énergie du système l'échange d'énergie par:

$$E = h\omega = h(\omega_0 - \omega_1) \quad (17)$$

avec

$$E = \frac{\hbar^2 |\vec{k}|^2}{2m_n} \quad (18)$$

où m_n est la masse du neutron, \hbar la constante de Planck divisée par 2π .

On distingue par suite trois types de diffusion :

Diffusion élastique : elle correspond à un processus de diffusion sans échange d'énergie (pour lequel $h\omega = 0$). Cette diffusion nous permet d'étudier la structure atomique d'un échantillon. Le vecteur de diffusion peut ainsi être écrit de la façon suivante :

$$\bar{Q}_{el} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \cdot \bar{u} \quad (19)$$

où \bar{u} désigne un vecteur unitaire.

Diffusion inélastique : cette diffusion se déroule avec un échange d'énergie pendant l'interaction neutron-noyau, c'est-à-dire que $\hbar\omega \neq 0$ et le vecteur de diffusion \bar{Q} s'écrit comme une fonction de θ et ω . Le neutron peut donc gagner ou perdre de l'énergie suivant l'augmentation ou la diminution du module du vecteur d'onde final pour un angle de diffusion donné. Cet échange d'énergie nous permet de sonder la dynamique individuelle (mouvement de vibration, détermination des densités d'états vibrationnel) ou collective (phonons) des centres diffuseurs.

Diffusion quasi-élastique : Ce troisième type de diffusion est caractérisé par des échanges d'énergie très faibles (en pratique $\hbar\omega \leq 2meV$). Ce type d'étude permet de sonder des dynamiques moléculaires rapides, telles que les mouvements de rotation et de réorientation, et les espaces de confinement de ces mouvements.

Comme les atomes constituant la matière interagissent entre eux, la mesure de la diffusion sera un mélange des propriétés individuelles et collectives de ces atomes. On distingue alors deux natures de diffusion : diffusion cohérente et diffusion incohérente de neutrons.

III.1.2. Diffusion cohérente et incohérente

Etant donné que le neutron n'interagit qu'avec les noyaux des atomes, seule une faible portion du faisceau incident sera diffusée par ces centres diffuseurs (noyaux). Il serait donc plus raisonnable de considérer le neutron comme étant une onde plane qui interagit avec l'ensemble des noyaux constituant l'échantillon.

Or, sachant que les dimensions des noyaux sont faibles (quelques fm) devant celle de la longueur d'ondes d'un neutron thermalisé (quelques Å), l'onde plane sera diffusée comme une onde sphérique. C'est pour cette raison qu'on considère que la diffusion d'un neutron par un noyau est isotrope, c'est-à-dire équiprobable suivant toutes les directions ^[30]:

$$\psi_{diffusée} = -\frac{b}{r} e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (20)$$

où b est une grandeur homogène à une longueur et est appelée longueur de diffusion. Elle peut-être complexe. La partie imaginaire de b correspond à l'absorption du neutron par le noyau. Pour le type d'atomes utilisé dans ce travail de thèse, la partie imaginaire est

négligeable et on suppose que les neutrons sont diffusés et qu'il ne reste que la partie réelle de b .

Dans une expérience de diffusion de neutrons, des détecteurs sont placés après l'échantillon afin de compter le nombre de neutrons diffusés. Si on considère que l'axe du faisceau de neutrons incidents est l'axe z et qu'on travaille avec des coordonnées polaires, dans ce cas on définit la section efficace de diffusion différentielle par ^[28,30]:

$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E}$ = Probabilité qu'un neutron d'énergie E soit diffusé dans un angle solide $d\Omega$ avec une énergie entre E et $E+dE$.

En se basant sur la règle d'or de Fermi pour le passage du neutron d'un état $\langle k_i |$, avant la diffusion, à un état $|k_f\rangle$ après la diffusion ^[28,30], la section efficace différentielle peut être écrite sous la forme suivante:

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} = \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{1}{N} \frac{|\bar{k}_f|}{|\bar{k}_i|} \sum_i^N \sum_j^N \int_{-\infty}^{+\infty} \langle b_i b_j \rangle \langle e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}_i(0)} e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}_j(t)} \rangle e^{-i\alpha t} dt \quad (21)$$

avec N le nombre de noyaux dans le système.

De plus, la longueur de diffusion dépend de la masse atomique et de l'état de spin du système noyau-neutron ^[28,30]. En compte de la répartition aléatoire des isotopes et donc des spins, on obtient une répartition aléatoire des longueurs de diffusion. La moyenne sera donc scindée en deux termes relatifs à deux contributions caractéristiques de la diffusion :

- 1- Diffusion cohérente caractérisée par une longueur de diffusion cohérente qui est la moyenne sur tous les isotopes et tous les états de spin nucléaires possibles:

$$b_i^{coh} = \langle b_i \rangle \quad (22)$$

où b_i est la longueur de diffusion de l'atome i et $\langle \rangle$ représente la moyenne sur les i valeurs de b .

Dans ce type de diffusion, les ondes diffusées seront en phase à 2π près. Il se produit donc des interférences, réponse d'une cohérence au niveau de la diffusion. Cette cohérence nous permet par conséquent d'étudier des propriétés collectives liées à l'ensemble des noyaux formants l'échantillon irradié.

- 2- Diffusion incohérente caractérisée par une longueur de diffusion incohérente qui représente les fluctuations de la moyenne de la longueur de diffusion cohérente :

$$b_i^{inc} = \left[\langle b_i^2 \rangle - \langle b_i \rangle^2 \right]^{1/2} \quad (23)$$

Dans le cas d'une diffusion incohérente, il ne résulte pas d'interférence entre les ondes diffusées. Ce qu'on mesure par cette configuration sera les propriétés individuelles de chaque atome constituant l'échantillon.

La longueur de diffusion est une quantité empirique qui est mesurée pour chaque élément et chaque isotope [28]. La diffusion incohérente est dominante par exemple lorsqu'il s'agit d'une diffusion par des atomes d'hydrogène puisque $b_{inc}^{1H} = 25,217.10^{-15} m$ est plus grande que $b_{coh}^{1H} = -3,7423.10^{-15} m$. Tandis que pour le deutérium, c'est la diffusion cohérente qui domine puisque $b_{inc}^{2H} = 4,033.10^{-15} m$ est plus faible que $b_{coh}^{2H} = 6,674.10^{-15} m$.

Il est donc possible, selon le but de l'expérience et selon l'information recherchée, de jouer sur le poids de cohérence/incohérence de la diffusion en modifiant le rapport deutérium/hydrogène de la molécule.

En prenant en compte l'existence des deux contributions, l'équation (21) devient :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} = \left[\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} \right]_{coh} + \left[\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} \right]_{inc} \quad (24)$$

avec

$$\left[\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} \right]_{coh} = \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{1}{N} \frac{|\vec{k}_f|}{|\vec{k}_i|} b_{coh}^2 \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \int_{-\infty}^{+\infty} \langle e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_i(0)} e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j(t)} \rangle e^{-i\alpha t} dt \quad (25)$$

$$\left[\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} \right]_{inc} = \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{1}{N} \frac{|\vec{k}_f|}{|\vec{k}_i|} b_{inc}^2 \sum_i^N \int_{-\infty}^{+\infty} \langle e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_i(0)} e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_i(t)} \rangle e^{-i\alpha t} dt \quad (26)$$

L'objectif maintenant est de relier cette grandeur mesurable à une grandeur physique capable de sortir les informations et les caractéristiques structurales et dynamiques de l'échantillon en question. On introduit, dans ce but, la fonction intermédiaire de diffusion exprimée sous la forme suivante :

$$I_{coh}(Q, t) = \frac{1}{N} \sum_i^N \sum_j^N \langle e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_i(0)} e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j(t)} \rangle \quad (27)$$

$$I_{inc}(Q, t) = \frac{1}{N} \sum_i^N \langle e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_i(0)} e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_i(t)} \rangle \quad (28)$$

Dans ce cas les propriétés de l'échantillon sont détectées dans l'espace réciproque (espace du vecteur de diffusion Q et du temps t). Afin de les visualiser dans l'espace des énergies, c'est-à-dire de voir le comportement énergétique des centres diffuseurs, il suffit de faire la transformée de Fourier temporelle de l'équation précédente. On obtient alors la fonction de diffusion ou le facteur de structure dynamique $S(\vec{Q}, \omega)$:

$$S_{coh}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} I_{coh}(\vec{Q}, t) e^{-i\omega t} dt \quad (29)$$

$$S_{inc}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} I_{inc}(\vec{Q}, t) e^{-i\omega t} dt \quad (30)$$

Dans le but d'exprimer la section efficace différentielle en fonction du facteur de structure dynamique, nous allons expliciter l'expression de la section efficace σ cohérentes et incohérentes avec :

$$\sigma_{totale} = \sigma_{coh} + \sigma_{inc} \quad (31)$$

D'après les propriétés ondulatoires du neutron incident et du neutron diffusé, il est possible d'établir une relation entre la section efficace et la longueur de diffusion ^[30] :

$$\sigma_{coh} = 4\pi(b_{coh})^2 \quad (32)$$

$$\sigma_{inc} = 4\pi(b_{inc})^2 \quad (33)$$

La composition isotopique du système nous permettra de négliger une contribution par rapport à l'autre.

En conséquent, les équations (25) et (26) peuvent être exprimées en fonction du facteur de structure dynamique:

$$\left[\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} \right]_{coh} = \frac{1}{4\pi\hbar} \frac{1}{N} \frac{|\vec{k}_f|}{|\vec{k}_i|} \sigma_{coh} S_{coh}(\vec{Q}, \omega) \quad (34)$$

$$\left[\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} \right]_{inc} = \frac{1}{4\pi\hbar} \frac{1}{N} \frac{|\vec{k}_f|}{|\vec{k}_i|} \sigma_{inc} S_{inc}(\vec{Q}, \omega) \quad (35)$$

En conclusion, dans une expérience de diffusion de neutrons, on peut mesurer directement, suivant le spectromètre utilisé, le facteur de structure ou bien la fonction intermédiaire de diffusion.

Par ailleurs, la transformée de Fourier sur l'espace de la fonction intermédiaire de diffusion donne la fonction de corrélation $G(\vec{r}, t)$ suivante :

$$G(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} I(\vec{Q}, t) e^{-i\vec{Q}t} d\vec{Q} \quad (36)$$

et comme

$$I(Q, t) = I_{coh}(Q, t) + I_{inc}(Q, t) \quad (37)$$

on peut écrire

$$\begin{aligned} G(\vec{r}, t) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} I_{coh}(\vec{Q}, t) e^{-i\vec{Q}t} d\vec{Q} + \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} I_{inc}(\vec{Q}, t) e^{-i\vec{Q}t} d\vec{Q} \\ &= G_d(\vec{r}, t) + G_s(\vec{r}, t) \end{aligned} \quad (38)$$

Si on suppose qu'un atome i est à l'origine à $t=0$, la probabilité de trouver cet atome à une distance r à un temps t est donnée par $G_s(\vec{r}, t)$ appelée fonction d'auto-corrélation. D'autre part, la probabilité de trouver un autre atome à la position r à l'instant t est donnée par $G_d(\vec{r}, t)$, fonction de corrélation de paire.

Dans ce cadre, le formalisme de Van Hove permet de lier la fonction d'auto corrélation au facteur de diffusion dynamique :

$$S_{inc}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} G_s(\vec{r}, t) e^{-i(\omega t - \vec{Q} \cdot \vec{r})} d\vec{Q} \quad (39)$$

Les fonctions de corrélations nous permettrons donc d'étudier les corrélations entre les centres de masse des atomes ou molécules constituant l'échantillon, de déduire les distributions de densités et finalement décoder les informations qu'on peut avoir sur la structure et la dynamique de ces atomes. Si ces fonctions sont indépendantes de l'énergie et du temps, elles porteront des informations spatiales et structurales de l'échantillon. Dans le cas contraire, c'est l'information dynamique qui sera en question.

III.1.3. Structure et dynamique

Dans une expérience de neutrons, il est possible de réaliser des études structurales et dynamiques.

Durant une étude structurale on s'intéresse uniquement à la diffusion élastique. Par conséquent, la quantité qu'on cherche à mesurer est $S(\vec{Q}, \omega = 0)$. Pour des raisons pratiques, on réalise, en faisant une approximation quasi statique, des études structurales sur un spectromètre (e.g. spectromètre deux axes) qui mesure un facteur de structure statique:

$$S(\vec{Q}) = \int S(\vec{Q}, \omega) d\omega \quad (40)$$

Dans ce facteur de structure, la diffusion élastique domine sous forme de pics de Bragg dès qu'un ordre translationnel apparait.

Comme dans le cas de l'étude structurale, la diffusion inélastique (dynamique) des neutrons comporte une partie cohérente et une partie incohérente. Dans la diffusion inélastique cohérente, on mesure les mouvements collectifs des atomes de l'échantillon, par exemple les phonons. Par contre, la diffusion incohérente mesure les mouvements individuels de chaque atome. Le choix entre les deux natures de diffusion, en fonction du but de l'étude, peut être sélectif. Dans notre étude, on s'intéresse à l'étude de la dynamique individuelle des molécules de cristaux liquides. Pour cela, on mesure des fonctions d'auto corrélation en maximisant la diffusion incohérente par rapport à la diffusion cohérente. On va donc marquer la molécule par des isotopes dont la longueur de diffusion incohérente est supérieure comme l'hydrogène, dans notre cas.

Dans certains cas très simples, il est possible de modéliser les fonctions d'auto corrélation dynamiques en supposant l'existence de certains types de mouvement de relaxation à des échelles de temps variées. Parmi les plus simples, on peut citer :

- **Diffusion** : Ces mouvements sont caractérisés par des modes relatifs à des échelles de temps entre $10^{-9} s$ et $10^{-10} s$. Ils représentent la diffusion d'une molécule dans l'échantillon. Ces mouvements suivent la loi de diffusion de Fick. L'expression du mouvement s'écrit alors de la façon suivante :

$$\frac{\partial G_s(\vec{r}, t)}{\partial t} = D_t \nabla^2 G_s(\vec{r}, t) \quad (41)$$

avec D_t coefficient de diffusion translationnelle. Sachant que $G_s(\vec{r}, 0) = \delta(r)$ et $G_s(\vec{r}, \infty) = 0$, la solution de cette équation différentielle est par la suite :

$$G_s(\vec{r}, t) = \frac{1}{(4\pi D_t T)^{3/2}} e^{-\frac{r^2}{4D_t t}} \quad (42)$$

La fonction intermédiaire de diffusion dans l'espace réciproque est calculée en faisant la transformée de Fourier spatiale de (42):

$$I_{inc}(\vec{Q}, t) = e^{-D_t Q^2 t} \quad (43)$$

Par transformée de Fourier temporelle de, (43) on retrouve le facteur de structure dynamique de diffusion :

$$S_{inc}^D(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{D_t Q^2}{\omega^2 + (D_t Q^2)^2} \quad (44)$$

Cette équation Lorentzienne contient toutes les informations nécessaires pour comprendre les mouvements de diffusion translationnelle : l'intensité et la demi-largeur à mi-hauteur de la Lorentzienne en fonction du vecteur de diffusion Q .

- **Vibration** : Il s'agit des mouvements caractérisés par des échelles de temps entre $10^{-14} s$ et $10^{-15} s$. Le facteur de structure dynamique spécifique à ces mouvements s'écrit de la façon suivante [28]:

$$S_{inc}^{vib}(\vec{Q}, \omega) = e^{-\frac{\langle u^2 \rangle Q^2}{3}} (\delta(\omega) + S_{inc}^{mol}(\vec{Q}, \omega)) \quad (45)$$

avec

$$\langle u^2 \rangle = \langle u_{mol}^2 \rangle \quad (46)$$

$S_{inc}^{mol}(\vec{Q}, \omega)$ est le facteur de structure correspondant aux vibrations moléculaires individuelles. $\langle u^2 \rangle$ est le déplacement carré moyen des molécules autour de leurs centres de masses. Le terme exponentiel est connu sous le nom de facteur de Debye-Waller. Dans l'hypothèse des mouvements de vibration harmonique, les déplacements carrés moyens $\langle u^2 \rangle$ sont proportionnels à la température.

- **Rotation :** Dans ce type de mouvement, les temps de relaxation sondés sont de l'ordre de 10^{-11} s et 10^{-12} s. Dans des mouvements de rotation ou de réorientation, les molécules relaxent vers leurs états d'équilibres qui sont corrélés de leurs états initiaux. Ce qui nous mène à dire que :

$$G_s(\vec{r}, 0) = \delta(\vec{r}) \quad (47)$$

$$G_s(\vec{r}, \infty) = \text{constante} \quad (48)$$

La transformée de Fourier inverse sur l'espace de (47) et (48) donne lieu à la fonction intermédiaire de diffusion $I_{inc}(\vec{Q}, t)$. Elle s'écrit en une somme d'une fonction indépendante du temps $I_{inc}(\vec{Q}, \infty)$ et d'une autre fonction dépendante du temps ^[28,32]. La transformée de Fourier temporelle de cette fonction intermédiaire donne le facteur de structure dynamique lié aux mouvements de rotation :

$$S_{inc}(\vec{Q}, \omega) = I_{inc}(\vec{Q}, t = \infty) \cdot \delta(\omega) + S_{inc}^{quasi}(\vec{Q}, \omega) \quad (49)$$

La partie dépendante du temps correspond à un pic quasi élastique avec une certaine largeur. Cette largeur nous renseigne sur le temps caractéristique du mouvement de relaxation. En revanche, la partie indépendante du temps, le coefficient de la fonction de Dirac, représente une diffusion élastique moyennée sur tous les noyaux diffuseurs. Cette contribution élastique vient du fait que les mouvements de relaxation des différents centres diffuseurs sont confinés dans un petit espace ayant une géométrie donnée. C'est-à-dire si on attend un temps $t = \infty$, le noyau va retrouver sa position initiale. C'est cet espace de confinement qui contribue élastiquement au facteur de structure mesuré. Ce facteur de forme de l'espace de confinement est mieux connu sous le nom EISF (Elastic Incoherent Structure Factor) :

$$EISF(A) = A(Q) = \frac{I^{el}(Q)}{I^{el}(Q) + I^{quasi}(Q)} \quad (50)$$

$I^{el}(Q)$ étant l'intensité intégrée du pic élastique et $I^{quasi}(Q)$ l'intensité intégrée du pic quasi élastique. La dépendance en Q de l'EISF contient l'information sur la géométrie de l'espace de confinement.

Durant une expérience de diffusion inélastique incohérente de neutrons, on sonde tous les types de mouvement présents dans l'échantillon. En se basant sur l'approximation de découplage entre les différents mouvements ^[28], la fonction intermédiaire de diffusion peut être écrite comme le produit des différentes fonctions intermédiaires de diffusion relatives aux différents aux mouvements de diffusion, de relaxation et de vibration:

$$I_{inc}(\vec{Q}, t) = I_{inc}^D(\vec{Q}, t) \cdot I_{inc}^{vib}(\vec{Q}, t) \cdot I_{inc}^{rot}(\vec{Q}, t) \quad (51)$$

et d'après le théorème de convolution pour la transformée de Fourier, le facteur de structure total s'écrit alors comme le produit de convolution des facteurs de structures dynamiques spécifiques à chaque type de mouvement :

$$S_{inc}(\vec{Q}, \omega) = S_{inc}^D(\vec{Q}, \omega) \otimes S_{inc}^{vib}(\vec{Q}, \omega) \otimes S_{inc}^{rot}(\vec{Q}, \omega) \quad (52)$$

Dans notre étude on s'intéresse à la diffusion incohérente dans la zone quasi-élastique. D'après les équations (44), (45) et (49), l'équation générale du facteur de structure dynamique se réduit alors à ^[28] :

$$S_{inc}(\vec{Q}, \omega) = e^{-\frac{\langle u^2 \rangle Q^2}{3}} \left[A(\vec{Q}) \cdot \delta(\omega) + (1 - A(\vec{Q})) S_{inc}^{quasi}(\vec{Q}, \omega) \right] \quad (53)$$

III.1.4. Spectromètres

L'étude structurale a été réalisée sur un diffractomètre à haute résolution alors que pour l'étude dynamique nous avons couplé plusieurs spectromètres sur la diffusion inélastique et quasi élastique afin de couvrir la gamme la plus large possible de temps de relaxation.

III.1.4.1. Diffraction de neutrons : diffractomètre G6.1

C'est un spectromètre à deux axes. Il est installé sur un guide de neutrons froids au Laboratoire Léon Brillouin au CEA Saclay. Il sert à étudier les structures magnétiques, les périodicités à longues portées et les transitions de phases structurales et magnétiques. Il est possible de travailler à pression ambiante ou à haute pression.

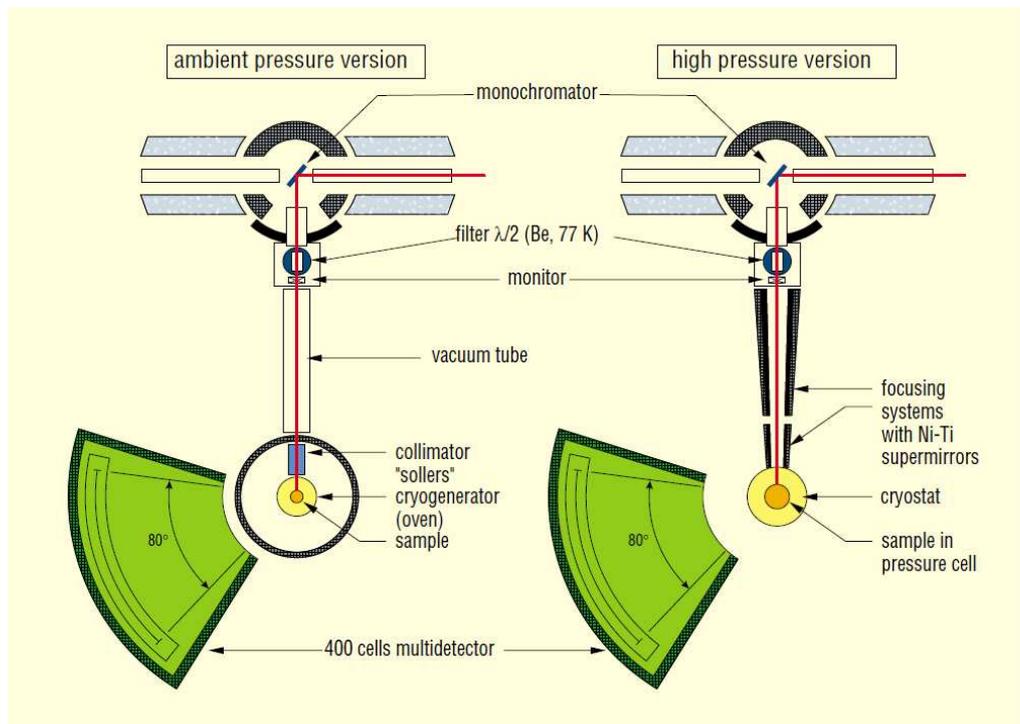


Figure 18 : Diffractomètre G6.1 LLB.

En principe, le faisceau polychromatique de neutrons arrive dans un guide sur un monochromateur de graphite (premier axe). A l'aide de ce dernier, on est capable de filtrer une valeur de la longueur d'onde entre $4 < \lambda < 6 \text{ \AA}$. Une fois monochromatisé, le faisceau de neutrons arrive sur l'échantillon (second axe). Une partie des neutrons sera diffusée après interaction avec les noyaux constituant l'échantillon. Un multi détecteur (type banane) composé de 400 cellules de BF_3 , distribuées sur 80° , détecte les neutrons diffusés dans un angle de diffusion $0 < 2\theta < 147^\circ$.

En d'autres termes, ce diffractomètre couvre une gamme de vecteur de diffusion Q entre 0.15 \AA^{-1} et 2.5 \AA^{-1} d'après l'équation (19). La résolution en Q de cet instrument se limite à quelques centièmes d' \AA^{-1} .

La grandeur mesurée est donc le facteur de structure statique équation (40). Il est caractérisé par une série de pics de Bragg et par un bruit de fond peu modulé, respectivement relatifs à la diffusion cohérente et incohérente.

III.1.4.2. Diffusion inélastique des neutrons : Dynamique moléculaire

Comme on a vu dans la partie introduction sur la diffusion neutronique inélastique, il est possible d'utiliser les neutrons comme une sonde de la dynamique moléculaire. Cette étude revient à mesurer l'énergie échangée entre les neutrons et les noyaux du système étudié. Suivant le type de mouvement et son temps caractéristique, plusieurs spectromètres sont

inventés afin de couvrir de façon complémentaire toute la gamme de temps relatif à ces mouvements tout en se limitant par les propriétés des neutrons utilisés (énergie initiale, longueur d'onde). Parmi ces spectromètres, nous avons choisi de travailler sur Mibémol (spectromètre à base de temps de vol), IN11 (basé sur la mesure de l'écho de spin).

III.1.4.2.1. Diffusion quasi élastique de neutrons : Spectromètre TOF à Temps de vol

Ce spectromètre est installé sur le guide de neutrons froid G6 au LLB au CEA Saclay. Il est utilisé pour sonder des dynamiques moléculaires de l'ordre de 10^{-13} à 10^{-10} secondes. Cette étude peut être réalisée en déterminant l'énergie d'échange neutrons/noyaux à partir de la mesure de l'énergie des neutrons incidents et des neutrons diffusés.

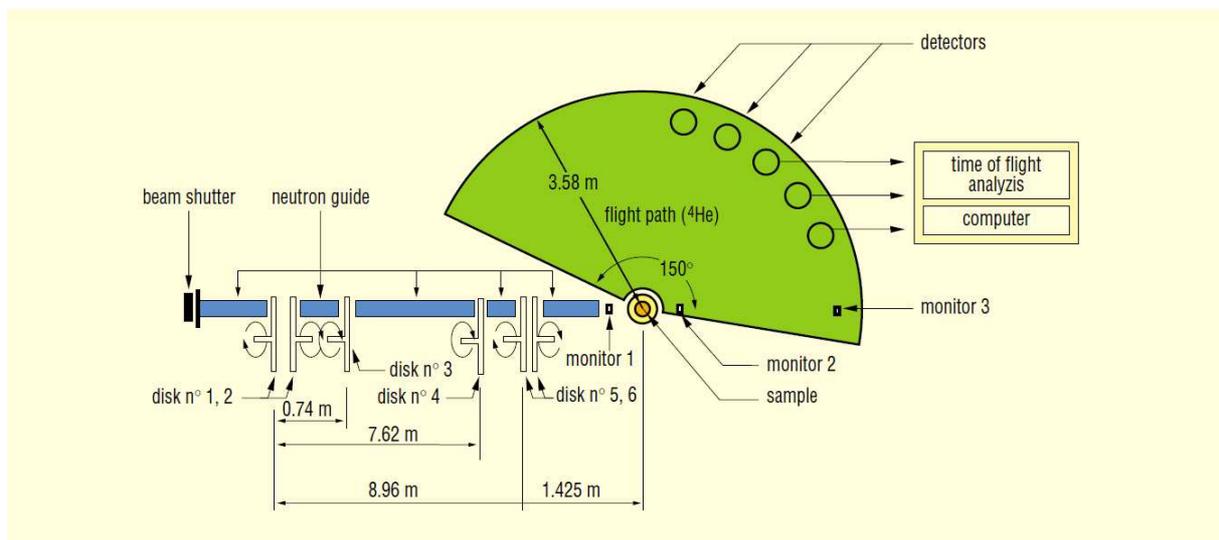


Figure 19 : Spectromètre G6.2 à base de temps de vol : Mibemol au LLB Saclay.

Pour mesurer l'énergie initiale, un spectromètre primaire est installé avant l'échantillon. Il est constitué d'un système de six « choppers » sous un vide primaire couvrant une distance de 10,5m. Le chopper est un disque en aluminium présentant une ou plusieurs fentes et couvert d'un matériau absorbeur de neutrons. Ces choppers sont installés sur l'axe des neutrons de la façon suivante :

- Les choppers 1 et 2 servent à hacher le faisceau continu de neutrons. Ils tournent en sens inverse afin d'assurer la symétrie des bouffées de neutrons créés et maintenir une bonne résolution à des vitesses de rotations plus faibles.
- Les choppers 5 et 6 tournent en sens inverse l'un par rapport à l'autre à une vitesse de rotation similaire à celle des deux premiers choppers. Indiquant la fin du spectromètre

primaire, ces choppers sont déphasés par rapport à la rotation des choppers 1 et 2. C'est grâce à ce déphasage que la bouffée de neutrons, créée au début, se monochromatise. Seuls les neutrons ayant l'énergie nécessaire, pour parcourir la distance séparant les deux couples de choppers de façon synchrone avec le déphasage peuvent traverser les fentes et former une bouffée monochromatique.

- Le chopper 3 filtre les harmoniques.
- Le chopper 4 empêche le recouvrement des neutrons rapides d'une bouffée avec les neutrons lents de la bouffée précédente.

Suivant leur limite de vitesse de rotation, ces choppers sont capables de sélectionner une longueur d'onde entre 2 Å et 12Å du faisceau polychromatique de neutrons.

A part sa fonction de monochromateur, le spectromètre primaire joue un rôle très important dans la technique de diffusion de temps de vol. Cette technique de pulser le faisceau de neutrons permet d'initialiser un temps de référence t_0 utilisé par le spectromètre pour calculer l'énergie des neutrons diffusés. En effet, le spectromètre calcule, en se référant au temps initial t_0 , le temps mis par les neutrons pour parcourir la distance de l'échantillon jusqu'aux détecteurs (spectromètre secondaire), d'où la nomenclature de la technique de diffusion TOF ou Time of Flight.

Le spectromètre secondaire, représentant l'ensemble des détecteurs, est donc constitué de 432 cellules de ^3He couvrant un angle de diffusion $12^\circ < 2\theta < 147^\circ$. Ces détecteurs sont fixés à 3,58m de l'échantillon. Cette distance est une chambre remplie d'hélium afin de minimiser l'interaction neutron diffusé/air.

Les neutrons diffusés sont donc détectés sur la base de temps. Or nous sommes intéressés par la répartition en énergie des neutrons diffusés. Le passage du temps en énergie se fait suivant la relation :

$$E = \frac{1}{2} m_n v^2 = \frac{1}{2} m_n \left(\frac{L}{t}\right)^2 = \frac{\pi \hbar^2}{\lambda_f^2 m_n} - \frac{\pi \hbar^2}{\lambda_i^2 m_n} \quad (54)$$

où v , m_n sont la vitesse et la masse du neutron diffusé respectivement. L est la distance échantillon-détecteurs et t est le temps de vol des neutrons diffusés.

Dans ce spectromètre à géométrie directe (l'énergie initiale des neutrons est fixe) les mesures sont faites à un angle de diffusion 2θ constant. Il s'en suit que le vecteur de diffusion \vec{Q} varie en fonction de l'énergie des neutrons diffusés ω , d'après les équations (conservation énergie et moment), suivant la relation suivante ^[31]:

$$\frac{\hbar^2 Q^2}{2m_n} = 2E_i - \hbar\omega - 2\cos(2\theta)[E_i(E_i - \hbar\omega)]^{1/2} \quad (55)$$

$\hbar\omega$ est l'énergie de transfert. E_i est l'énergie initiale des neutrons incidents.

Il s'en suit que chaque détecteur représente une parabole dans l'espace réciproque (\vec{Q}, ω) . Ceci veut dire que le facteur de structure dynamique $S(Q, \omega)$, sur la gamme $0,6 < E < 20 \text{ meV}$ (limite du spectromètre Mibémol), est construit à partir des signaux mesurés par l'ensemble des détecteurs formant le spectromètre secondaire.

Le résultat est donc un spectre en énergie, visualisé en temps réel. Il peut être scindé en trois parties principales :

- Une première partie correspond à de grands échanges d'énergie ($\lambda_f < \lambda_i$) relatifs aux densités d'états vibrationnels (dans le cas où ($\lambda_f > \lambda_i$) les densités d'états ne sont pas visibles dans la mesure où le neutron n'a pas suffisamment d'énergie à donner au système).

- Une deuxième partie sans échange d'énergie correspond à de la diffusion élastique ($\lambda_f = \lambda_i$). Elle est représentée par une gaussienne en énergie centrée à zéro (initialement pic de Dirac mais limité par la résolution gaussienne de l'appareil, c'est-à-dire la plus petite valeur d'énergie que l'instrument est capable de mesurer). Cette partie du signal mène aux écarts quadratiques moyens des mouvements de vibration des atomes.

- Finalement, une troisième partie qui correspond à des échanges faibles en énergie ($\lambda_f \approx \lambda_i$). Ce dernier cas est la partie quasi élastique du signal détecté. Ce signal quasi élastique se présente sous la forme d'une fonction centrée à zéro (pic élastique). L'étude des paramètres de cette fonction, à savoir, l'intensité et la demi-largeur à mi-hauteur (HWHM), donne des informations sur la nature, le temps caractéristique et la géométrie du mouvement.

La résolution en énergie dépend de deux phénomènes, D'une part, le temps d'ouverture des fentes devant le faisceau de neutrons induit une incertitude Δt sur le calcul du temps de départ t_0 . D'autre part une autre incertitude sur la vitesse des neutrons, $\Delta\lambda$, se manifeste comme une incertitude sur la mesure du temps d'arrivée ^[32].

Il est possible d'améliorer la résolution en réduisant le temps d'ouverture des fentes devant le faisceau continue et/ou en augmentant le temps de vol des neutrons. En d'autre terme, il faut sélectionner de grandes valeurs de longueur d'onde et augmenter la vitesse de rotation des choppers (d'où l'intérêt d'avoir des choppers tournant en sens inverse). Dans les deux cas on perd en intensité du flux de neutrons sur l'échantillon.

Comme dans toute technique de mesure, la solution est un compromis entre la résolution et l'intensité en flux. Le choix de la longueur d'onde, et par suite de la résolution, dépend de la gamme de vecteur de diffusion visée, du temps caractéristique de la dynamique du système en étude. Plusieurs configurations de résolutions sont donc réalisables sur Mibémol ^[32]. On peut conclure que la résolution de Mibémol $\Delta E/E$ varie donc entre 1% et 8%.

III.1.4.2.2. Diffusion inélastique de neutrons : Spectromètre à Spin Echo

Introduite en 1972 par Mezei ^[33] le Spin écho est une technique qui sonde la dynamique moléculaire par diffusion inélastique de neutrons. Afin de comprendre ce que cette technique apporte de plus que le temps de vol, on va expliquer brièvement le principe de fonctionnement de cet instrument.

La NSE mesure les faibles échanges énergétiques neutron-noyau en détectant le changement d'orientation du spin neutronique après diffusion. Afin de mieux comprendre le principe, on va accompagner les neutrons dans leur parcours dans le spectromètre.

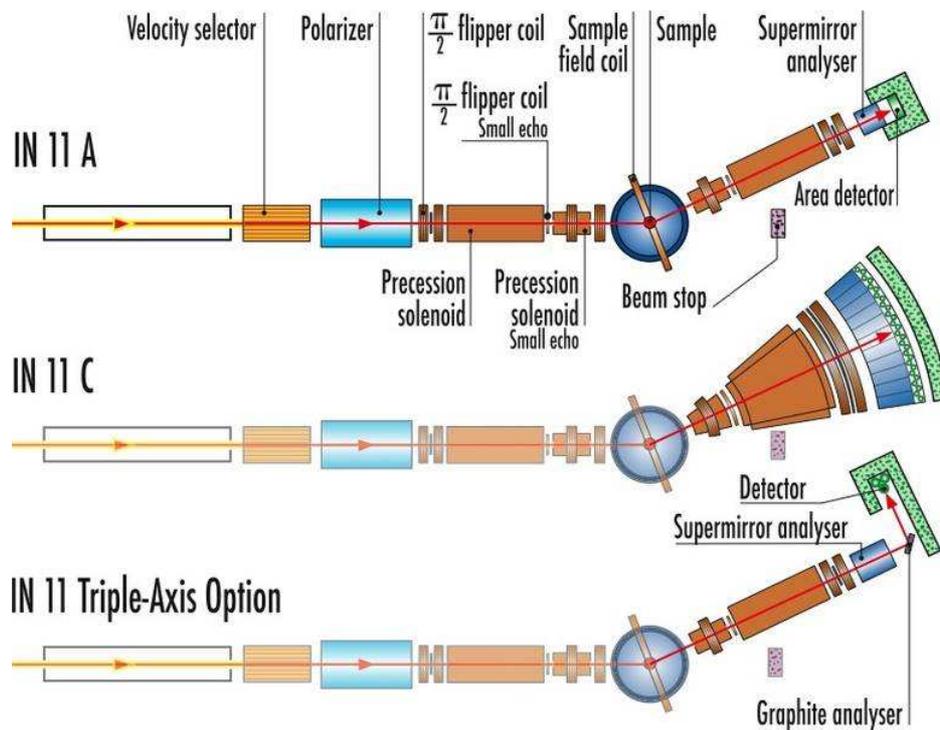


Figure 20 : Spectromètre de spin écho IN11 à l'Institut Laue Langevin Grenoble. Il est constitué d'un monochromateur, polariseur, de deux bras identiques faisant un angle 2θ entre eux et dans lesquels un champ magnétique statique est appliqué suivant l'axe des bras tel que $\vec{B}_2 = -\vec{B}_1$. Un analyseur à la fin pour détecter le déphasage de polarisation des spins des neutrons diffusés. Finalement un seul détecteur qui va compter les neutrons (un banc de détecteurs pour IN11C, voir paragraphe suivant).

A l'arrivée au spectromètre, un monochromateur (graphite ou mica) sélectionne les neutrons ayant une longueur d'onde λ avec une distribution ^[31] $\delta\lambda/\lambda \cong 18\%$. Le faisceau monochromatique tombe ensuite sur un élément ferromagnétique qui joue le rôle d'un polariseur. Sous l'effet d'un champ magnétique horizontal suivant l'axe z, le spin du neutron ne prend que deux valeurs possible, projection Up ou Down suivant z.

Une fois polarisés, les neutrons entrent suivant l'axe z dans un *premier bras* situé juste avant l'échantillon.

Faisons le raisonnement sur un seul neutron incident. A l'entrée du bras, un *flipper* tourne le spin du neutron de $\pi/2$, de façon à ce que le spin soit suivant l'axe x.

Dans le premier bras, le neutron polarisé est soumis à un champ magnétique \vec{B}_1 suivant l'axe z perpendiculaire aux spins des neutrons. Cette configuration induit une précession du spin autour du champ magnétique \vec{B}_1 (précession de Larmor) à une vitesse ω_1 tel que :

$$\omega_1 = \gamma B_1 \tag{56}$$

avec γ le rapport gyromagnétique du neutron.

Si N_1^λ est le nombre de précession du spin dans le premier bras, on peut écrire N_1^λ en fonction de la longueur d'onde du neutron d'après la relation de de Broglie :

$$N_1^\lambda = \frac{\omega_1 t}{2\pi} = \frac{|\gamma|}{2\pi v} \int B_1 dl_1 = \frac{|\gamma| \lambda m_n}{2\pi \hbar} \int B_1 dl_1 \tag{57}$$

où v est la vitesse du neutron et t le temps de parcours du neutron dans le premier solénoïde.

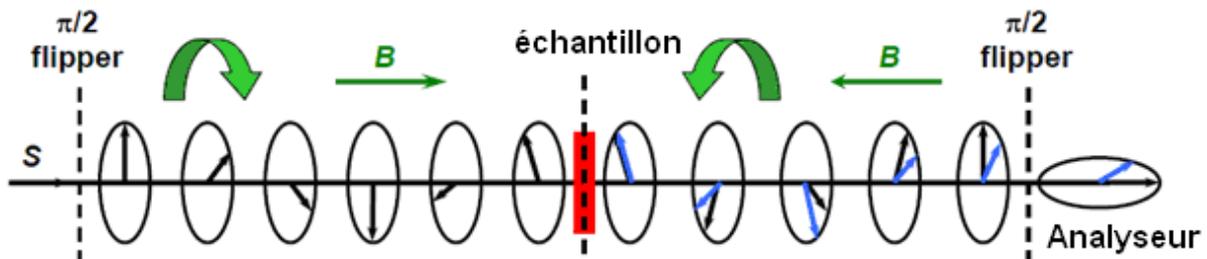


Figure 21 : Représentation schématique de l'évolution du spin neutronique dans les bras d'un spectromètre d'écho de spin.

A la sortie du solénoïde, le neutron rencontre un autre flipper π qui tourne le plan de précession de 180° . Ensuite le neutron interagit avec l'échantillon dans une région dépourvu de champ magnétique extérieur avant d'être diffusé dans un angle de diffusion 2θ avec une longueur d'onde $\lambda \pm \delta\lambda$.

Après diffusion, le neutron entre dans un *second bras*, de même longueur que le premier bras ($l_1=l_2$) et faisant un angle 2θ avec celui-ci. Construit de façon identique au premier, le solénoïde secondaire est caractérisé par un champ magnétique $\vec{B}_2 = -\vec{B}_1$. De ce fait, le spin du neutron diffusé précèssera autour du champ magnétique \vec{B}_2 en complétant un nombre

$$N_2^{\lambda+\delta\lambda} = \frac{|\gamma|(\lambda + \delta\lambda)m_n}{2\pi\hbar} \int B_2 dl_2 \quad (58)$$

dans le deuxième solénoïde mais dans le sens inverse que N_1^λ . A la sortie du second bras, le spin du neutron sera déphasé d'un angle ϕ par rapport à la direction du spin incident tel que :

$$\phi = \frac{N_2^{\lambda+\delta\lambda} + N_1^\lambda}{2\pi} = \frac{|\gamma|m_n}{h} \delta\lambda \int B dl \quad (59)$$

On remarque que le déphasage est indépendant de la longueur d'onde du neutron incident.

A l'aide d'un analyseur installé suivant la direction du spin incident (l'axe x), c'est seulement la composante $\cos(\phi)$ sur l'axe des x des spins diffusés qui est transmise et qui arrive aux détecteurs.

Si on considère que l'échantillon diffuse de façon élastique et que les intégrales des champs magnétiques sont bien égales, on aura $\phi = 0$ puisque $\delta\lambda = 0$ (pas d'échange énergétique). Donc dans ce cas le neutron retrouve son spin initial avant son entrée dans le premier bras d'où la nomenclature du Spin Echo. La polarisation mesurée dans ce cas est donc $P = \cos(\phi) = 1$. En revanche, dans le cas d'une diffusion inélastique, la polarisation mesurée sera inférieure à 1 ($P < 1$). On peut donc bien interpréter la polarisation mesurée comme étant la probabilité qu'un neutron soit diffusé suivant un vecteur de diffusion \vec{Q} , donné par l'angle entre les deux bras, et ayant une énergie $\lambda + \delta\lambda$.

Maintenant en supposant qu'on a un faisceau de neutrons incident avec une distribution en longueur d'onde $I(\lambda)$, la polarisation mesurée est la moyenne sur tous les spins des neutrons diffusés ^[34] :

$$\langle P \rangle = \int_0^{+\infty} I(\lambda) \int_{-\lambda}^{+\infty} p(\lambda, \delta\lambda) \cos(\omega\tau_{NSE}) d\lambda \quad (60)$$

avec

$$\tau_{NSE} = \frac{m_n^2 \gamma \int B dz}{2\pi \hbar^2} \lambda^3 \quad (61)$$

défini comme le temps de Fourier et $p(\lambda, \delta\lambda)$ la probabilité qu'un neutron incident avec une longueur d'onde λ soit diffusé dans la direction 2θ avec un échange d'énergie $\delta\lambda$. Cette équation est obtenue dans le cas d'un spectromètre parfait.

Or d'après la définition du facteur de structure dynamique et dans le cas d'une diffusion quasi élastique ($\delta\lambda/\lambda \ll 1$), l'expression (60) peut être écrite de la façon suivante :

$$\langle P \rangle = \int_0^{+\infty} I(\lambda) \int_{-\lambda}^{+\infty} S(\vec{Q}, \omega) \cos(\omega \tau_{NSE}) d\omega \approx I(\vec{Q}, t) \quad (62)$$

La technique de spin écho permet donc une mesure directe de la fonction intermédiaire de diffusion sur des fenêtres de temps allant de quelques picosecondes jusqu'à la nanoseconde.

Il est bien évident maintenant que la quantité mesurée qui est représentée par l'écho de spin est indépendante de la longueur d'onde du neutron incident (équation (59)). Un des grands avantages de cette technique est donc le découplage entre la résolution en énergie et l'intensité du flux incident comme on a vu dans la technique de temps de vol. Cette indépendance nous laisse l'opportunité d'avoir un meilleur flux incident en autorisant une certaine distribution en longueur d'onde incidente. La limite en résolution est limitée, dans cette technique, par les réglages des champs magnétiques des solénoïdes, des polariseurs et des flippers.

D'un autre côté, le temps de Fourier est directement proportionnel au cube de la longueur d'onde incidente, ce qui veut dire que la résolution en énergie augmente rapidement avec la longueur d'onde.

En conclusion, par cette technique on est capable de mesurer, pour un vecteur de diffusion \vec{Q} donné, dont la résolution est limitée par la définition de l'angle entre les deux bras du spectromètre, la fonction intermédiaire de diffusion.

Comme toute expérience de diffusion de neutrons, la diffusion cohérente et incohérente coexistent. La diffusion cohérente et incohérente isotrope se déroule sans changement du spin du neutron, tandis qu'une diffusion spin-incohérent se déroule avec inversement du spin neutronique. On obtient donc la relation suivante :

$$\langle P \rangle = I_{coh}(\vec{Q}, t) - \frac{1}{3} I_{incoh}(\vec{Q}, t) \quad (63)$$

où $I_{coh}(\vec{Q}, t)$ et $I_{incoh}(\vec{Q}, t)$ sont les fonctions intermédiaires de diffusion cohérente et incohérente respectivement.

Il est donc possible, par cette technique, de séparer la partie cohérente de la partie spin-incohérent en jouant sur les positions parallèle et antiparallèle respectivement du polariseur et de l'analyseur. ^[31,34]

III.1.4.2.3. Spectromètre à Spin écho : IN11-IN11C

Dans cette étude, nous avons utilisé le spectromètre à spin écho IN11 installé sur le guide H14 dans la configuration IN11C (paragraphe suivant) de l'institut Laue-Langevin, Grenoble, France. Avec un monochromateur, il est possible de choisir une longueur d'onde λ telle que $4 \text{ \AA} < \lambda < 9 \text{ \AA}$. Pour une longueur d'onde de 4 \AA , cet instrument couvre la gamme de vecteur de diffusion \vec{Q} entre $3.10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ et $2,7 \text{ \AA}^{-1}$ et une résolution en énergie entre 4.10^{-7} eV et 4.10^{-4} eV . Pour une longueur d'onde de 8 \AA , cet instrument couvre la gamme de vecteur de diffusion Q entre $1,5.10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ et $1,35 \text{ \AA}^{-1}$ et une résolution en énergie entre 8.10^{-9} V et 8.10^{-5} eV . L'angle de diffusion 2θ s'étale donc de $1,5^\circ$ à 120° ^[28].

Un autre bras secondaire est installé sur le spectromètre IN11. Il est formé d'un solénoïde en forme d'un secteur permettant l'utilisation d'un arc de multi détecteur et donc de couvrir une grande gamme de vecteur de diffusion Q pour une seule mesure (Figure 22).

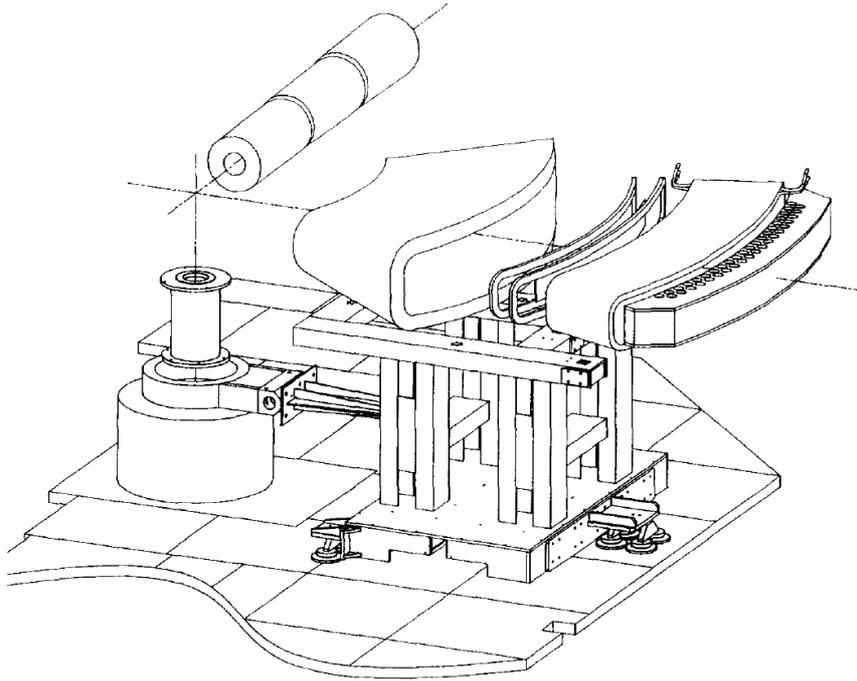


Figure 22 : Schéma de l'extension IN11C du spectromètre IN11. Un aimant sous forme d'un secteur de 60° d'ouverture est installé à la place du second bras (seulement la moitié de cette ouverture comporte un champ magnétique homogène). Ensuite un autre aimant en secteur jouant le rôle de l'analyseur. Finalement, un ensemble de 41 détecteurs, de 8cm de hauteur, répartis de la façon suivante : un détecteur chaque $0,75^\circ$.

IN11C apporte plusieurs avantages aux mesures de spin écho. Ce nouveau spectromètre couvre un angle solide 30 fois plus grand que celui d'IN11. Dans un seul détecteur, le fait d'avoir une distribution finie en longueur d'onde du faisceau incident, une certaine distribution de ϕ peut être induite par l'inhomogénéité des champs magnétiques dans les bras du spectromètre. Cela est dû au fait que les neutrons, ayant différentes longueurs d'ondes, vont explorer des zones où le champ magnétique n'est pas homogène. Par conséquent, même pour un diffuseur élastique, il y aura une distribution au niveau du déphasage et la polarisation mesurée sera donc plus faible (sachant que $\langle P \rangle = \langle \cos \phi \rangle$). On est donc obligé de rester à des valeurs faibles de $\langle P \rangle$. Ce problème n'est pas aussi contraignant lorsqu'on utilise plusieurs détecteurs (IN11C). On est donc capable de mesurer des déphasages plus grands et d'étudier la dépendance en Q des temps de relaxation τ_{NSE} , contenant des informations sur la dynamique moléculaire.

Un autre avantage technique est lié au fait que ce spectromètre est installé sur le même spectromètre IN11 sans la suppression du spectromètre à un seul détecteur. IN11C utilise donc le même solénoïde primaire et le même système de polarisation et de monochromatisation.

L'inconvénient dans cette géométrie réside au niveau de l'inhomogénéité du champ à l'intérieur de l'aimant secteur (3 fois et 5 fois plus faible que celle d'un solénoïde à détecteur

unique dans les directions verticale et horizontale respectivement). Des corrections sont donc nécessaires avec l'installation des bobines appropriées [35].

III.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage mesure la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et une référence inerte thermiquement dans la gamme de température utilisée. Ces mesures permettent de détecter les températures et les enthalpies de fusion, de cristallisation ou la température de transition vitreuse de l'échantillon.

III.2.1. Principe de la DSC

Le principe de cette technique se base sur le fait de maintenir l'échantillon et la référence, déposés dans deux récipients indépendants, dans un état d'équilibre thermique, c'est-à-dire à la même température $T = T_0 + vt$ durant un balayage, avec une vitesse de balayage v .

Chacun de ces deux récipients contient un thermocouple relié à système de control. Si une différence de température se produit, durant un balayage, entre celle de l'échantillon et celle de la référence suite à une transition de phase, le système de control détecte et la convertit en flux de chaleur. La DSC ajuste donc la puissance apportée à la référence en la diminuant ou en l'augmentant par effet Joule dans le cas d'une transition endothermique ou exothermique respectivement.

L'appareil enregistre alors le flux de chaleur dH/dt . Il est proportionnel à la différence de chaleur fournie qui n'est autre que la chaleur absorbée par l'échantillon. Une proportionnalité entre le flux de chaleur dans l'échantillon et sa capacité calorifique à pression constante peut être déduite dans le cas d'une trempe linéaire en température. On obtient alors :

$$\frac{dH}{dt} = mC_p \frac{dT}{dt} \quad (64)$$

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

III.2.2. Dispositif expérimental

L'appareil utilisé est une DSC7 de Perkin-Elmer installé à l'institut de physique de Rennes. Un réservoir d'azote liquide permet de refroidir l'échantillon vers des basses températures (100K) et de l'hélium liquide utilisé comme gaz vecteur d'échange. La calibration de l'appareil se fait à partir des transitions liquide-cristal plastique et cristal plastique-cristal du

cyclohexane à $T=186\text{K}$, $\Delta H = 79,58\text{J.g}^{-1}$, la transition solide-liquide à $T=279\text{K}$ pour les basses températures et la transition solide-liquide de l'indium pour les hautes températures.

L'optimisation du signal se base sur l'optimisation des deux paramètres qui figurent dans l'équation (64): la masse et la vitesse de balayage.

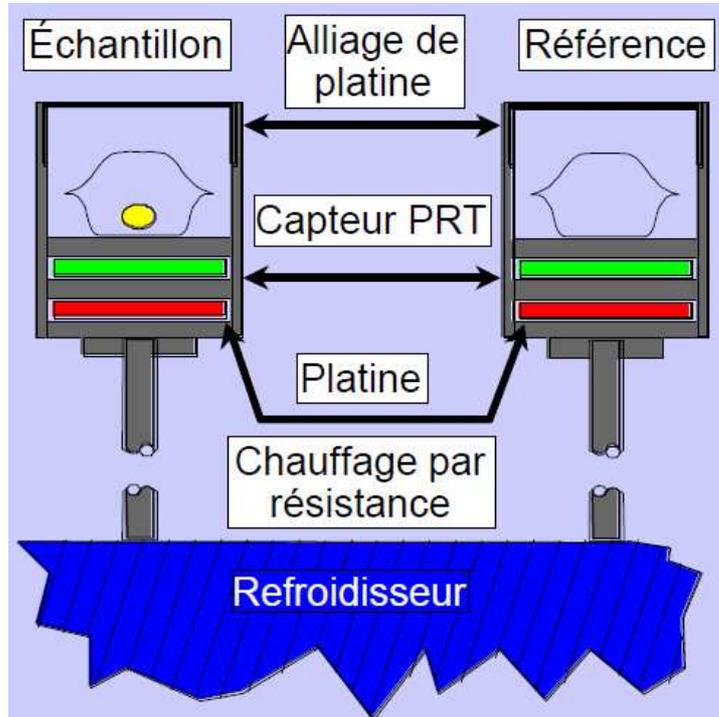


Figure 23 : Schéma du principe d'analyse thermique de la DSC.

En augmentant la masse de l'échantillon, le signal mesuré sera plus important. Or pour un échantillon volumineux, des gradients thermiques peuvent apparaître sachant que la thermalisation de l'échantillon ne suivra pas la vitesse de balayage. D'autre part, en augmentant la vitesse de balayage, le signal augmente au détriment de la précision dans la détermination de la température de transition.

III.3. Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie spectroscopique est une technique de caractérisation optique basée sur la mesure du changement de polarisation d'un faisceau de lumière après sa réflexion sur la surface d'un échantillon. Sur tout un large spectre en longueur d'onde allant de l'UV jusqu'à l'infrarouge, cette technique permet de caractériser des structures complexes tels que les hétérostructures multicouches en déterminant leurs épaisseurs, leurs indices de réfraction et le caractère anisotrope de la structure.

III.3.1. Principe

Quand un faisceau de lumière polarisé rectilignement est réfléchi par une surface plane après une incidence oblique, la polarisation devient elliptique. La forme et l'orientation de l'ellipse dépendent de l'angle d'incidence, de la polarisation incidente, de la longueur d'onde utilisée et des propriétés de réflexion de la surface.

Si on associe à cette onde incidente un champ électrique \vec{E} , on peut l'écrire sous la forme suivante :

$$\vec{E}^i = \vec{E}_p^i + \vec{E}_s^i \quad (65)$$

avec E_p^i et E_s^i les composantes parallèles au plan d'incidence et au plan de surface de l'échantillon respectivement.

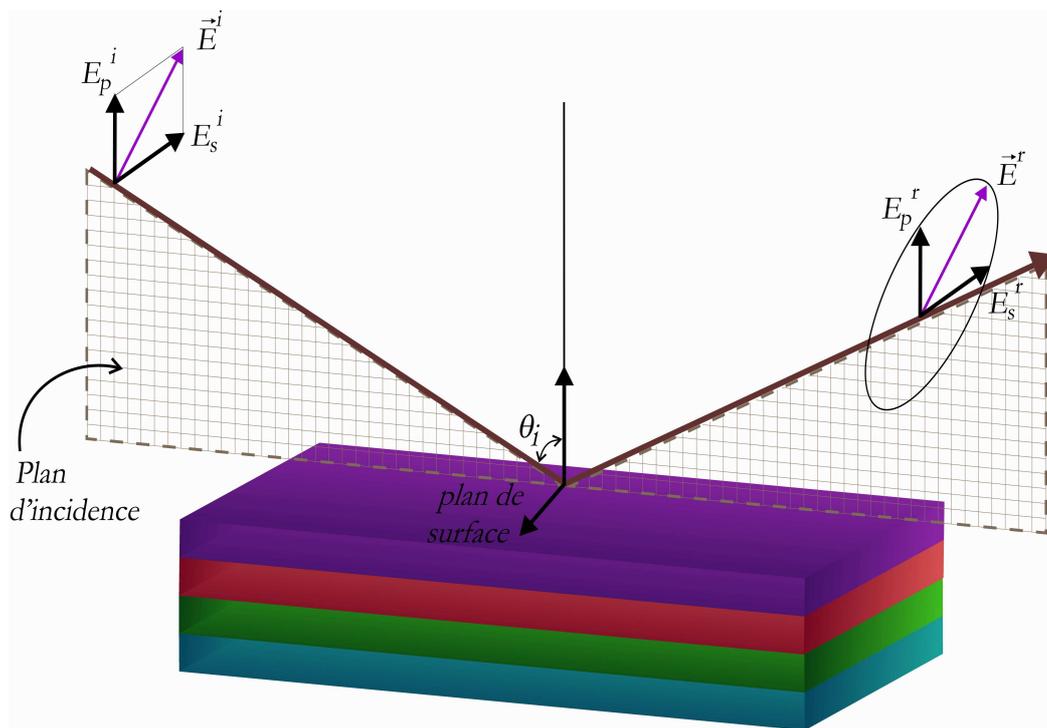


Figure 24 : Représentation schématique du principe de l'ellipsométrie spectroscopique.

Après réflexion sur l'échantillon, le champ électrique devient \vec{E}^r . On définit alors les coefficients de réflexion parallèle r_p et perpendiculaire r_s au plan d'incidence tel que :

$$r_p = \frac{E_p^i}{E_p^i} = |r_p| e^{i\delta_p} \text{ et } r_s = \frac{E_s^i}{E_s^i} = |r_s| e^{i\delta_s} \quad (66)$$

où δ_p et δ_s sont les phases induits par la réflexion, $|r_p|$ et $|r_s|$ représentent la modification de l'amplitude de chacune des deux composantes parallèle et perpendiculaire.

La quantité mesurée est le rapport entre les deux coefficients de réflexion :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \psi . e^{i\Delta} \quad (67)$$

avec $\tan \psi$ définie comme le rapport des modules et Δ comme le déphasage :

$$\tan \psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \text{ et } \Delta = \delta_p - \delta_s \quad (68)$$

III.3.2. Spectromètre

A l'institut de physique de Rennes, on utilise le spectromètre UVISEL Jobin-Yvon. Une lampe Xénon de 125 Watt, joue le rôle de la source qui émet de la lumière sur un analyseur de type Glan.

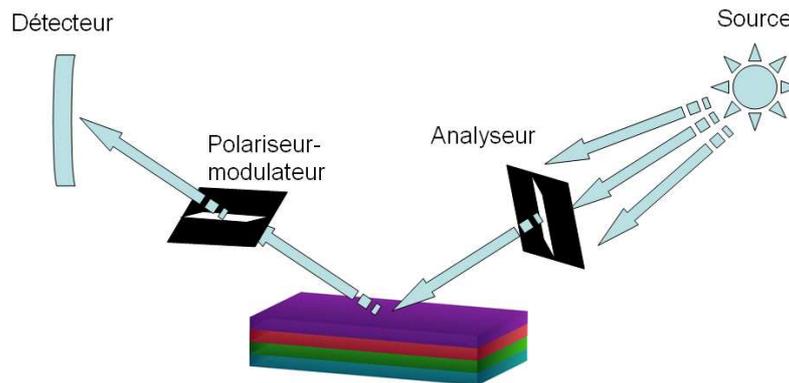


Figure 25 : Trajets de la lumière dans une expérience d'ellipsométrie spectroscopique à travers les différents composants optiques.

Une fois réfléchi par l'échantillon, la lumière polarisée passe par un système polariseur/modulateur. Le modulateur permet de changer la phase sous l'application d'un champ électrique sur un élément piézoélectrique et d'effectuer ainsi une détection synchrone des comportements de la polarisation. Finalement, la lumière, dans la gamme de l'UV-visible,

tombe sur un photomultiplicateur et sur une photodiode InGaAs dans la gamme du proche infra rouge.

Trois intensités lumineuses sont mesurées I_0 , I_S et I_C Elles sont exprimées en fonction de ψ et Δ . Dans notre étude, nous avons utilisé la configuration : modulateur à 0° et analyseur à 45° . Dans ce cas, les courants s'écrivent sous la forme suivante :

$$\begin{cases} I_0 = 1 \\ I_S = \sin 2\psi \cdot \sin \Delta \\ I_C = \cos 2\psi \end{cases} \quad (69)$$

Les résultats se présentent sous forme de spectre en longueur d'onde de I_S et I_C .

Dans notre étude, nous avons utilisé l'ellipsométrie spectroscopique dans la gamme de l'infra rouge dans le but de caractériser la porosité de notre échantillon de silicium poreux et de mesurer l'indice de réfraction du cristal liquide 12CB une fois imprégné dans les pores de cette matrice poreuse. La mesure de l'indice de réfraction permet de détecter les orientations préférentielles des molécules et de mesurer une éventuelle biréfringence.

III.4. Spectroscopie diélectrique

La spectroscopie de relaxation diélectrique permet de mesurer les fonctions complexes de la conductivité, de la permittivité d'un matériau, en fonction de la fréquence dans la gamme 0,1 Hz-3GHz. Ce spectromètre est sensible aux mouvements des dipôles moléculaires d'un matériau liquide ou solide.

III.4.1. Principe

Considérons un échantillon possédant des dipôles permanents. Sous l'effet d'un champ électrique \vec{E} , une compétition se crée entre la force électrique apportée et l'agitation thermique des molécules. Pour des valeurs données de températures et de pression, les dipôles peuvent s'aligner suivant le champ électrique appliqué.

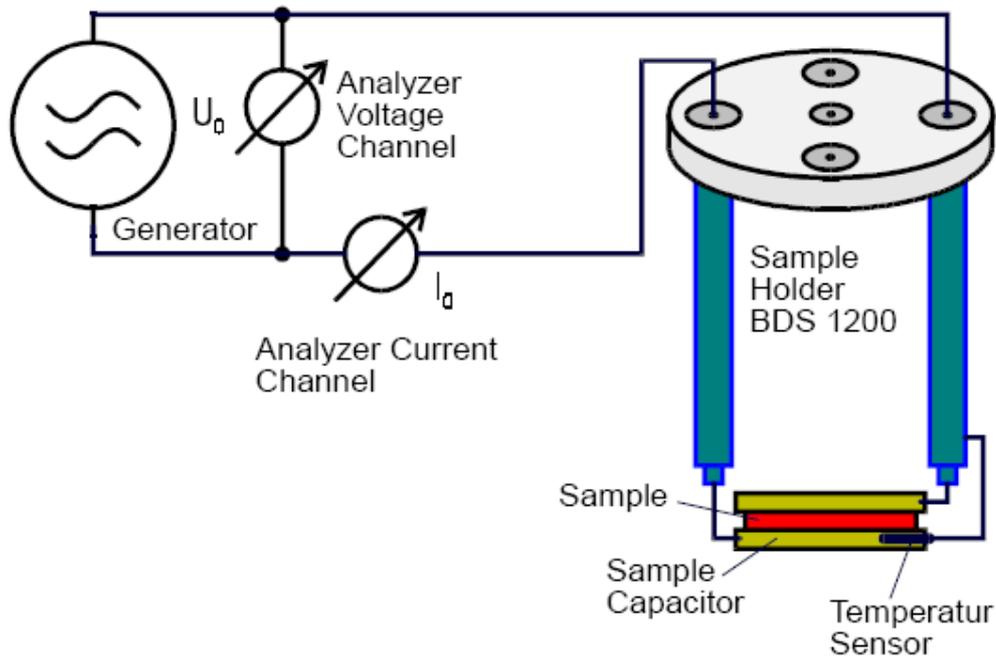


Figure 26 : Représentation schématique du principe de mesure de la constante diélectrique d'un matériau.

Le calcul de permittivité se fait en exprimant le champ d'induction électrique en fonction du champ électrique pour la polarisation orientationnelle des dipôles permanents :

$$\vec{D} = \epsilon_s \vec{E} \quad (70)$$

Pour un champ électrique alternatif, la permittivité devient complexe et dépendante de la fréquence. L'équation (70) devient donc :

$$\vec{D}(t) = \epsilon^*(\omega) \vec{E}(t) \quad (71)$$

où

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (72)$$

avec $\epsilon'(\omega)$ la partie réelle de la constante diélectrique de l'échantillon et $\epsilon''(\omega)$ la partie imaginaire qui représente les pertes diélectriques dues au déphasage entre les mouvements des dipôles et le champ électrique.

Vers les basses fréquences, tous les dipôles s'alignent suivant le champ électrique où la partie réelle de la constante diélectrique présente une valeur maximale. En passant vers les

hautes fréquences, les dipôles n'arrivent plus à suivre la variation du champ électrique, ϵ' chute alors à partir d'une valeur particulière de pulsation ω_0 et se stabilise ensuite sur un plateau ϵ_∞ (Figure 27). Le temps correspondant à cette pulsation $\tau_0 = 2\pi/\omega_0$ est défini comme le temps caractéristique de relaxation du milieu diélectrique. De son côté, la partie imaginaire présente un pic avec un maximum centré autour de cette valeur caractéristique τ_0 .

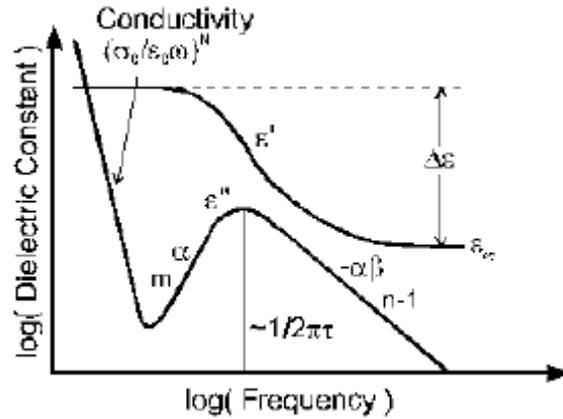


Figure 27 : Evolution de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence.

Chaque pic observé correspond à un mode de relaxation dynamique moléculaire du milieu étudié. Ce pic est caractérisé par une dispersion diélectrique $\Delta\epsilon$ qui traduit l'amplitude de modulation de la polarisation.

Si un mode est caractérisé par un seul temps caractéristique, on l'appelle mode de Debye. Dans ce cas, on s'attend à ce que la constante diélectrique s'écrive de la façon suivante :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{1 + (i2\pi f\tau)} \quad (73)$$

f la fréquence du mode de relaxation et ϵ_∞ la permittivité vers les hautes fréquences.

Dans beaucoup de liquides, on observe des modes qui présentent des distributions de temps de corrélation. Pour ces modes, il existe plusieurs modèles pouvant rendre compte de la réponse diélectrique tel que Cole-Davidson, Cole-Cole ou Havriliak-Negami.

Dans le cas de la fonction d'Havriliak-Negami, l'expression de la constante diélectrique est plus générale et s'écrit de la manière suivante :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{\Delta\epsilon_j}{[1 + (i2\pi f\tau_j)^{\alpha_j}]^{\beta_j}} \quad (74)$$

où $\Delta\varepsilon_j$ représente la dispersion diélectrique du pic j , f la fréquence, τ_j le temps caractéristique de la relaxation et α_j et β_j sont des paramètres qui décrivent l'élargissement respectivement symétrique et asymétrique du pic de relaxation.

Pour $\alpha = 1$ et $\beta = 1$ on retombe sur une relaxation de type Debye. Si $\alpha = 1$ la relaxation est de type Cole-Davidson, et si $\beta = 1$ la relaxation est de type Cole-Cole. Ces paramètres décrivent donc l'élargissement d'un pic de relaxation et permettent, par conséquent, l'observation de la distribution éventuelle des temps de relaxation d'une dynamique bien définie.

III.4.2. Spectromètre

Le spectromètre diélectrique utilisé dans cette étude est un système Novocontrol installé à l'institut de physique de Rennes. Il comporte deux analyseurs d'impédance. Le premier analyseur d'impédance Novocontrol $\alpha - A$ mesure la relaxation dynamique dans la gamme basse fréquence allant de 0,1Hz à 10^6 Hz alors que le second analyseur d'impédance Agilent E4991A, couplé à un réflectomètre coaxial, couvre la gamme des hautes fréquences 10^6 Hz- 10^9 Hz. Un cryostat est fixé sur cette machine permettant une isolation thermiquement de l'échantillon par rapport à l'extérieur. La température est réglée à l'aide d'un flux d'azote gazeux.

Pour les mesures de diélectriques, des électrodes de 20cm de diamètre et de 10cm de diamètre sont utilisées, respectivement, pour les mesures à basses fréquences et à hautes fréquences.

Dans le cas d'un échantillon fluide, il est possible de contrôler la distance entre les électrodes grâce à des morceaux de téflon ($\sim 400\mu\text{m}$ d'épaisseur).

En réalité, le spectromètre mesure l'impédance complexe de l'échantillon qui forme un condensateur entre deux armatures:

$$Z(\omega) = \frac{-i}{\omega C^*(\omega)} \quad (75)$$

Connaissant les caractéristiques géométriques de l'échantillon (condensateur entre les deux électrodes), il est possible de calculer sa constante diélectrique complexe à partir de sa capacité :

$$C^*(\omega) = \frac{S}{d} \varepsilon^*(\omega) \quad (76)$$

avec S la surface de l'échantillon et d son épaisseur.

Dans la gamme des basses fréquences, on associe un circuit électrique équivalent au milieu étudié. Dans la gamme des hautes fréquences, l'échantillon reflète l'onde électrique incidente dans le réflectomètre coaxiale. L'impédance est donc déduite du coefficient de réflexion. Par conclusion, on peut remonter, à partir de l'impédance, jusqu'aux grandeurs électriques tels que la capacité, la permittivité et la conductivité.

Références

¹ G.W. Gray, K.J. Harrison and J.A. Nash. International conferences on liquid crystals. Bangalore : Bangalore Book Printers(1973).

² P. Oswald and P. Pieranski, Les cristaux liquides, Gordon and Breach Science Publishers, Tome1 (2000).

³ I. Zgura, R. Moldovan, T. Beica and S. Frunza, Temperature dependence of the density of some liquid crystals in the alkyl cyanobiphenyl series, *Crystal Research and Technology* **44**, No. 8, 883 – 888 (2009).

⁴ F. Vaca Chavez, R.H. Acosta and D.J. Pusiol, Molecular dynamics above the smectic A-isotropic phase transition of thermotropic liquid crystals studied by NMR, *Chemical Physics Letters*, **392**, 403–408 (2004)

⁵ J. Jadzyn, G. Czechowski and J.-L. Dejardin, Dielectric and viscous properties of mesogenic *n*-nonylcyanobiphenyl (9CB), *Journal of Physics.: Condensed Matter*, **18**, 1839–1846 (2006).

⁶ T. Bellini, N. A. Clark and D. R Link, Isotropic to smectic A phase transitions in a porous matrix: a case of multiporous phase coexistence, *Journal of Physics: Condensed Matter*,**15**, S175–S182 (2003).

⁷ P. G. De Gennes and J. Prost, *The physics of the liquid crystals*, Oxford, (1993).

⁸ G. Vertogen and W.H. de Jeu, *Thermotropic Liquid Crystals*, Berlin: Springer(1988).

⁹ P.J. Collings and M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals : Physics and Chemistry*, London: Taylor and Francis (1997).

¹⁰ Z. Kutnjak, S. Kralj, G. Lahajnar and S. Zumer, Calorimetric study of octylcyanobiphenyl liquid crystal confined to a controlled-pore glass, *Physical review E*, **68**, 021705 (2003).

¹¹ G. Cordoyiannis, A. Zidanšek, G. Lahajnar, Z. Kutnjak, H. Amenitsch, Influence of confinement in controlled-pore glass on the layer spacing of smectic-A liquid crystals, *Physical review E*, **79**, 051703 (2009).

¹² G.P. Crawford, R. Stannarius and J.W. Doane, Surface-induced orientational order in the isotropic phase of liquid-crystal material, *Physical review A*, **44**, 2558 (1991).

- ¹³ G.P. Crawford and Z. Slobodan, *Liquid Crystals in Complex Geometries*, Taylor and Francis, London (1996).
- ¹⁴ R. Guégan, *Etude des propriétés d'un cristal liquide (8CB) confiné dans des nanopores unidirectionnels*, thèse de doctorat, Institut de Physique de Rennes, (2006).
- ¹⁵ L.D. Gelb and K.E. Gubbins, *Characterization of Porous Glasses: Simulation Models, Adsorption Isotherms, and the Brunauer-Emmett-Teller Analysis Method*, *Langmuir*, **14**(8), 2097-2111 (1998).
- ¹⁶ Pellenq, R.J.-M., B. Rousseau, and P. Levitz, *A Grand Canonical Monte Carlo study of argon adsorption/condensation in mesoporous silica glasses*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **3**(7), 1207 (2001).
- ¹⁷ T. Bellini, M. Buscaglia, C. Chiccoli, F. Mantegazza, P. Pasini, and C. Zannoni, *Nematics with quenched disorder, What is left when long range order is disrupted?*, *Physical review letters*, **85**, 1008–11 (2000).
- ¹⁸ G. S. Iannacchione, C. W. Garland, J. T. Mang, and T. P. Rieker, *Calorimetric and small angle x-ray scattering study of phase transitions in octylcyanobiphenyl-aerosil dispersions*, *Physical review E*, **58**, no. 5, p. 5966 (1998).
- ¹⁹ G.S. Iannacchione et al., *Smectic ordering in liquid-crystal--aerosil dispersions. II. Scaling analysis*. *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)*, **67**(1), 011709-13 (2003).
- ²⁰ J.N. Chazaviel, *The Silicon / Electrolyte interface*. Cours des Houches, (1994).
- ²¹ B. Coasne, *Adsorption et Condensation de Fluides Simples dans le Silicium Mésoporeux : Une Approche Expérimentale et par Simulation Monte Carlo*, Paris VII. (2003).
- ²² N. Errien, *Elaboration et caractérisation de nanocomposites : Silicium (ou silice) poreux (se) rempli (e) par des polymères à propriétés optiques non linéaires*, Nantes (2004).
- ²³ W. Richard Bowen et al., *Atomic force microscope studies of membranes: Surface pore structures of Cyclopore and Anopore membranes*. *Journal of Membrane Science*, **110**(2), 233-238 (1996).
- ²⁴ G.P. Crawford et al., *Characterization of the cylindrical cavities of Anopore and Nuclepore membranes*. *The Journal of Chemical Physics*, **96**(10), 7788-7796 (1992).

- ²⁵ Attard, G.S., J.C. Glyde, and C.G. Goltner, Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica, **378**(6555), 366-368 (1995).
- ²⁶ S. A. Bagshaw and F. Testa. Wairakei geothermal silica, a low cost reagent for the synthesis of mesostructured m41s alumino-silicate molecular sieves. *Microporous and Mesoporous Materials*, **39**(1-2), 67-75, 2000/9 2000.
- ²⁷ Z. Liu, Y. Sakamoto, T. Ohsuna, K. Hiraga, O. Terasaki, C. H. Ko, H. J. Shin, and R. Ryoo. TEM studies of platinum nanowires fabricated in mesoporous silica mcm-4113. *Angewandte Chemie*, **39**(17), 3107-3110 (2000).
- ²⁸ M. Bée, *Quasielastic Neutron Scattering : Principles and Application in Solid State Chemistry, Biology and Material Science*. Adam Hilger (1988).
- ²⁹ http://www-llb.cea.fr/presllb/Part_1.pdf
- ³⁰ G.L. Squires, *Introduction to the theory of thermal neutron scattering*. Cambridge: Cambridge University Press (1979).
- ³¹ A. Dianoux and G. Lander, *Neutron Data Booklet*, ILL Neutron for Science, second edition, (2003).
- ³² J.-M. Zanotti, Vibrations et relaxations dans les molécules biologiques. Apports de la diffusion incohérente inélastique de neutrons, *Journal de Physique IV France* **130**, 87–113 (2005).
- ³³ Z. F. Mezei, *Physik* **225**, 146-160 (1972)
- ³⁴ R. E. Lechner and S. Longeville, *Neutron Scattering in Biology Techniques and Applications*, 309-354, Springer, New York (2006).
- ³⁵ B. Farago, IN11C, medium-resolution multidetector extension of the IN 11, NSE spectrometer at the ILL, *Physica B* **241 243**, 113-116 (1998).

Chapitre III

ORDRE SMECTIQUE DU 12CB SOUMIS À UN NANOCONFINEMENT ANISOTROPE

Sommaire

Chapitre III : ORDRE SMECTIQUE DU 12CB SOUMIS À UN NANOCONFINEMENT ANISOTROPE

I. Effets de confinement anisotrope sur la transition I-SmA du 12CB dans des matrices Anopore -----	86
I.1. Séquence de phases -----	86
II. Transition directe I-SmA du 12CB confiné dans du silicium poreux-----	102
II.1. Mise en ordre smectique-----	103
II.1.1. Facteur de structure statique -----	104
II.1.2. Etude du paramètre d'ordre smectique -----	106
II.1.2.1. Rocking curve -----	106
II.1.2.2. Analyse du pic smectique-----	108
II.2. Mesure du paramètre d'ordre nématique -----	114
II.2.1. Ellipsométrie spectroscopique -----	114
II.2.2. Biréfringence optique -----	117
II.3. Discussion -----	119
II.4. Approche phénoménologique-----	120
II.5. Fluctuations smectiques et lois d'échelle -----	124
III. Conclusion-----	132
G. Chahine et al. Physical Review E, 82, 011706 (2010)-----	139
G. Chahine et al. Physical Review E, 81, 031703 (2010)-----	145

Chapitre III

ORDRE SMECTIQUE DU 12CB SOUMIS À UN NANOCONFINEMENT ANISOTROPE

La phase smectique d'un cristal liquide (CL) est caractérisée par la combinaison d'un ordre nématique orientationnel et d'une modulation de densité unidirectionnelle périodique qui définit un ordre translationnel. Le confinement d'une telle phase dans un matériau poreux influe directement sur ces paramètres d'ordre et sur leur homogénéité spatiale. Les effets topologiques, induits par l'ancrage moléculaire à l'interface solide/CL commencent à dominer pour des pores de taille inférieure au micron ^[1,2]. Pour des pores plus petits, de nombreux autres paramètres peuvent devenir prépondérants, comme la nature chimique de la surface solide, le caractère anisotrope du milieu poreux, ou encore le désordre qu'il impose aux champs de directeurs moléculaires. En fonction de l'importance du couplage entre les deux paramètres d'ordre nématique et smectique du CL, ces différentes caractéristiques du confinement nanométrique peuvent s'avérer d'une influence considérable sur les températures et même la nature des transitions entre mésophases. Dans le cas du 12CB pour lequel ce couplage est fort et implique un caractère très premier ordre de la transition Isotrope – Smectique A (I – SmA), ces effets sont encore mal connus.

L'objectif de ce chapitre est de contribuer à la compréhension des mécanismes de mise en ordre smectique du 12CB en nanoconfinement anisotrope, en portant une attention particulière aux effets de basse dimensionnalité et de désordre gelé.

Dans un premier temps, nous commencerons par une étude détaillée des propriétés structurales de la phase smectique du 12CB confiné dans des nanopores d'alumine poreuse p-Al₂O₃ (Anopore). Ce premier type de matrice poreuse présente une structure colonnaire

unidimensionnelle de pores de diamètre moyen de l'ordre de 200 nm. Dans le cas du 8CB, il a pu être montré que les effets de taille finie et d'anisotropie de confinement dans les Anopore prévalent sur ceux du désordre ^[3]. Cette première étude nous servira ainsi de référence. Dans la deuxième partie de ce chapitre nous présenterons l'étude de la transition I-SmA du 12CB confiné dans le silicium poreux, pour lequel les effets de désordre gelé anisotrope sont très importants. Enfin, nous présenterons une comparaison des CL nCB (n=8, 10 et 12), afin de mettre en évidence le rôle du couplage entre les paramètres d'ordre nématique et smectique sur les mécanismes transitionnels en présence de désordre gelé anisotrope.

I. Effets de confinement anisotrope sur la transition I-SmA du 12CB dans des matrices Anopore

Finotello et al. (Référence ^[4] chapitre 16) ont été les premiers à étudier la structure des cristaux liquides confinés dans des Anopore de 1000 Å de diamètre. Ils ont montré par des mesures de calorimétrie sur le 8CB confiné une invariance de la séquence de phase et du caractère premier ou second ordre des transitions entre phases mésogènes. Leurs résultats suggèrent un alignement moléculaire du cristal liquide selon l'axe principal des pores, cette configuration structurale apparaissant stable et indépendante de l'histoire thermique de l'échantillon. En revanche, des mesures de résonance magnétique nucléaire (RMN) ^[5] montrent que le 12CB confiné dans des Anopore présente des réorientations collectives des configurations du directeur smectique selon l'histoire thermique, ce qui indique une énergie d'ancrage plutôt faible à la surface d'alumines non traitées ^[6,7].

I.1. Séquence de phases

Le 12CB a été fourni par Synthon GmbH et utilisé sans purification supplémentaire. La séquence de phase du 12CB en volume a été étudiée à l'institut de physique de Rennes par des mesures de calorimétrie (Figure 1). L'échantillon a été chauffé de 260K à 370K avec une vitesse de 10K.min⁻¹. La transition cristal-smectique (K-SmA) est détectée par un pic endothermique à 326K pour le 12CB en volume. Cette phase se maintient sur une dizaine de kelvin avant de céder la place à la phase isotrope à partir de 338K.

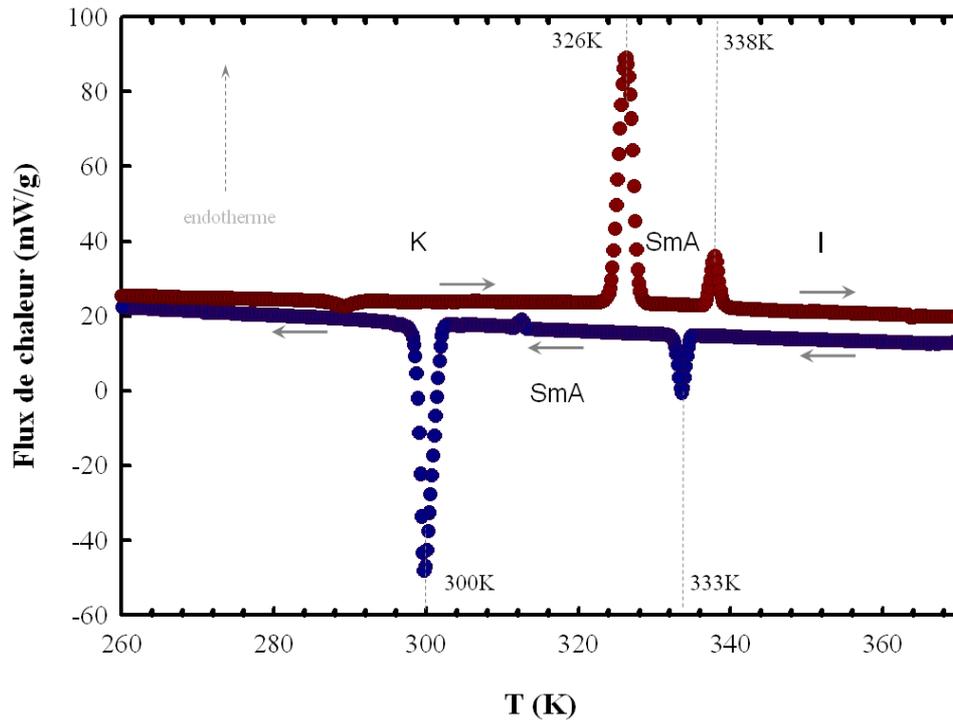


Figure 1 : Mesure de calorimétrie du 12CB en volume pendant le réchauffement (courbe rouge) et le refroidissement (courbe bleue).

Durant le refroidissement, la même séquence de phase a été observée avec un effet d'hystérésis pour les deux transitions I-SmA et SmA-K. Ce comportement est caractéristique de transitions du premier ordre basées sur un mécanisme de nucléation et de croissance.

Afin d'étudier les propriétés structurales de ces différentes phases confinées dans des Anopore, nous avons privilégié la diffraction de neutrons, sur le diffractomètre deux-axes sur le faisceau froid G6.1 du Laboratoire Léon Brillouin au CEA Saclay.

La distance caractéristique de modulation smectique est estimée à 1,5 fois la longueur d'une molécule de cyanobiphényles^[8,9], i.e. $\approx 37 \text{ \AA}$ pour le 12CB. Le vecteur de diffusion correspondant est donc inclus dans la gamme de Q couverte par cet appareil.

Les membranes Anopore ont été séchées plusieurs heures à haute température sous un vide primaire. L'imprégnation du 12CB isotrope dans les pores d'alumines est faite à 333K par capillarité et sous un vide primaire. Pour l'étude du 12CB en volume, nous avons utilisé une cellule cylindrique de vanadium de 6mm de diamètre. Pour l'étude sous nanoconfinement, quatre membranes d'alumine, remplies de cristal liquide 12CB ont été insérées verticalement dans une cellule cylindrique de vanadium faisant 20mm de diamètre interne. Le balayage en température a été assuré avec une résolution de $\pm 1 \text{ K}$ par un cryostat pour la gamme 250K-310K et un four pour la gamme 290K-380K. Les échantillons ont été irradiés par un flux de neutrons froids de $3 \times 10^6 \text{ neutrons cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$.

Les premières mesures du cristal liquide confiné dans les alumines poreuses ont été réalisées sous incidence rasante ($\omega_s = 0$) afin de sonder des vecteurs de diffusion essentiellement orientés suivant l'axe des pores (Figure 2).

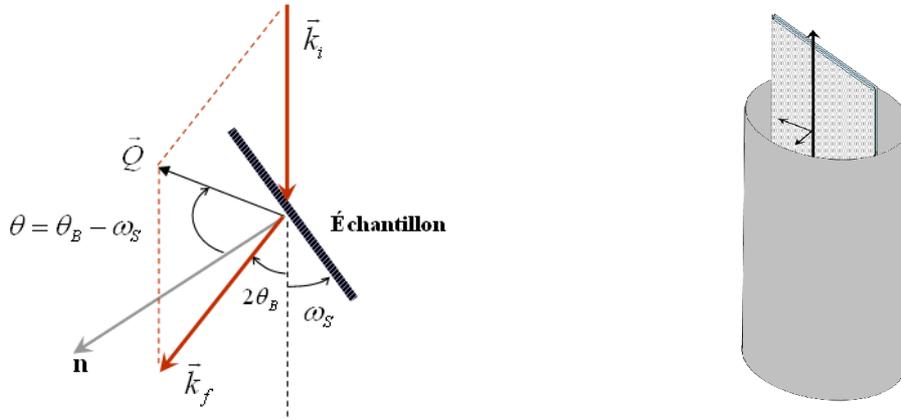


Figure 2 : Représentation géométrique de l'angle d'incidence du faisceau de neutrons par rapport à la surface des matrices d'alumine. \vec{k}_i et \vec{k}_f sont les vecteurs d'onde incidents et diffusés respectivement. \vec{Q} est le vecteur de diffusion. $2\theta_B$ représente l'angle de diffusion et ω_s l'angle d'incidence. Pour une incidence rasante ($\omega_s = 0^\circ$), le vecteur de diffusion \vec{Q} , mesuré par réflexion est parallèle à l'axe des pores.

Nous avons mesuré le facteur de structure statique du 12CB en volume et confiné dans les Anopore en partant de 335K jusqu'à 298K en balayage quasi statique ($< 2\text{K/h}$) avant de remonter à la même vitesse jusqu'à 340K, couvrant ainsi la zone de stabilité smectique du 12CB en volume.

Pour le cristal liquide confiné dans l'alumine poreuse, un signal essentiellement plat (Figure 3, courbe rouge) est mesuré vers les hautes températures $T > 331\text{K}$. Il correspond en majeure partie à la contribution de diffusion incohérente de l'échantillon totalement hydrogéné, et reflète l'absence d'ordre translationnel. Le cristal liquide confiné est donc en phase isotrope dans cette gamme de températures. Une légère remontée d'intensité aux petits angles ($Q < 0,3\text{\AA}^{-1}$) peut être attribuée à la diffusion cohérente induite par de faibles fluctuations prétransitionnelles smectiques, ainsi que dans une moindre mesure à la structure poreuse des membranes (loi de Porod). En descendant en température, un pic localisé à $0,15\text{\AA}^{-1}$ apparaît en dessous de 330K (Figure 3, courbe bleue, flèche bleue) reflétant un ordre translationnel périodique. Ce pic unique à faible valeur de Q est caractéristique d'une phase lamellaire. L'absence de pic d'ordre supérieur suggère un ordre issu d'une modulation de densité faiblement anharmonique. On a donc transité de la phase isotrope vers la phase smectique du 12CB confiné dans l'alumine poreuse.

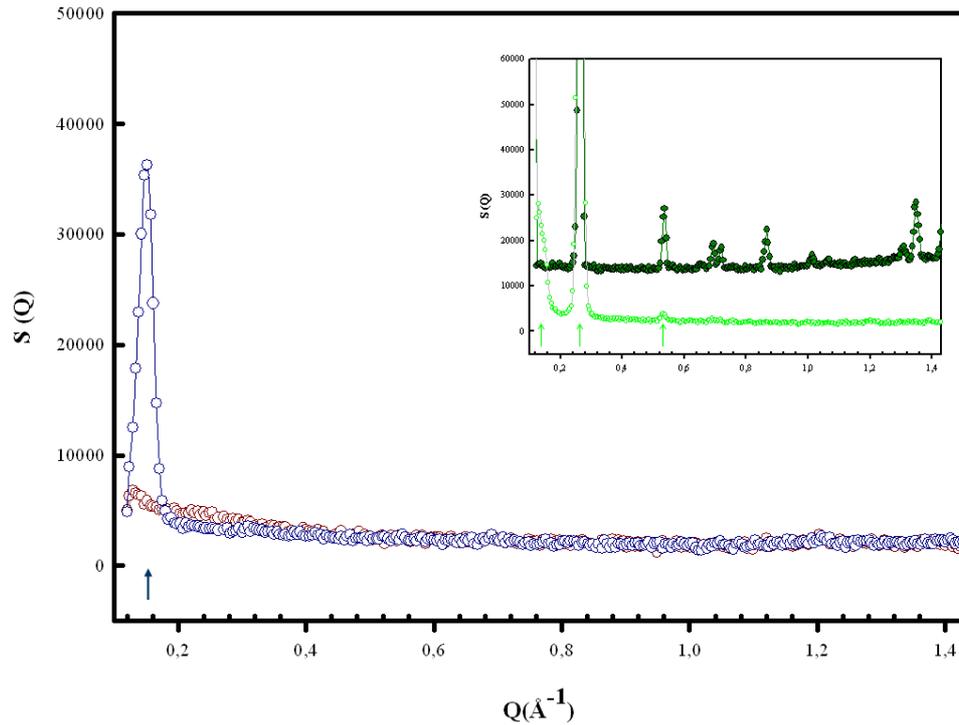


Figure 3 : Facteur de structure statique $S(Q)$ en fonction du vecteur de diffusion pour le 12CB confiné dans les Anopore mesuré en géométrie de réflexion dans la phase isotrope à 331,3K (courbe rouge), et dans la phase smectique à 330,3K (courbe bleue). En insert le diffractogramme du 12CB confiné à 299,4K (cercles verts clairs vides) et du 12CB en volume à 298,5K (cercles verts foncés pleins) correspondant à la phase cristalline.

Enfin, au-dessous de 296,5K, le pic smectique disparaît et plusieurs autres pics, moins intenses, apparaissent à des valeurs de Q de $0,53 \text{\AA}^{-1}$, $0,25 \text{\AA}^{-1}$ et $0,13 \text{\AA}^{-1}$ (insert Figure 3, courbe et flèches en verts clairs) indiquant la cristallisation du 12CB dans ces nanocanaux. Toutefois cette cristallisation se montre différente de celle du volume. En effet, en comparant avec le diffractogramme cristallin du volume (insert Figure 3, courbe en verts foncés) nous avons remarqué que quelques pics de Bragg disparaissent sous l'effet du confinement. En conséquence, le confinement induit une cristallisation vers une phase cristalline qui serait métastable en volume. De plus, comme nous pouvons le constater sur le diffractogramme du cristal confiné, le pic à $0,25 \text{\AA}^{-1}$ est beaucoup plus intense que les autres pics de Bragg ce qui reflète l'existence d'un ordre cristallin lamellaire différent de celui du volume.

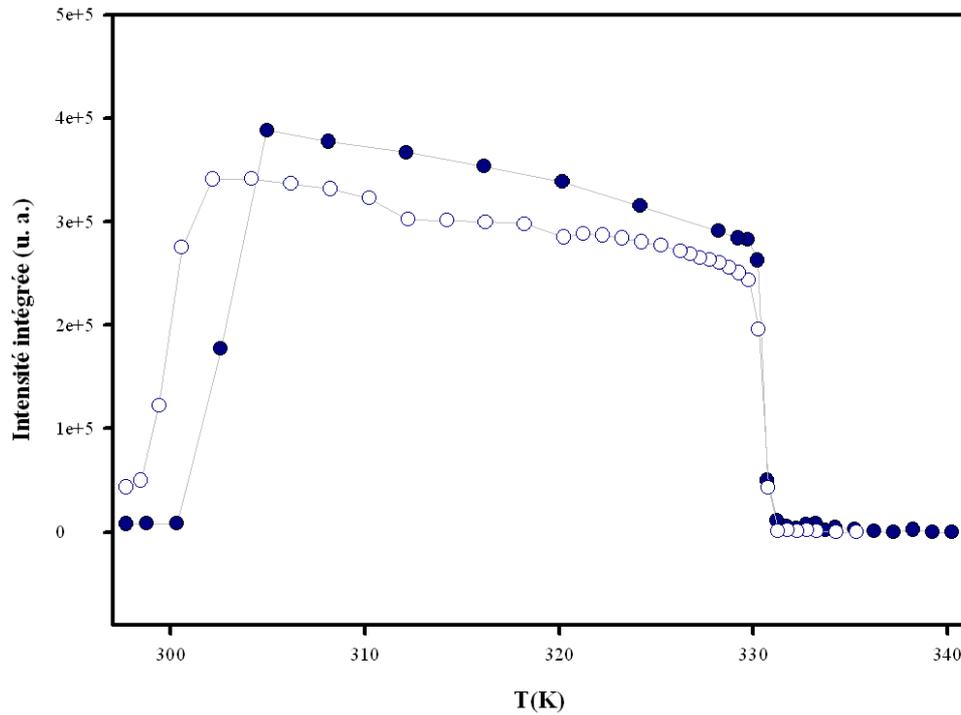


Figure 4 : Intensité intégrée du pic smectique en fonction de la température durant le refroidissement du 12CB en volume (courbe pleine) et du 12CB confiné dans des Anopore (courbe vide).

Dans la Figure 4 nous avons tracé l'évolution en température de l'intensité intégrée du pic smectique pour le 12CB en volume (cercles pleins) et le 12CB confiné dans les pores de $p\text{-Al}_2\text{O}_3$ (cercles vides) pendant la descente en température.

Pour le 12CB en volume, l'évolution pendant le refroidissement montre deux discontinuités. La première à $T_{IS}^{vol} = 331,7\text{K}$ correspondant à la transition I-SmA, alors que la deuxième apparaît à plus basse température $T_{SK}^{vol} = 305\text{K}$ et correspond à la cristallisation du 12CB.

Quand on passe au confinement, la température de transition I-SmA apparaît quasiment à la même température de transition en volume ($T_{IS}^{vol} = T_{IS}^{ano}$). Cela peut être expliqué dans le cadre de l'approximation thermodynamique de Gibbs Thomson ^[10] pour un pore cylindrique de 200nm :

$$\Delta T = \frac{4\gamma_{ab} T^{vol}}{\nu d \Delta H_f} \quad (1)$$

avec γ_{ab} la tension de surface entre deux phases a et b , T^{vol} la température de transition en volume, ΔH_f l'enthalpie de la transition en volume, d le diamètre des pores et ν la densité du fluide confiné. Pour la transition I-SmA du 12CB confiné dans les alumines, nous trouvons un décalage en température de transition $\Delta T = 0,07\text{K}$ en prenant $T_{IS} \approx 331,7\text{K}$ et $d=200\text{nm}$ et

en utilisant les grandeurs $v_{8CB} = 18,12 \cdot 10^{27} M / m^3$, $\gamma_{NI} \approx 0,4 mN / m$ et $\Delta H_{NI} \approx 1,6 \cdot 10^{-21} \text{ Nm/M}$ (M correspond au nombre de molécules), relatifs à une transition I-N.

Outre cela, la cristallisation du 12CB dans les pores de la matrice d'alumine poreuse est repoussée de 4K environ vers les basses températures. Cela peut être expliqué par le fait qu'on ne cristallise pas vers la même phase cristalline dans les alumines que dans le volume (cf. Figure 3). On ne s'attend donc pas à trouver la même température de cristallisation dans les deux systèmes.

Globalement, l'évolution en température du pic smectique suit celle du système cristal liquide en volume. En particulier, le caractère premier ordre de la transition I-SmA est maintenu sous confinement.

Pour une meilleure compréhension de l'orientation macroscopique de la structure smectique au sein de la membrane de $p\text{-Al}_2\text{O}_3$, nous avons effectué une analyse de la distribution angulaire de l'intensité intégrée du pic smectique (« rocking curve »), en enregistrant le diffractogramme correspondant à chaque valeur de l'angle d'incidence ω_s (rotation autour de l'axe normal à la Figure 2). Pour des pas de 5° approximativement nous avons couvert une gamme de $-110^\circ < \omega_s < 50^\circ$.

Trois rocking curves $S(\omega_s)$ ont été réalisées pour le 12CB dans les alumines poreuses : deux mesures dans la phase smectique à 320K avec des traitements thermiques différents et une troisième à 297K dans la phase cristalline à $0,25 \text{ \AA}^{-1}$ (Figure 5).

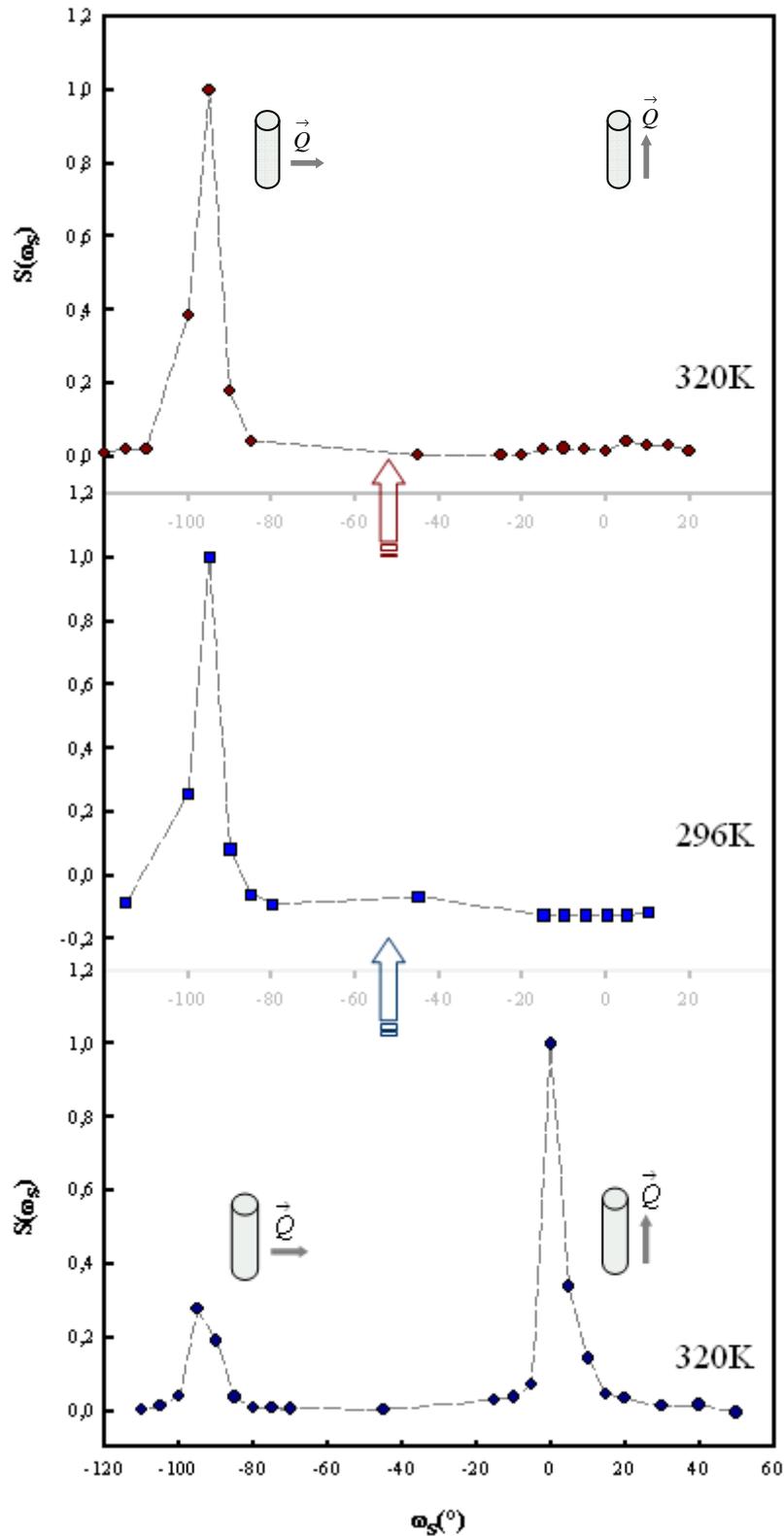


Figure 5 : Intensité intégrée du pic de Bragg smectique du 12CB confiné dans les pores d'alumine en fonction de l'angle d'incidence. Les cercles bleus représentent la rocking curve à $0,15\text{\AA}^{-1}$ réalisée à 320K après refroidissement de la phase isotrope vers la phase smectique. Les carrés bleus représentent la rocking curve à 296K dans la phase cristalline à $0,25\text{\AA}^{-1}$. Les cercles rouges représentent la rocking curve à 320K après fusion de la phase cristalline à $0,15\text{\AA}^{-1}$. Les cylindres représentent les pores de la matrice d'alumine. Les points ont été reliés pour guider l'œil.

Après un lent refroidissement de la phase isotrope (332K), les cercles bleus de la Figure 5 révèlent une intensité nulle à l'exception de deux zones centrées autour de $\omega_s = 0^\circ$ et $\omega_s = -90^\circ$. Cela illustre une forte structuration de la phase smectique confinée. Ces deux contributions reflètent deux orientations possibles du directeur smectique.

Le pic principal proche de $\omega_s = 0^\circ$ correspond à un vecteur de diffusion smectique \bar{Q} parallèle à l'axe des pores du $p\text{-Al}_2\text{O}_3$ (direction normale à la surface de l'échantillon). Cela montre que la majorité de la population moléculaire a un directeur smectique aligné suivant l'axe des pores. Néanmoins cette orientation macroscopique préférentielle n'est pas unique comme le montre le pic secondaire centré à $\omega_s = -90^\circ$. Dans le cas de cette contribution secondaire, le vecteur de diffusion sonde une structuration dans la direction perpendiculaire à l'axe des canaux d'alumine.

En refroidissant l'échantillon jusqu'à la cristallisation, seule la contribution à $\omega_s = -90^\circ$ persiste (Figure 5 carrés bleus), ce qui indique l'existence d'une famille de plans cristallins dont la normale est clairement orientée perpendiculairement à l'axe des pores. Cette orientation préférentielle est maintenue après la fusion du cristal liquide à nouveau vers la phase smectique (Figure 5 cercles rouges). Ceci contraste avec le résultat précédent (partant de la phase isotrope), et met en évidence une transition induite par un ordre cristallin préférentiel dans les pores dans l'alumine poreuse.

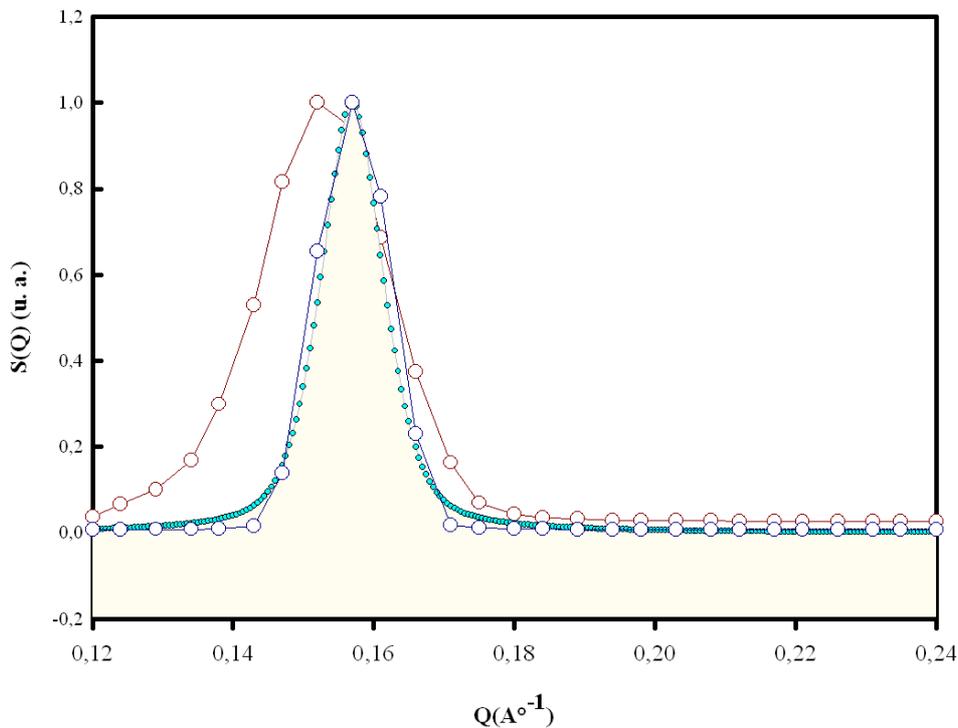


Figure 6 : Facteur de structure smectique mesuré en incidence rasante pour le 12CB confiné dans les Anopore, en refroidissant depuis la phase isotrope (cercles bleus) et en réchauffant depuis la phase cristalline (cercles rouges).

Par ailleurs, la position de la raie de Bragg smectique est aussi affectée par l'histoire thermique de l'échantillon. Dans la Figure 6 la courbe bleue représente le pic smectique à 326K mesuré en incidence rasante après refroidissement de la phase isotrope. La largeur de ce pic est limitée par la résolution de l'appareil montrant un ordre smectique à longue portée. En revanche le pic obtenu à 326K en incidence normale après réchauffement de la phase cristalline se montre plus large et décalé d'environ de $-0,01\text{\AA}^{-1}$. Sa largeur révèle des corrélations smectiques de portée plus courte tandis que le décalage révèle une expansion de la distance inter couches.

Afin d'obtenir plus d'information sur le mécanisme de la transition I-SmA, nous avons étudié plus précisément la forme du pic smectique. Après soustraction des données mesurées à haute température en phase isotrope, une fonction Lorentzienne modifiée ^[11] est suffisante pour décrire la forme du pic smectique du 12CB confiné dans l'alumine poreuse :

$$S(Q,T) = \frac{A_{therm}}{1 + \xi_{//}^2 Q_{//}^2 + \xi_{\perp}^2 Q_{\perp}^2 (1 + c \xi_{\perp}^2 Q_{\perp}^2)} \quad (2)$$

$S(Q,T)$ étant le facteur de structure à une température donnée T, A_{therm} la susceptibilité des fluctuations thermiques, et ξ la longueur de corrélation smectique. La valeur de la constante c dépend du cristal liquide. Nous avons choisi celle obtenue dans les travaux de Ocko et al. ^[12] sur le 8CB en volume ($c=0,2$). Les symboles // et \perp représentent respectivement les composantes de Q parallèles et perpendiculaires au directeur smectique, ainsi que les longueurs de corrélation associées.

Les longueurs de corrélation smectiques, obtenues à partir de ce fit, montrent un saut brutal durant le refroidissement à la température de transition I-SmA 331K (Figure 7, cercles bleus vides), confirmant le maintien de son caractère premier ordre en confinement. On constate que l'ordre smectique obtenu après refroidissement de la phase isotrope (cercles vides bleus) reste aussi à longue portée que pour le volume (dans la résolution de l'appareil Figure 6), alors que celui obtenu après fusion de la phase cristalline (cercles vides rouges) apparaît à beaucoup plus courte portée. Cela suggère une configuration du directeur smectique qui s'accommode moins bien des contraintes imposées par la matrice poreuse tels que les conditions aux limites imposées par l'ancrage à l'interface cristal-liquide/ Al_2O_3 .

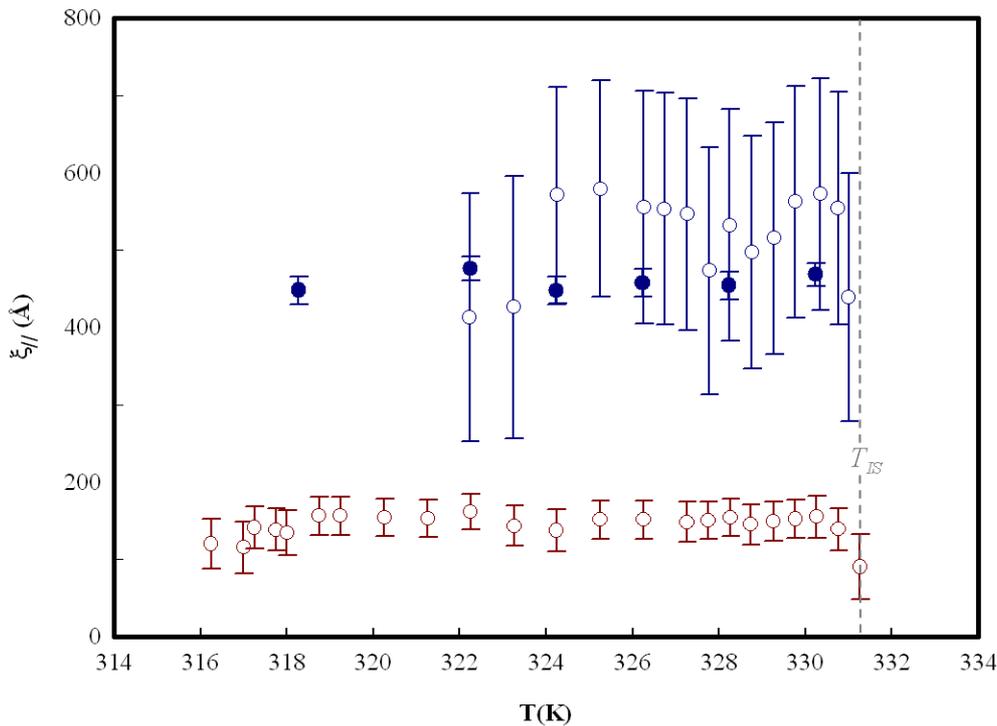


Figure 7 : Dépendance en température des longueurs de corrélation smectique du 12CB en volume (cercles bleus pleins) et du 12CB confiné dans l'alumine poreuse (après une transition I-SmA cercles vides bleus, après fusion du cristal liquide K-SmA cercles vides rouges).

Les longueurs de corrélation restent très en deçà du diamètre moyen des pores. Ce résultat contraste avec les longueurs caractéristiques observées sur le 8CB confiné dans les Anopore, qui gardent un comportement beaucoup plus proche du CL en volume ^[13]. Cette frustration des phases confinées du 12CB semble être associée à un nouveau comportement du directeur smectique en géométrie contrainte, qui ne s'accommode pas du caractère fortement unidimensionnel du pore de manière purement axiale comme le fait le 8CB, mais peut présenter selon l'histoire thermique différentes configurations à l'évidence énergétiquement proches. Dans le cas du 12CB, l'existence d'un fort couplage entre les paramètres d'ordre nématique et smectique suggère que ce comportement particulier puisse s'observer également sur les propriétés optiques et diélectriques du système, pilotées par la mise en ordre orientationnelle du CL confiné.

Nous avons donc réalisé une série de mesures de spectroscopie diélectrique à l'institut de physique de Rennes, couplées à une étude de la biréfringence optique du CL confiné en collaboration avec Andriy Kityk (université de Saarbrücken).

La dépendance en température de la partie réelle de la permittivité diélectrique du 12CB en volume et confiné dans p-Al₂O₃ est présentée dans la Figure 8. Pour les mesures de référence sur le 12CB en volume, des espaceurs de téflon de 390 μm d'épaisseur ont été utilisés. Aucun

traitement particulier de la surface des électrodes n'a été effectué, ce qui privilégie une orientation du directeur smectique parallèlement au champ électrique appliqué ^[14,15]. Pour les mesures sur le CL confiné, une membrane d'alumine remplie a été serrée sans espaceur entre les électrodes, l'axe des pores étant ainsi orienté parallèlement au champ électrique appliqué.

Les mesures présentées Figure 8 ont été effectuées à 0,1Hz durant le refroidissement et le réchauffement de 295K jusqu'à 375K avec un pas de 2K.

Pour le 12CB en volume et durant le refroidissement (cercles bleus pleins), une discontinuité de ϵ' est observée à la température 331K, qui correspond, d'après les mesures de la diffraction de neutrons à la température T_{IS} de transition I-SmA.

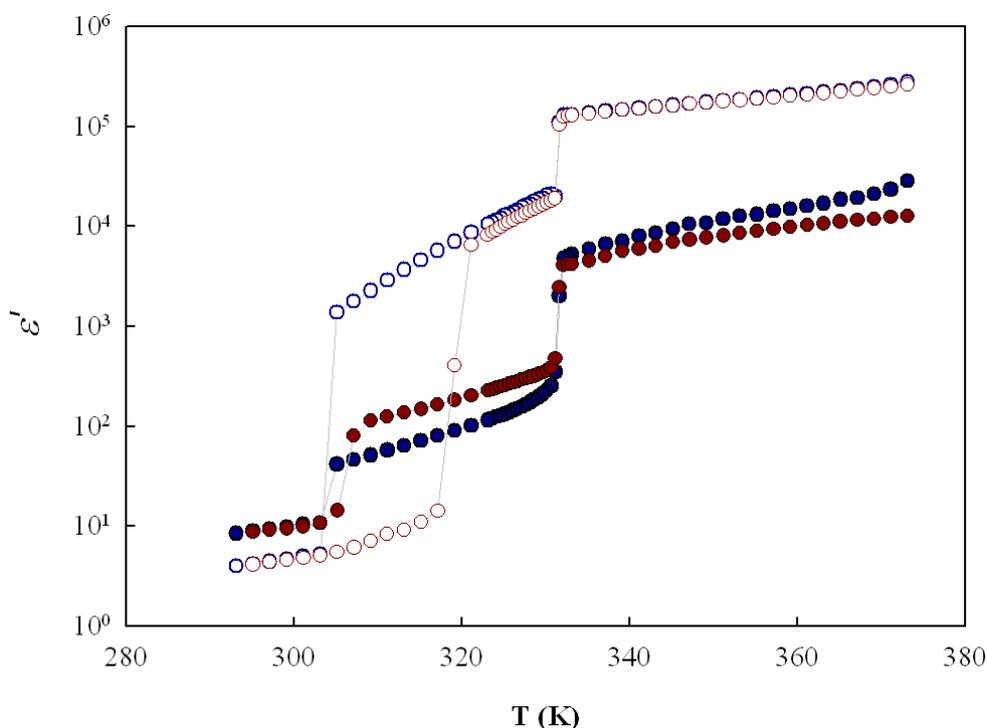


Figure 8 : Dépendance en température de la partie réelle de la permittivité électrique ϵ' du 12CB en volume (cercles pleins) et confiné dans les Anopore (cercles vides) mesurée à 0,1Hz. La couleur rouge représente le réchauffement alors que la couleur bleue représente le refroidissement.

Une seconde chute de ϵ' apparaît à 302K. C'est la valeur de la température T_{SK} correspondant à la cristallisation du 12CB en volume. Un fort effet d'hystérésis associé à cette cristallisation est observé. Ces observations traduisent le diagramme de phases mésomorphes du 12CB en volume, et sont en accord avec les mesures de calorimétrie et de diffraction.

Une série de mesure a été réalisé ensuite pour le 12CB confiné dans les membranes d'alumine poreuses (Figure 8, cercles vides). La transition I-SmA apparaît à la même température que celle du 12CB en volume, en accord avec les mesures de diffraction de neutrons. En revanche, la cristallisation/fusion est repoussée vers les basses températures

(305K) et l'effet d'hystérésis associé devient très élevé. Cette différence importante des températures de fusion suggère que la configuration cristalline obtenue dans les Anopore diffère de celle du cristal liquide en volume, comme discuté précédemment pour les données de diffraction de neutrons (Figure 3). Une différence est aussi observée dans le domaine de la phase smectique (305K-331K) entre le 12CB en volume et le 12CB confiné dans les Anopore : les valeurs de ε' mesurées dans la phase smectique au refroidissement et après fusion du cristal sont significativement différentes. On retrouve ainsi sur une observable contrôlée par la mise en ordre orientationnelle du CL le comportement observé sur la mise en ordre smectique translationnelle.

Afin de mieux cerner l'origine de cette différence, l'analyse en fréquence de la permittivité a été effectuée. La Figure 9 (a) montre la partie imaginaire ε'' en fonction de la fréquence pour le système en volume (cercles pleins) et sous nanoconfinement (cercles vides) dans la phase smectique à 325K. A basse fréquence on voit la contribution de la conductivité tandis que vers les hautes fréquences (MHz), on remarque la présence de deux pics correspondants à deux modes de relaxation. L'étude de ces pics sera détaillée pour le 12CB en volume dans le chapitre IV. La similarité entre les pics du 12CB en volume et ceux du 12CB confiné dans les Anopore suggère d'une part que la nature des modes observés est peu affectée par le confinement, et d'autre part qu'on conserve en moyenne un alignement moléculaire similaire (parallèle au champ électrique) dans les deux configurations. Une discussion plus approfondie de la nature et du comportement de ces modes de relaxation moléculaire sera présentée dans le chapitre IV.

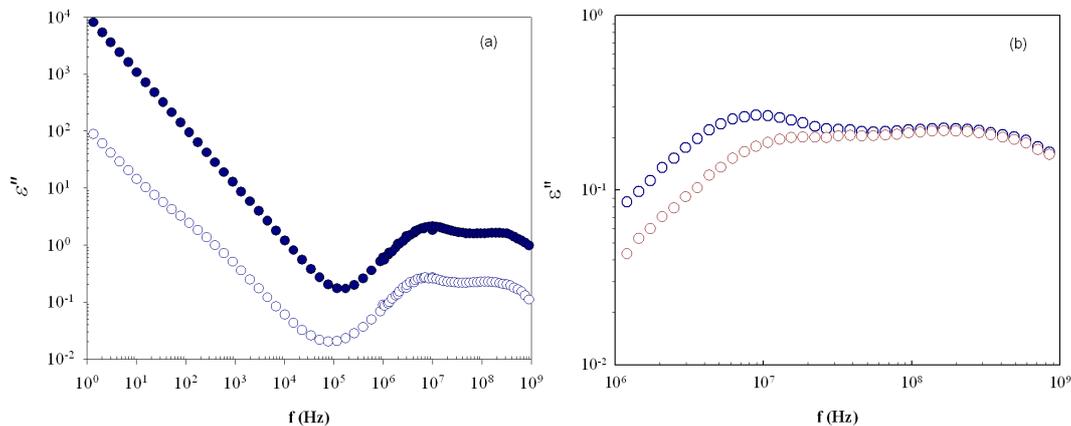


Figure 9 : (a) spectre diélectrique du 12CB en volume (cercles pleins) et du 12CB confiné dans l'alumine poreuse (cercles vides). (b) spectre diélectrique de la phase smectique du 12CB confiné à 325K obtenue après refroidissement de la phase I (cercles bleus) et après fusion (cercles rouges).

Nous avons ensuite comparé, dans la Figure 9 (b), le spectre diélectrique de la phase smectique du 12CB confiné à 325K obtenue après refroidissement de la phase isotrope (cercles bleus) et après réchauffement de la phase cristalline (cercles rouges). La dispersion

diélectrique ($\Delta\epsilon$) du mode le plus lent (\sim Mhz) apparaît réduite après la fusion du cristal et la position du maximum du pic est décalée vers une fréquence plus élevée. Cette décroissance suggère une diminution de la population moléculaire orientée suivant l'axe des pores après cristallisation. De plus, le décalage en fréquence suggère l'apparition d'une nouvelle contribution relaxationnelle : celle-ci pourrait avoir pour origine des fluctuations de dipôles orientés en moyenne différemment par rapport au champ appliqué. Cette observation est cohérente avec les résultats de diffraction qui mettent en évidence une structuration smectique perpendiculaire à l'axe des pores.

Dans le but d'aborder une analyse plus quantitative de ces différentes populations, des mesures de l'ordre orientationnel nématique par biréfringence optique ont été réalisées sur le 12CB confiné dans l'alumine poreuse (Figure 11). La biréfringence a été mesurée en supposant que l'indice extraordinaire est suivant l'axe des pores alors que l'indice ordinaire est suivant la direction perpendiculaire à l'axe des pores (Figure 10).

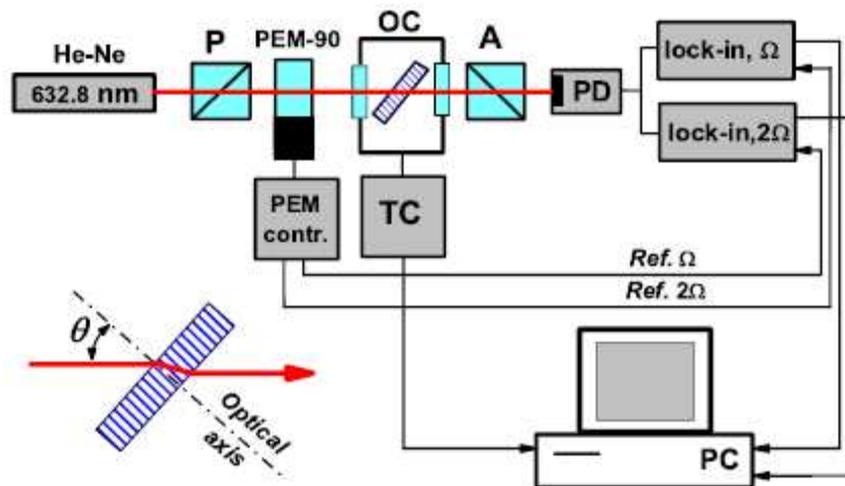


Figure 10 : Dispositif expérimental de la biréfringence optique ^[16].

A haute température (phase isotrope du cristal liquide), la biréfringence apparaît limitée à une valeur très faible, ce qui correspond vraisemblablement à une contribution résiduelle de forme ou de contrainte de la matrice d'alumine. En descendant en température (cercles bleus) avec un pas de 0,05K/min, un saut brutal de la biréfringence Δn^c indique la transition I-SmA. La valeur positive de Δn^c suggère une orientation moléculaire majoritairement axiale et représente approximativement 50% de la valeur en volume, ce qui est en accord avec la porosité de la matrice.

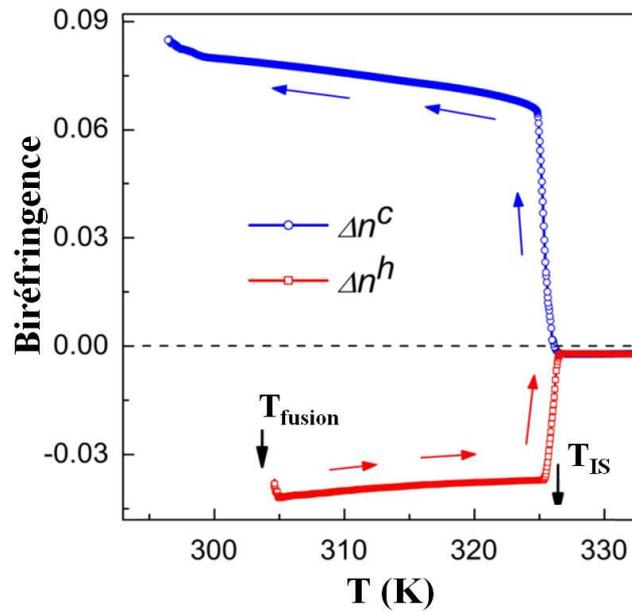


Figure 11 : Biréfringence optique du 12CB confiné dans des matrices d'alumine poreuse en fonction de la température. La courbe bleue représente la réponse au processus de refroidissement de la phase isotrope jusqu'à la phase cristalline. La courbe rouge représente le processus de réchauffement jusqu'à la phase isotrope.

En réchauffant, à la même vitesse, depuis la phase cristalline (cercles rouges), une biréfringence négative Δn^h , d'amplitude deux fois plus faible que Δn^c , est détectée à partir de 304,5K. Cette valeur négative suggère un ordre nématique essentiellement perpendiculaire à l'axe des pores en bon accord avec les résultats de diffraction et de relaxation diélectrique.

Il est possible d'attribuer à ces observations différentes distributions spatiales du directeur smectique au sein des pores du $p\text{-Al}_2\text{O}_3$. Il est connu que les conditions d'ancrage moléculaire à l'interface solide/CL peuvent déterminer plusieurs configurations stables et métastables de phases nématiques et smectiques en géométrie cylindrique ^[17,18,19,20,21,22,23]. Si l'ancrage est homéotrope, le directeur nématique peut se développer perpendiculairement aux parois des pores d'une façon radiale. Cette configuration mène à des structures métastables (Figure 12) telle que planaire-radiale (PR), planaire polaire (PP) ou escaped-radiale (ER). En revanche, si l'ancrage est planaire sur les parois internes, d'autres configurations sont envisageables : planaire-circulaire (PC), circulaire planaire-polaire (CPP) ou bien escaped-circulaire (EC). Moins étudiées que les structures nématiques, il a été montré que des structures smectiques similaires pouvaient s'établir sous l'effet d'un confinement en géométrie cylindrique ^[19], la plus simple d'entre elles restant un simple alignement planaire-axial (PA).

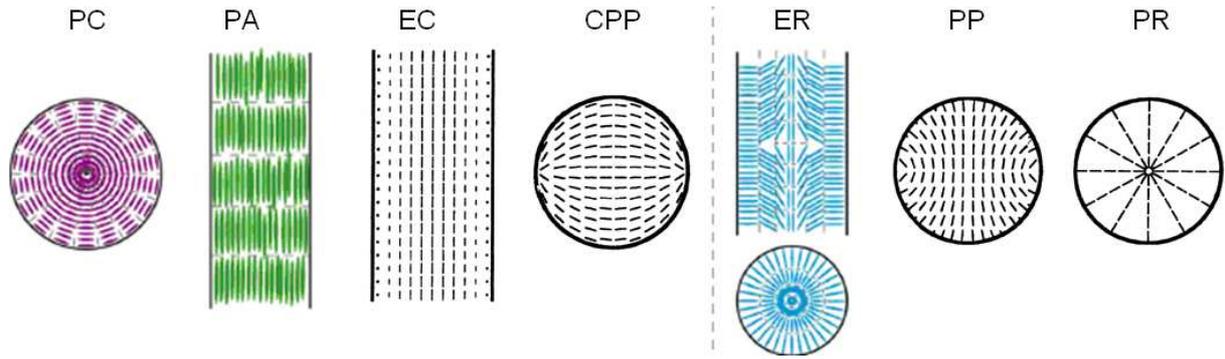


Figure 12 : Différentes configurations possibles du directeur nématique en fonction de l'ancrage moléculaire à la surface des parois internes des pores. Pour un ancrage planaire : PC planaire-circulaire, PA planaire axiale, EC escaped-circulaire^[17] et CPP circulaire planaire-polaire^[17]. Pour un ancrage homéotrope : ER escaped radiale, PP planaire polaire^[17] et PR planaire radiale^[17].

Au vu des différences que ces configurations présentent en termes de distribution d'orientation du directeur nématique par rapport à l'axe principal du cylindre, il apparaît clairement que seules certaines d'entre elles peuvent être compatibles avec les mesures quantitatives de la biréfringence optique du 12CB confiné. La valeur élevée de la biréfringence Δn^c mesurée au refroidissement indique un alignement nématique essentiellement axial. L'hypothèse d'une simple mise en ordre planaire-axiale (Figure 12) semble toutefois infirmée par les mesures de diffraction, qui montrent une coexistence entre orientations parallèles et perpendiculaires à l'axe des pores. Cette coexistence peut s'avérer hétérogène (configuration planaire-axiale au sein d'une majorité de pores et non axiale dans la minorité restante), ou bien homogène si le CL est orienté dans tous les pores suivant la même configuration. Dans ce dernier cas, la configuration la plus probable correspondrait à une distribution escaped-radiale. Kralj et Zumer^[15] ont montré que celle-ci peut être stable pour une structure smectique dans des cavités cylindriques uniquement dans le cas d'un fort ancrage homéotrope. Ce type d'ancrage étant défavorisé dans le cas des alumines sans traitement chimique de l'interface^[6], nous avons donc privilégié l'hypothèse hétérogène dans le traitement quantitatif des données de biréfringence, en négligeant en première approximation la contribution minoritaire non axiale.

La constante diélectrique $\varepsilon = n^2$ de l'échantillon peut être évaluée à l'aide de l'approximation de Bruggeman du milieu effectif^[24] par :

$$n^2 = (1 - P)n_{Al_2O_3}^2 + Pn_{CL}^2 \quad (3)$$

avec P la porosité de la matrice poreuse, n l'indice de réfraction effectif du milieu cristal liquide-matrice de confinement, $n_{Al_2O_3}^2$ l'indice de réfraction de la matrice de confinement et n_{CL}^2 l'indice de réfraction du cristal liquide confiné dans les pores. Notons respectivement n_e et

n_o les indices de réfraction extraordinaire et ordinaire du cristal liquide. Dans le cas d'une configuration planaire-axiale, $n_{CL,\parallel}^2 = n_e^2$ et $n_{CL,\perp}^2 = n_o^2$ alors que pour toute configuration qui ne présente aucun alignement axial, $n_{CL,\parallel}^2 = n_o^2$ et $n_{CL,\perp}^2 \approx (n_o^2 + n_e^2)/2$. Si on suppose que ces deux situations extrêmes correspondent respectivement aux ordres établis durant le refroidissement et après fusion du cristal, on obtient :

$$\frac{\Delta n^h}{\Delta n^c} = -\frac{K}{2} \approx -\frac{1}{2} \quad (4)$$

avec

$$K = \frac{n_{\parallel}^c + n_{\perp}^c}{n_{\parallel}^h + n_{\perp}^h} \approx 1 \quad (5)$$

ce qui est en accord avec les observations expérimentales, plus précisément autour de 315K.

En réalité, comme le montre la Figure 11, le rapport $\Delta n^h/\Delta n^c$ évolue lentement en température, à cause de l'évolution du paramètre d'ordre nématique $Q \propto \Delta n = n_e - n_o$ du cristal liquide qui détermine essentiellement la valeur de K.

En conclusion, les résultats complémentaires de diffraction de neutrons, de spectroscopie diélectrique et de biréfringence optique mettent en évidence de manière cohérente une transition entre deux configurations du directeur smectique du 12CB confiné dans les Anopore. Sur la base de mesures de résonance magnétique nucléaire, Jin et al. ^[5] proposent qu'une telle transition correspond à une transition d'ancrage entre structures métastables pilotée par l'interface 12CB/p-Al₂O₃, et concluent à une valeur particulièrement faible de l'énergie d'ancrage de ce CL par rapport à l'ensemble de la famille des cyanobiphényles.

Toutefois, il apparaît clairement qu'un cycle cristallisation/fusion est un élément nécessaire à l'observation de la transition de configuration smectique, ce qui suggère que la cinétique de cristallisation joue un rôle majeur en privilégiant une direction de croissance rapide non compatible avec l'ordre lamellaire qui s'établit par refroidissement de la phase isotrope. La symétrie du confinement fait de l'axe des pores d'alumine une direction de croissance rapide naturelle lors de la cristallisation. En supposant que cette croissance rapide s'effectue favorablement dans le plan d'une couche smectique et se propage suivant l'axe des pores, la cristallisation doit donc favoriser une mise en ordre lamellaire perpendiculaire à cet axe, en prenant le pas sur l'ancrage moléculaire interfacial (faible) du CL. Si cet ordre est maintenu après fusion, une configuration smectique non axiale est alors attendue, en accord avec l'expérience. Ce mécanisme de cristallisation anisotrope résulte naturellement du couplage avec le caractère très fortement unidimensionnel de la structure poreuse, et s'apparente ainsi à

un mécanisme de Bridgman à une échelle de 200 nm. Il est remarquable qu'un tel processus a été également observé dans le cas d'autres phases lamellaires d'alcane et alcools linéaires sous nanoconfinement fortement anisotrope ^[25].

II. Transition directe I-SmA du 12CB confiné dans du silicium poreux.

L'étude précédente du confinement du 12CB dans les membranes Anopore a permis de mettre en évidence une expression particulière du couplage entre les propriétés structurales du CL et la géométrie fortement anisotrope de la matrice poreuse, essentiellement au travers d'un alignement des phases mésogènes suivant l'axe principal des pores. Pour cette taille de pores, la frustration élastique qui résulte de la compétition entre phénomènes d'ancrage et confinement unidirectionnel reste relativement faible, et apparaît au travers d'une importance accrue de mises en ordres secondaires métastables et d'effets cinétiques. En revanche, les caractéristiques thermodynamiques essentielles des phases en présence (températures de transition, caractère premier ordre des transitions) sont peu modifiées par rapport au CL en volume.

Les études menées préalablement par R. Guégan ^[26] sur le 8CB ont montré que cette situation devenait fondamentalement différente lorsque le CL est confiné dans du silicium poreux. Bien que ce dernier conserve les mêmes caractéristiques topologiques que les Anopore (ensemble de pores unidirectionnels non interconnectés), la transition N-SmA du 8CB apparaît très fortement affectée par le confinement, au point de disparaître au profit d'une mise en ordre smectique à courte portée. Cette situation révèle la prédominance dans ce cas d'effets de désordre gelé induits par le silicium poreux, qui peuvent être partiellement rationalisés dans le cadre de théories de champs aléatoires adaptées à la phénoménologie de la transition N-SmA (essentiellement second ordre en volume) ^[27].

A ce jour, il existe très peu d'études dans la littérature de tels effets de désordre gelé sur une transition de phase directe I-SmA d'un CL, qui dans le cas de la famille des cyanobiphényles présente invariablement un caractère fortement premier ordre. Bellini et al. montrent par des mesures de diffusion de rayon X que le caractère premier ordre de la transition I-SmA du 10CB confiné dans de l'aérogel reste préservé. Ils observent une coexistence de phase isotrope-smectique sur l'ensemble du système ^[28].

En plus de tels effets de désordre gelé, le silicium poreux présente un caractère fortement unidirectionnel, et permet ainsi d'aborder expérimentalement les effets particuliers attendus lors d'une transition de phase soumise à des champs aléatoires anisotropes.

Nous présenterons ainsi dans cette partie l'étude de la transition I-SmA du 12CB qui est à la fois directe et de caractère premier ordre sous l'effet d'un désordre gelé anisotrope.

II.1. Mise en ordre smectique

La séquence de phase du 12CB confiné dans des matrices de silicium poreux est présentée Figure 13 en comparaison avec celle de l'échantillon en volume au travers de mesures de calorimétrie à balayage. L'échantillon confiné est chauffé de 260K à 370K avec une vitesse de $10\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$. La fusion du cristal est détectée par un pic endothermique à 293,4K et la transition SmA-I à 333,5K

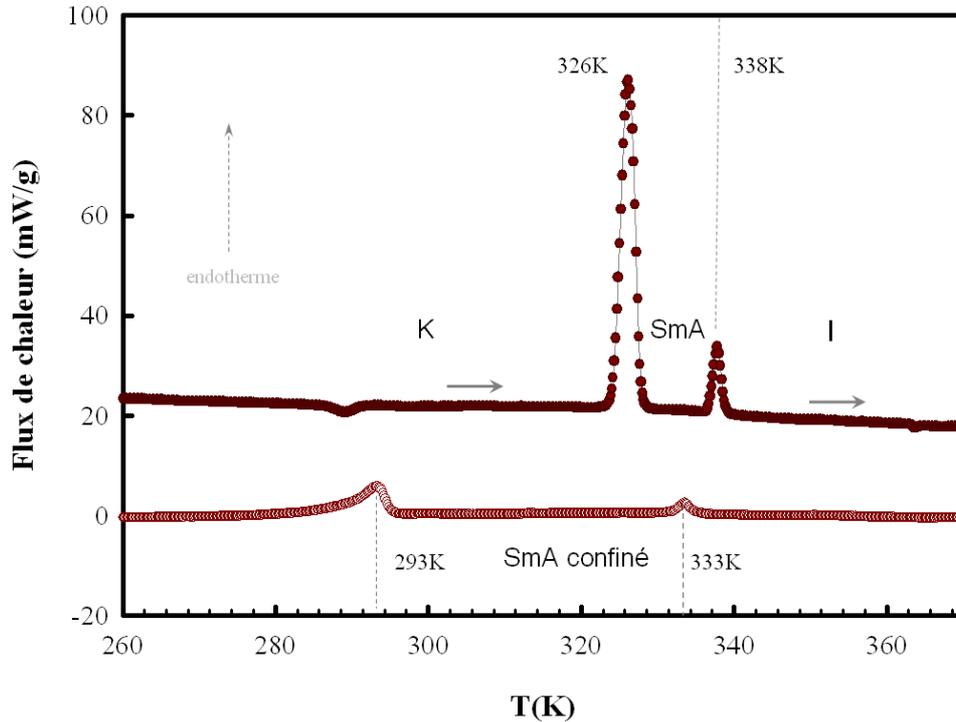


Figure 13 : Mesure de calorimétrie du 12CB confiné dans du silicium poreux pendant le réchauffement (cercles vides) et comparé par rapport au volume (cercles pleines).

Des décalages très importants des températures de transition sont observés : $-4,3\text{K}$ pour la transition SmA-I et $-32,8\text{K}$ pour la transition K-SmA. Pour la transition SmA-I, le décalage ne peut pas être expliqué par un simple effet de Gibbs-Thomson sur des pores de 10nm de diamètre. D'après l'équation (1), on calcule un ΔT de 1,4K, inférieur au décalage observé expérimentalement, ce qui suggère l'existence d'autres effets qui repoussent la transition vers de basses températures.

La phase smectique du 12CB confiné s'étale sur une gamme de température d'une quarantaine de degrés, beaucoup plus large que celle du 12CB en volume ou confiné dans les Anopore. Une dépression aussi importante de la température de fusion ne peut également pas s'expliquer par une simple contribution interfaciale à l'énergie libre.

II.1.1. Facteur de structure statique

Les mesures de diffraction de neutrons ont été réalisées sur le diffractomètre G6.1 au laboratoire Léon Brillouin au CEA Saclay. Les matrices de silicium poreux ont été séchées et remplies de la même manière que les alumines poreuses. Plusieurs matrices de silicium ont été empilées l'une sur l'autre dans une cellule cylindrique de vanadium de 20mm de diamètre. Les spectres de diffraction ont été enregistrés sous incidence rasante afin de sonder la structure dans la direction parallèle à l'axe des pores. De manière générale, nous avons utilisé la même configuration expérimentale pour les mesures de diffraction que dans le cas des Anopore, en particulier les mêmes conditions de balayage thermique.

Au dessus de 327K (Figure 14, courbe rouge), le facteur de structure statique mesuré apparaît essentiellement plat, dominé par la contribution incohérente de l'échantillon. Ceci reflète l'absence d'ordre translationnel caractéristique de la phase isotrope. En descendant en température, un pic de Bragg apparaît à partir de 327K à $Q=0,156\text{\AA}^{-1}$ caractéristique d'une mise en ordre smectique suivant l'axe des pores. Contrairement aux mesures du 12CB en volume et confiné dans des Anopore, l'intensité de cette réflexion smectique évolue d'une manière progressive au refroidissement (voir aussi insert Figure 14). Au dessous de 275K, le 12CB cristallise. Cette cristallisation est détectée grâce à la disparition directe du pic smectique (Figure 15), accompagnée de l'apparition de plusieurs pics de Bragg à différentes valeurs de Q .

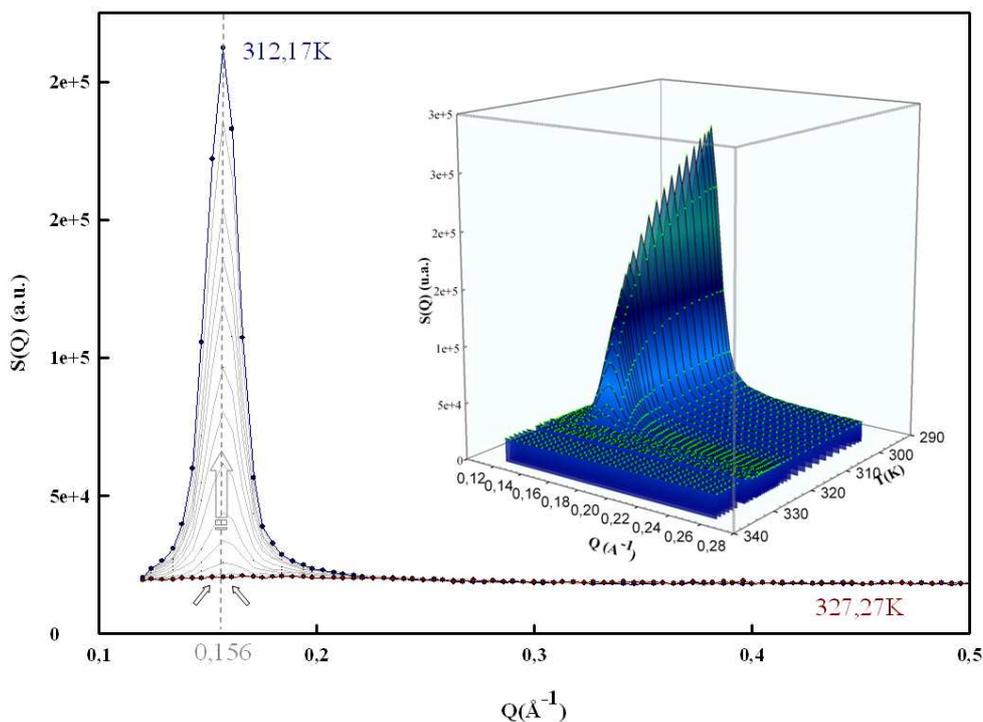


Figure 14 : Dépendance en température du facteur de structure statique $S(Q)$ du 12CB confiné dans du silicium poreux mesuré en géométrie de réflexion. En insert une représentation 3D de cette mesure montrant la croissance progressive du pic smectique.

La Figure 15 présente la comparaison des diffractogrammes du 12CB en volume (cercles bleus pleins), confiné dans les Anopore (en insert) ou confiné dans le silicium poreux (cercles bleus vides), mesurés à basses températures dans le domaine cristallin. Il apparaît clairement que la signature de diffraction du CL cristallisé dans le silicium poreux ne présente aucune réflexion en commun avec celle du CL en volume. Elle présente un pic principal fortement majoritaire à basse valeur de Q , qui suggère un ordre cristallin lamellaire texturé dans la direction des canaux. A l'évidence, le confinement dans le silicium stabilise un ordre différent de la phase cristalline stable observée en volume, ce qui confirme l'observation par calorimétrie d'une température de fusion également différente. Il n'existe pas à ce jour d'étude complète du polymorphisme cristallin du 12CB rapportée dans la littérature, qui permettrait une comparaison ou une assignation définitive des observations en confinement. Toutefois, la valeur particulièrement basse de la température de fusion observée dans le silicium poreux laisse à penser que la phase cristalline confinée puisse correspondre à une phase cristalline métastable du CL en volume, comme cela a pu être observé dans le cas d'autres cyanobiphényles ^[13]. R. Guégan a montré que la cristallisation du 8CB dans les nanocanaux de silicium peut conduire à deux phases cristallines qui se distinguent de celle observée en volume.

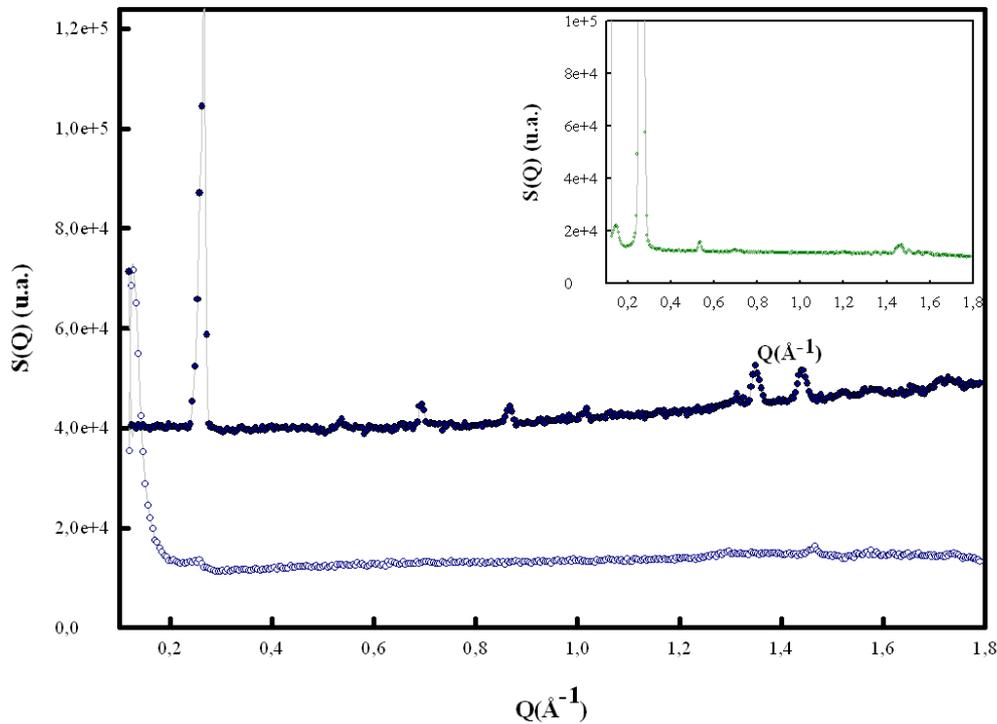


Figure 15 : Diffractogrammes de la phase cristalline du 12CB en volume (cercles pleins) à 298,8K, du 12CB confiné dans le silicium poreux (cercles vides) à 250,1K et confiné dans les Anopore à 298K (courbe verte en insert).

L'originalité du 12CB confiné dans le silicium poreux réside dans le comportement particulier de sa phase smectique, qui existe dans un domaine de température extrêmement étendu et semble se mettre en place continûment au refroidissement. Ceci contraste avec les observations en volume ou en confinement dans les Anopore, pour lesquelles la phase smectique s'établit à partir de la phase isotrope au travers d'une transformation brutale du premier ordre. Afin d'étudier les propriétés de cette phase confinée dans le silicium, nous avons mené une analyse détaillée du motif de diffraction autour du pic smectique, à la fois de sa distribution angulaire autour de l'axe des pores (par rocking curve), ainsi que de sa forme en fonction du vecteur de diffusion.

II.1.2. Etude du paramètre d'ordre smectique

II.1.2.1. Rocking curve

La distribution angulaire de l'intensité intégrée du pic smectique est représentée Figure 16. Bien que les mesures aux plus petits angles ne soient pas accessibles expérimentalement à cause d'un effet d'ombre (le faisceau diffracté s'établit dans le plan des couches poreuses et est fortement absorbé), cette mesure montre un seul pic centré à $\omega_s = 0^\circ$ (Voir géométrie Figure 2). Le confinement induit donc un alignement macroscopique purement uniaxial du directeur de la phase smectique parallèlement à l'axe des pores de la couche de silicium. Cette observation reste invariante quelle que soit le traitement thermique imposé, ce qui indique un couplage anisotrope plus fort que dans les Anopore, ne permettant ainsi pas la métastabilité de plusieurs configurations différentes du directeur smectique. Au vu de la taille des pores beaucoup plus petite que dans le cas des membranes d'alumine, ce couplage anisotrope fort ne semble pas surprenant, et est en tout point similaire à celui observé dans le cas du 8CB [13,26]. Toutefois, il s'accompagne d'une mosaïcité importante autour de l'orientation principale (beaucoup plus importante que dans le cas des Anopore), comme en témoigne la largeur angulaire observée sur la rocking curve. Cette mosaïcité suggère l'existence d'un désordre orientationnel imposé par la matrice poreuse, et ce malgré son caractère unidirectionnel particulièrement marqué.

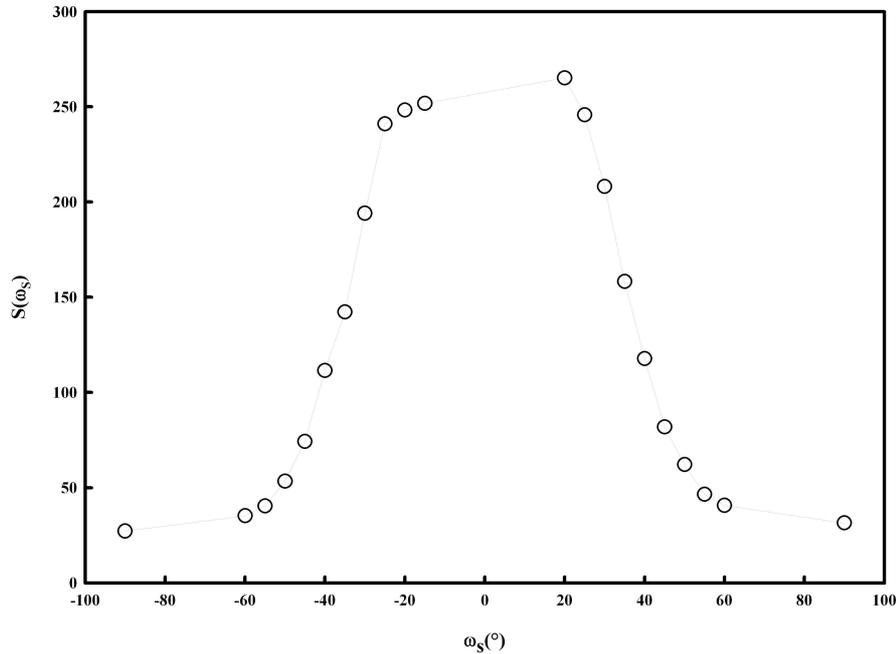


Figure 16 : Intensité intégrée $S(\omega_s)$ du pic de la réflexion smectique du 12CB confiné dans du silicium poreux en fonction de l'angle d'incidence ω_s à 306K.

Ces observations sont similaires à celles rapportées dans le cas du 8CB, et on peut donc s'attendre à ce que le confinement du 12CB dans le silicium poreux mène également à l'observation d'effets de désordre gelé importants.

Dans le cas du 8CB, ceux-ci se manifestent de manière flagrante au travers de la transition nématique-smectique, celle-ci disparaissant au profit d'une mise en ordre smectique restreinte à des corrélations à courte portée ^[28]. Dans ce cas précis, pour lequel l'ordre smectique apparaît à partir d'un ordre nématique saturé, les travaux de Radzihovsky, Toner et Bellini ^[29,30] proposent un cadre théorique adapté permettant de rendre compte de la frustration élastique de l'ordre smectique sous l'effet de champs de déformation aléatoires statiques, résultant en une disparition du point critique N-SmA.

Dans le cas du 12CB, la transition vers l'ordre smectique s'opère en volume directement à partir de la phase isotrope. De cette nouvelle situation découlent des différences fondamentales par rapport au cas du 8CB. Elle implique avant tout qu'au moment de la transition, l'ordre nématique n'est pas saturé, mais n'existe au contraire qu'au travers de fluctuations locales au sein de la phase isotrope. Ainsi que l'a montré P.-G. de Gennes ^[31] [voir aussi chapitre II], le couplage du paramètre d'ordre smectique à ces fluctuations nématiques entraîne un caractère fortement premier ordre de la transition I-SmA. On doit ainsi s'attendre à un comportement nouveau du CL à l'approche de la transition sous

nanoconfinement, puisque ce caractère premier ordre implique un couplage du désordre imposé par la matrice à la mise en ordre smectique au travers d'un mécanisme radicalement différent de nucléation et de croissance, et non plus de divergence de fluctuations smectiques d'origine thermique. Bellini et al. [28] ont ainsi souligné l'importance de l'intervalle de métastabilité autour de la transition I-SmA du 10CB confiné dans des aérogels, qui peut accommoder des zones de coexistence de phases. En second lieu, le fort couplage entre les deux paramètres d'ordre nématique et smectique, fort pour le 12CB, laisse à penser que les effets de désordre gelé peuvent dans ce cas trouver des signatures expérimentales sur des observables directement liées au paramètre d'ordre orientationnel. Ce point sera illustré par la suite dans ce mémoire. L'importance du couplage nématique-smectique au regard des paramètres qui gouvernent la phénoménologie de la mise en ordre smectique sous désordre gelé a été fortement mise en avant par Garland et al. [32], qui ont proposé une synthèse relativement complète du comportement du 8CB confiné dans des aérosils isotropes ou anisotropes, et ont montré que l'amplitude du désordre s'opposait à l'effet de couplage en influant directement sur la nature critique de la transition de phase. Toutefois, il n'existe encore à ce jour pas de cadre théorique complet décrivant les effets de champs aléatoires gelés se couplant élastiquement à la fois aux paramètres d'ordre smectique et nématique.

L'objectif des paragraphes suivants est ainsi de présenter l'analyse approfondie des effets de désordre gelé sur la mise en ordre smectique du 12CB confiné dans le silicium poreux, par des approches expérimentales complémentaires de diffraction de neutrons et de biréfringence optique en collaboration avec l'université de Saarbrücken.

II.1.2.2. Analyse du pic smectique

La dépendance en température de l'intensité intégrée du pic smectique $I(T)$ du 12CB en volume et confiné dans le silicium poreux est présentée dans la Figure 17.

Pour le 12CB confiné, durant le refroidissement de 340K jusqu'à 250K (cercles vides bleus), le passage de la phase I vers la phase SmA est observé à $T_{IS}^{pSi} = 326,5K$ décalée de -5K par rapport à l'échantillon en volume (cercles pleins bleus). Cela est en accord avec les mesures de calorimétrie. La transition I-SmA apparaît continue, ce qui contraste avec le comportement en volume ou en confinement dans les Anopore. Cette augmentation s'étale sur une gamme de température de 51K, considérablement élargie (Figure 17). La cristallisation est repoussée vers des températures inférieures à $T_{SK}^{pSi} = 275K$.

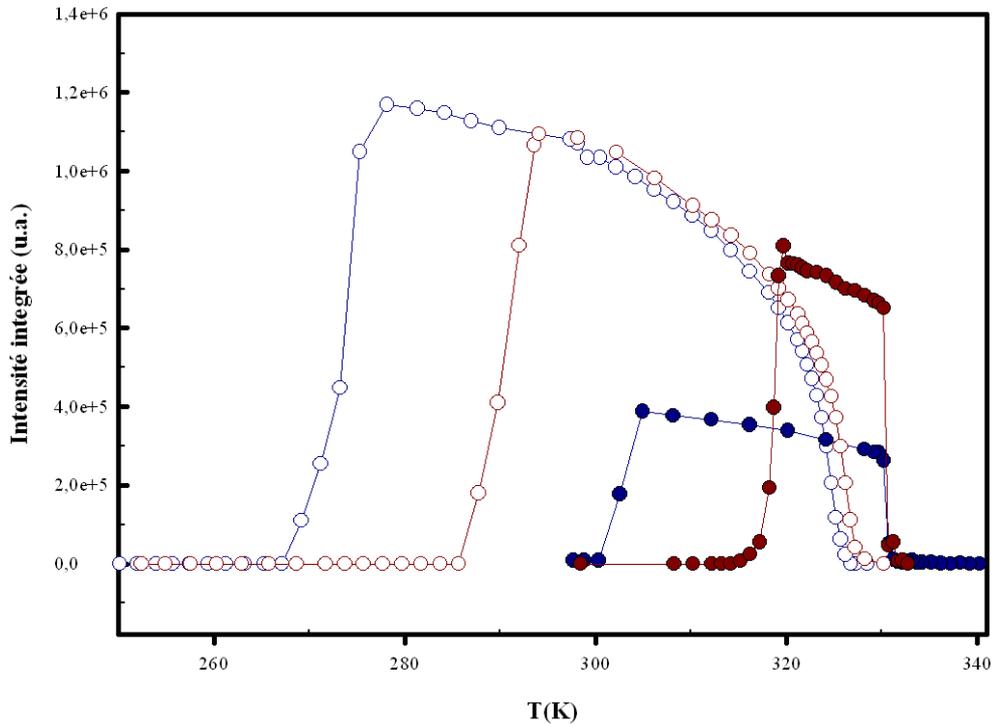


Figure 17 : Evolution en température de l'intensité intégrée de la raie smectique du 12CB en volume (cercles pleins) et du 12CB confiné dans le silicium poreux (cercles vides). Les courbes bleues (rouges) correspondent aux mesures durant le refroidissement (réchauffement) de l'échantillon. L'intensité intégrée de chaque mesure a été normalisée par rapport à sa valeur maximale.

Les mêmes mesures ont été réalisées durant le réchauffement de 250K jusqu'à 340K (cercles vides rouges). Le système confiné présente un très léger hystérésis inférieur à 2K pour la transition I-SmA, qui n'est pas significatif au vu des conditions seulement quasi-statiques du balayage en température. Un hystérésis de 16,5K est observé pour la transition K-SmA, une valeur qui n'est pas inhabituelle pour une cristallisation.

Au voisinage de T_{IS}^{pSi} , une telle montée continue de l'intensité diffractée pourrait être affectée par une éventuelle zone de coexistence de phases ^[28], le confinement à l'échelle nanométrique pouvant indirectement exacerber ce processus en influençant (ralentissant) la cinétique de croissance. Le 10CB confiné dans un aérogel ^[28] montre également une continuité de l'intensité smectique intégrée, associée à des longueurs de corrélation discontinues à la transition. Ceci va dans le sens d'une transition qui est toujours du 1^{er} ordre en confinement. Le cristal liquide transite dans ce cas de façon directe vers la phase smectique dans certains pores, alors que dans d'autres il est maintenu en phase isotrope sous-refroidie. La résultante pour ce système donne un comportement continu à l'intensité smectique qui croît grâce à l'augmentation de la fraction volumique smectique et non pas uniquement à la croissance du paramètre d'ordre lui-même.

Si elle se présentait dans le cas du 12CB, on s'attendrait à ce que cette situation s'accompagne d'un hystérésis marqué de la transition, ce qui est contraire à l'expérience. Pour une phase homogène, en revanche, cette intensité est proportionnelle au carré du paramètre d'ordre smectique, et les résultats de diffraction indiquent donc une montée progressive de ce dernier, suggérant ainsi que le caractère premier ordre de la transition I-SmA est fortement affecté par le confinement dans le silicium poreux. Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons étudié plus précisément le profil de la raie de diffraction pour en déduire la longueur de corrélation smectique. Les pics de réflexion smectique observés pour le 12CB confiné dans le silicium poreux montrent un élargissement qui se détache systématiquement de la résolution de l'appareil G6.1 (Figure 18).

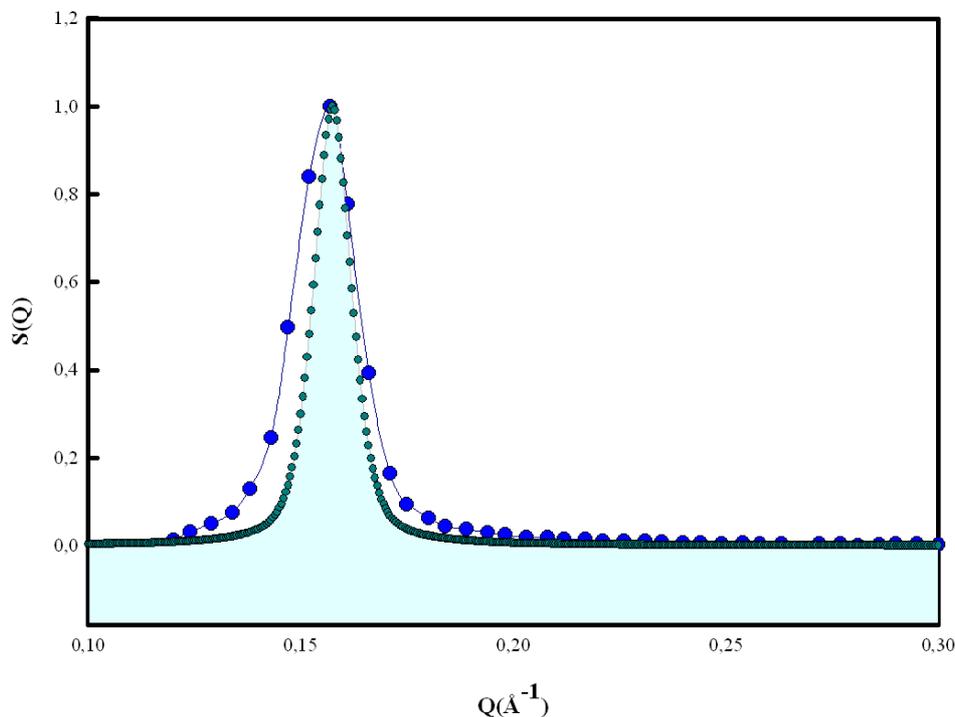


Figure 18 : Facteur de structure, normalisé par rapport à sa valeur maximale, du 12CB confiné dans le silicium poreux dans la gamme du pic smectique (cercles pleins bleus) à 297,4K après soustraction du bruit de fond mesuré dans la phase isotrope à 337K. Le pic plein représente la résolution du diffractomètre G6.1.

Cet élargissement montre que l'ordre smectique sous nanoconfinement anisotrope dans le silicium poreux ne s'étend plus à longue portée comme il est le cas pour le 12CB en volume. Afin d'étudier ces corrélations de portée finie de manière plus approfondie, nous avons ajusté la forme du pic en utilisant le formalisme (6) déduit des théories des champs aléatoires^[27]. En effet, une simple Lorentzienne, même modifiée par un terme correctif en Q^4 n'est pas suffisante pour tracer l'allure des données expérimentales comme dans le cas du 12CB en volume ou confiné dans les Anopore [cf. partie I]. L'ajout d'un terme supplémentaire de forme Lorentzienne au carré est nécessaire pour un ajustement acceptable du profil :

$$I(Q) = \frac{A_{thermique}}{1 + (Q_{//} - Q_0)^2 \xi_{//}^2 + Q_{\perp}^2 \xi_{\perp}^2 (1 + c Q_{\perp}^2 \xi_{\perp}^2)} + \frac{A_{désordre}}{\{1 + (Q_{//} - Q_0)^2 \xi_{//}^2 + Q_{\perp}^2 \xi_{\perp}^2 (1 + c Q_{\perp}^2 \xi_{\perp}^2)\}^2} \quad (6)$$

$A_{désordre}$ étant la susceptibilité du désordre.

Les données expérimentales en phase smectique ont été premièrement corrigées du bruit de fond incohérent par soustraction des données mesurées à haute température en phase isotrope. Elles ont été ensuite confrontées à l'équation (6) en tenant compte de la résolution finie du diffractomètre $R_{G_{6.1}}(Q)$, ainsi que la mosaïcité du pic smectique ($\omega_{HWHM} \approx 30^\circ$). Ce traitement préliminaire a été réalisé suivant l'expression suivante :

$$S(Q) = [1 - \cos(\omega_{HWHM})]^{-1} \int dQ' \int_0^{\omega_{HWHM}} R_{G_{6.1}}(Q - Q') I(Q) \sin(\omega) d\omega \quad (7)$$

où $S(Q)$ est le facteur de structure statique comparé à l'expérience et ω est l'angle formé par le plan de la surface de la matrice de silicium et le faisceau de neutrons (Figure 2).

Afin de minimiser le nombre de paramètres libres dans l'affinement, nous avons, en l'absence de données spécifiques pour le 12CB dans la littérature, fixé le paramètre c à 0,2 qui correspond à celle du 8CB en volume d'après Ocko et al. ^[12]. En fait la valeur de ce paramètre a très peu d'influence sur la qualité du fit. De leur côté, Bellini et al. ont choisi une valeur nulle dans leur étude du 8CB dans des aérogels ^[29] alors que Guégan et al. ont utilisé cette valeur pour décrire le profil smectique du 8CB confiné dans le silicium poreux. De plus, ils ont supposé que le rapport $3 < \xi_{//} / \xi_{\perp} < 4$ du 8CB en volume est aussi valable pour le 8CB confiné dans le silicium poreux. Dans notre analyse, l'utilisation du même rapport nous a permis d'obtenir des résultats satisfaisants.

Le nombre de paramètres ajustés s'est donc limité à quatre : $A_{thermique}$, $A_{désordre}$, $\xi_{//}$ et Q_0 . La Figure 19 montre un exemple typique du fit réalisé sur une raie smectique à 308,2K du 12CB confiné dans le silicium poreux.

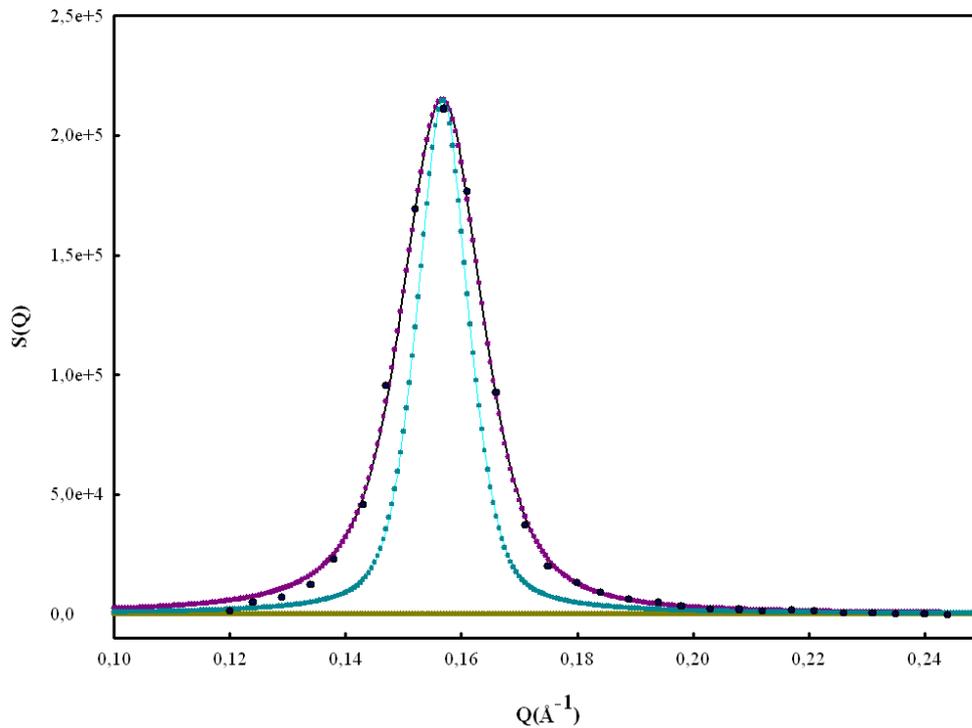


Figure 19 : Ajustement de la raie smectique du 12CB confiné dans le silicium poreux à 308,2K par un formalisme issu des théories des champs aléatoires. Les cercles pleins représentent les données expérimentales pour la raie smectique du 12CB confiné dans le silicium poreux. La résolution de G6.1, en bleu clair, normalisée par rapport au maximum du facteur de structure. La courbe jaune résume la contribution du paramètre thermique. Elle est négligeable par rapport au paramètre du désordre représenté en mauve. Le résultat total (courbe noire) des deux contributions est donc confondu avec le paramètre du désordre.

Le facteur de structure du 12CB smectique dans le silicium poreux (cercles bleus pleins) se montre plus large que la résolution de G6.1 (courbe bleue claire). La contribution thermique (courbe jaune) est négligeable par rapport à la contribution du désordre gelé (courbe mauve). Le fit total, représenté en noir, est quasiment superposable au pic relatif au terme du désordre.

Au dessus de T_{IS}^{pSi} , l'intensité mesurée est nulle. En dessous de cette température, nous avons remarqué que c'est essentiellement la contribution du terme de désordre qui décrit l'allure de la raie smectique. Aucune contribution thermique n'a été observée sur toute la gamme de température. En fait l'ajout d'une valeur $A_{thermique}$ n'améliore pas la qualité du fit et entraîne souvent des divergences non physiques des différents paramètres. Un premier point remarquable est qu'aucune fluctuation pré transitionnelle n'est observée dans la phase isotrope au voisinage de la transition, contrairement au cas de la transition continue N-SmA du 8CB confiné dans le silicium poreux ^[26]. Ce résultat rappelle le caractère fortement premier ordre de la transition du CL en volume.

Les longueurs de corrélations smectiques, déduites de ce fit, sont reportées Figure 20.

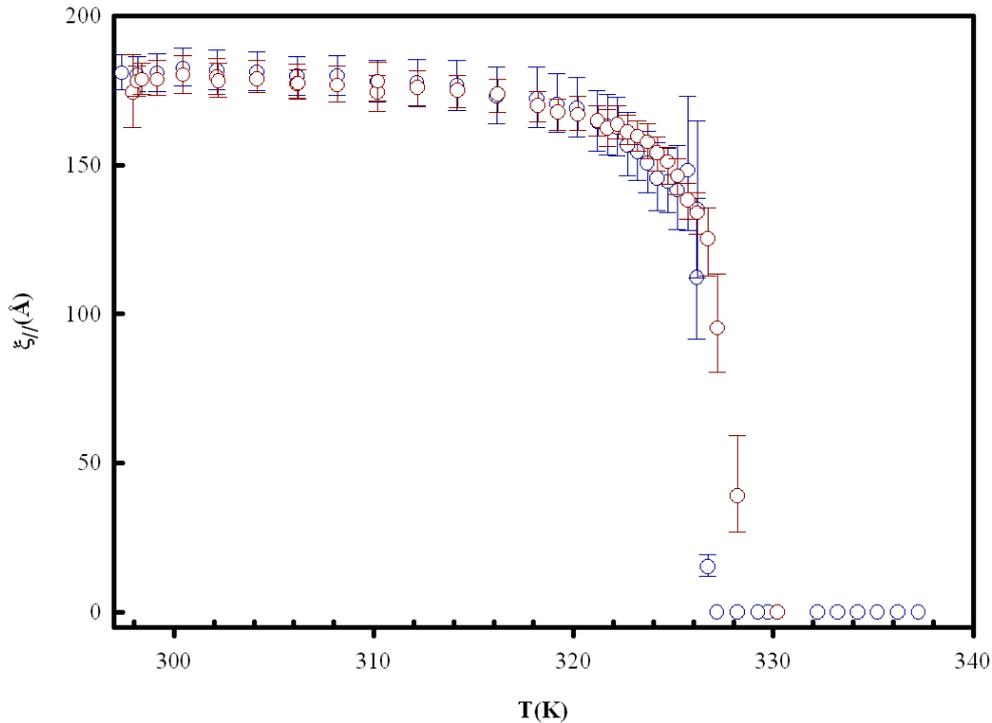


Figure 20 : Longueurs de corrélation smectique, parallèles au directeur smectique suivant l'axe des pores, déduites de l'ajustement des données enregistrées durant le réchauffement (cercles rouges) et le refroidissement (cercles bleus).

Pour des températures immédiatement inférieures à T_{IS}^{pSi} , le pic smectique se révèle beaucoup plus large que la résolution de l'appareil, révélant des longueurs de corrélation inférieures à 50\AA . Ce résultat est important car il contraste à l'évidence avec le comportement attendu pour une transition du premier ordre, pour laquelle les corrélations smectiques s'établissent à longue portée dès la température de transition, une fois que la croissance de la phase basse température est aboutie (comme c'est le cas pour le 12CB en volume). Par opposition, $\xi(T)$ croît continûment au-dessous de T_{IS}^{pSi} , rappelant un régime de fluctuations à l'approche d'une température critique. Cette croissance s'établit toutefois sur une gamme de température très étendue (près de 50 K), pour atteindre une valeur finie, révélant donc une mise en ordre smectique à courte portée.

Un tel phénomène n'a jusqu'à présent pas été observé. Dans notre étude, la transition I-SmA n'apparaît plus du premier ordre, son caractère semble être fortement affecté par le confinement, et la forme du facteur de structure indique de manière non ambiguë la prédominance d'effets de désordre gelé. L'intensité intégrée du pic smectique $I(T)$ ainsi que les longueurs de corrélation smectiques $\xi(T)$ du 12CB confiné dans le silicium poreux montrent un caractère réellement continu au voisinage de la transition. Cette corrélation sature à des valeurs relativement faibles par rapport au CL en volume suggérant des domaines smectiques ordonnés à seulement courte portée. En revanche, nous n'avons pas observé de

fluctuations thermiques prétransitionnelles (Figure 20), suggérant que le caractère premier ordre de la transition n'a pas complètement disparu, au moins lors de son approche à haute température dans la phase isotrope confinée.

Sachant qu'il existe un fort couplage entre les deux paramètres d'ordre smectique η et nématique q pour le 12CB, nous avons souhaité savoir si les effets de désordre gelé sur le paramètre d'ordre translationnel mis en évidence par diffraction pouvaient trouver une expression au travers de paramètres orientationnels. Pour cela, nous avons mené l'étude directe du paramètre d'ordre nématique par des techniques d'ellipsométrie spectroscopique et de biréfringence optique.

II.2. Mesure du paramètre d'ordre nématique

II.2.1. Ellipsométrie spectroscopique

Nous avons réalisé des mesures d'ellipsométrie spectroscopique sur un spectromètre Uvisel (Horiba Jobin-Yvon) à l'institut de physique de Rennes. Nous avons mesuré les intensités I_S et I_C , fonctions des angles ellipsométriques ψ et Δ pour une matrice de silicium poreux vide oxydée puis imbibée de 12CB. Nous avons travaillé dans la gamme de longueurs d'onde comprise entre 800 nm et 2000 nm.

Les mesures des intensités I_S et I_C effectuées sur la matrice de silice poreuse vide montrent des franges d'interférences (Figure 22) relatives à la structure poreuse oxydée supportée sur un substrat silicium, qui agit comme une lame mince. Connaissant I_S et I_C , il est possible de déterminer l'indice de réfraction du milieu ainsi que son épaisseur en utilisant un modèle des fonctions optiques de l'échantillon. Nous avons donc procédé à un ajustement numérique, afin de reproduire les résultats expérimentaux, en prenant en compte plusieurs paramètres tels que l'épaisseur de la couche poreuse, la porosité qui est modélisée par un mélange air/silice et l'anisotropie qui est modélisée par un mélange de deux indices ordinaire et extraordinaire (Figure 21).

Couche poreuse	<input type="checkbox"/> F	<input type="checkbox"/> %	<input type="checkbox"/> E	Silice	78.96 %	<input type="checkbox"/> Air	21.04 %
	<input type="checkbox"/> F	<input type="checkbox"/> %	<input type="checkbox"/> O	Silice	76.20 %	<input type="checkbox"/> Air	23.80 %
Silicium				Silicium			

Figure 21 : Schéma représentatif du modèle utilisé en ellipsométrie. E et O correspondent respectivement aux indices extraordinaire et ordinaire. % correspond à la proportion de chaque constituant.

Nous avons modélisé le substrat (Figure 21) par une plaque composée de silicium cristallin, sur lequel repose une couche de silice poreuse de porosité de ~20%. Le meilleur ajustement du modèle aux données expérimentales est présenté Figure 22. La valeur de

l'épaisseur de 5,8 μm déduite de l'affinement est en accord avec les mesures de microscopie électronique à balayage réalisées à Lannion par M. Guendouz.

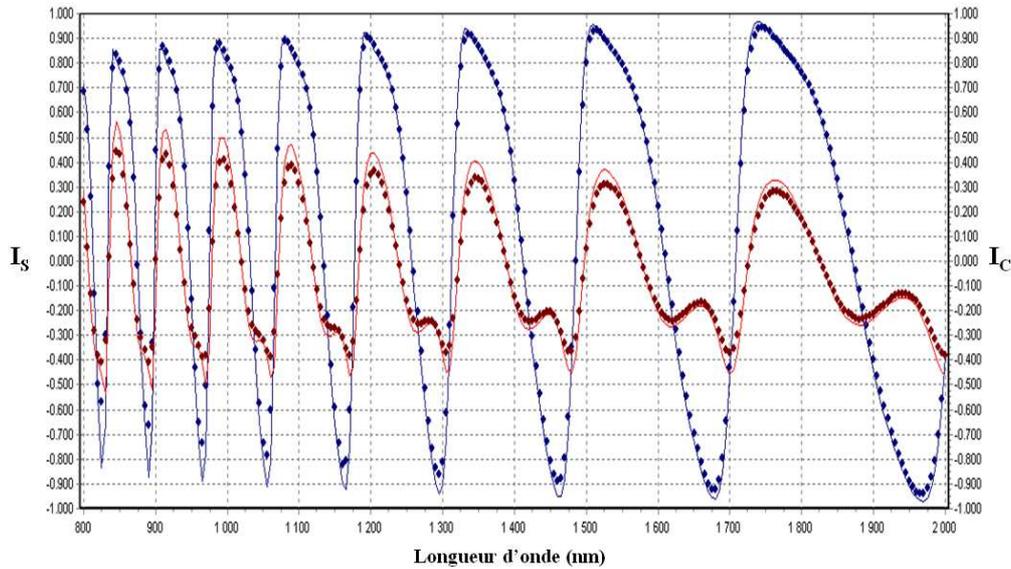


Figure 22 : I_S (points bleus) et I_C (points rouges) en fonction de la longueur d'onde. Les lignes continues représentent le résultat de l'ajustement.

Cette première étude permet de fixer un certain nombre de paramètres qui doivent rester constants lorsqu'on imbibe la membrane poreuse de cristal liquide (épaisseur et porosité). Dans ce cas, l'ajustement de la matrice pleine porte sur les propriétés de dispersion du 12CB.

La Figure 23 montre un spectre d'ellipsométrie du silicium poreux rempli de 12CB. En considérant la couche poreuse comme un mélange de cristal liquide et de silicium, nous avons employé le même modèle que pour la matrice vide (Figure 21). Pour le cristal liquide, nous avons utilisé, comme loi de dispersion, un indice constant en longueur d'onde parce que le choix de fonctions plus compliquées (la loi de dispersion de Cauchy ou d'un simple oscillateur) n'a pas permis d'améliorer la qualité de l'ajustement.

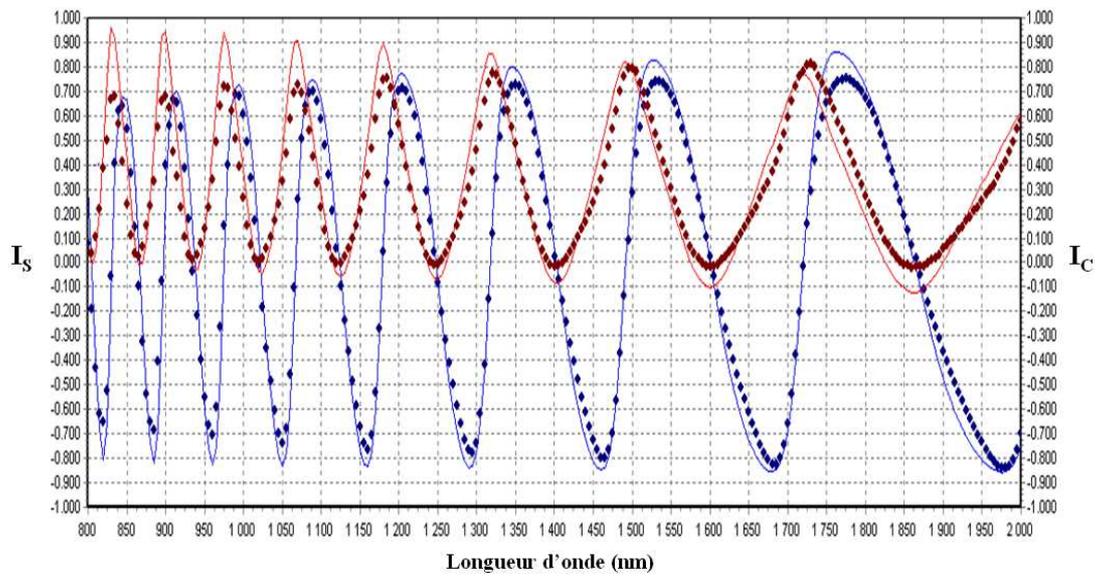


Figure 23 : I_S (points bleus) et I_C (points rouges) en fonction de la longueur d'onde mesurées pour la matrice de silicium poreux rempli de 12CB. Les lignes continues représentent le résultat de l'ajustement.

Afin de mesurer l'ordre nématique du 12CB confiné dans le silicium poreux, nous avons enregistré les spectres en fonction de la température en partant de 363K jusqu'à 253K avec un pas de 2K. De cette analyse on a déduit les indices de réfraction du 12CB confiné pour une polarisation parallèle et perpendiculaire à l'axe des pores. Le résultat est représenté dans la Figure 24.

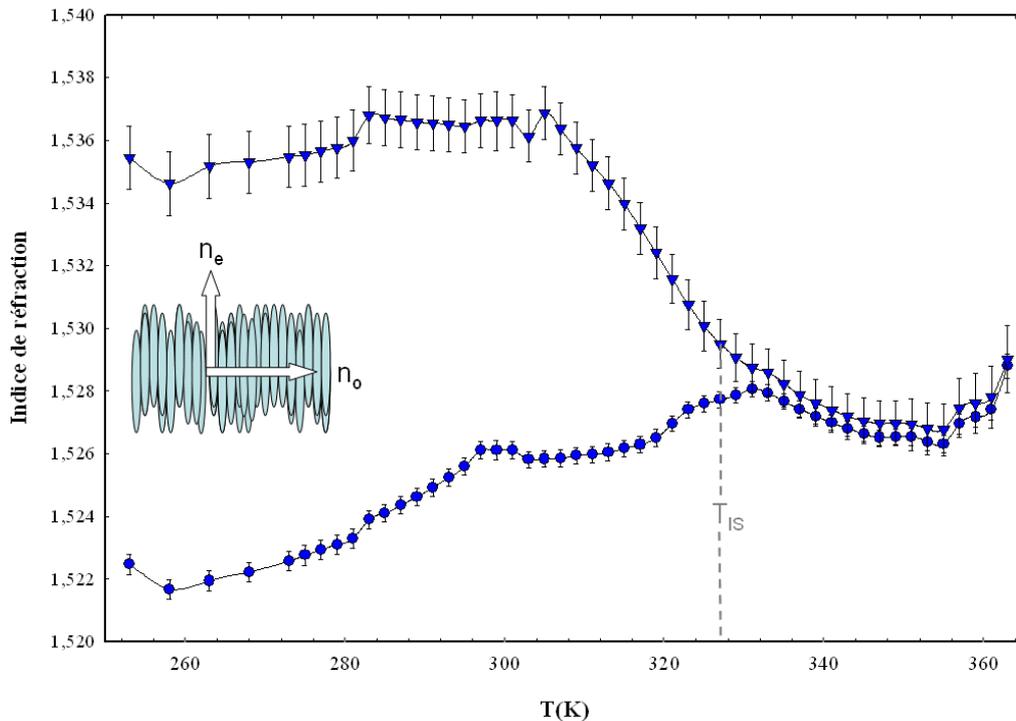


Figure 24 : Biréfringence mesurée entre les deux indices de réfraction ordinaire (cercles bleus) et extraordinaire (triangles bleus) durant le refroidissement (363K-252K) du système 12CB confiné dans le silicium poreux.

A haute température, les deux indices apparaissent égaux, reflétant ainsi un milieu isotrope. Au dessus de $T_{IS} = 327\text{K}$, une biréfringence commence à apparaître. Proportionnelle au paramètre d'ordre nématique ^[33], elle révèle un ordre orientationnel (couplé à l'ordre smectique) qui augmente de façon continue au refroidissement. D'un point de vue qualitatif, ce résultat reflète une orientation moléculaire privilégiée suivant l'axe des pores, et confirme l'absence de transition I-SmA du premier ordre, qui s'accompagne pour le 12CB en volume d'un saut du paramètre d'ordre nématique. L'orientation moléculaire parallèlement à l'axe des pores est en accord avec la caractérisation de l'ordre smectique par diffraction, et confirme que l'on se trouve toujours en présence d'une phase smectique de type A (directeurs smectique et nématique alignés).

D'un point de vue quantitatif, malgré cette mise en ordre orientationnelle clairement observée, les valeurs de biréfringence mesurées restent faibles, et atteignent un plateau de 0,013 en dessous de 253K. Cette valeur reste largement inférieure à celle trouvée pour le 8CB (une biréfringence de 1,605) confiné dans le silicium poreux ^[13]. Le couplage nématique-smectique étant beaucoup plus fort pour le 12CB que pour le 8CB, ce résultat nous semble surprenant.

L'intérêt de la technique d'ellipsométrie spectroscopique est de permettre en principe d'extraire les indices optiques du CL confiné en les discriminant de ceux de la matrice poreuse. Toutefois, malgré le protocole expérimental rigoureux que nous avons mis en place, les mesures de biréfringence obtenues restent entachées d'une certaine imprécision, due au caractère indirect de la mesure. Les indices sont extraits d'une procédure modèle-dépendante, qui en particulier ne prend en compte que de manière phénoménologique la biréfringence intrinsèque de la silice poreuse vide. De plus, nous avons constaté une reproductibilité insuffisante des mesures, dont nous n'avons pas pu élucider entièrement l'origine.

Face à ces difficultés, nous avons estimé nécessaire de compléter cette étude par une campagne de mesures beaucoup plus précises de la biréfringence, réalisées en collaboration avec A. Kityk (Saarbrücken).

II.2.2. Biréfringence optique

La Figure 25 présente la biréfringence optique Δn d'une couche autosupportée de silice poreuse imbibée de 12CB, en comparaison avec la biréfringence du CL en volume. Les mesures ont été réalisées à l'aide du même dispositif que celui utilisé sur les membranes Anopore [cf. Figure 10]. Δn (et donc le paramètre d'ordre nématique qui lui est proportionnel) apparaît discontinue pour le 12CB en volume (cercles pleins) à la température T_{IS}^{vol} correspondant à l'apparition du paramètre d'ordre smectique au travers de la transition premier ordre I-SmA. Le saut de biréfringence (environ 0,14) à la transition est en bon accord avec des mesures similaires rapportées dans la littérature ^[34].

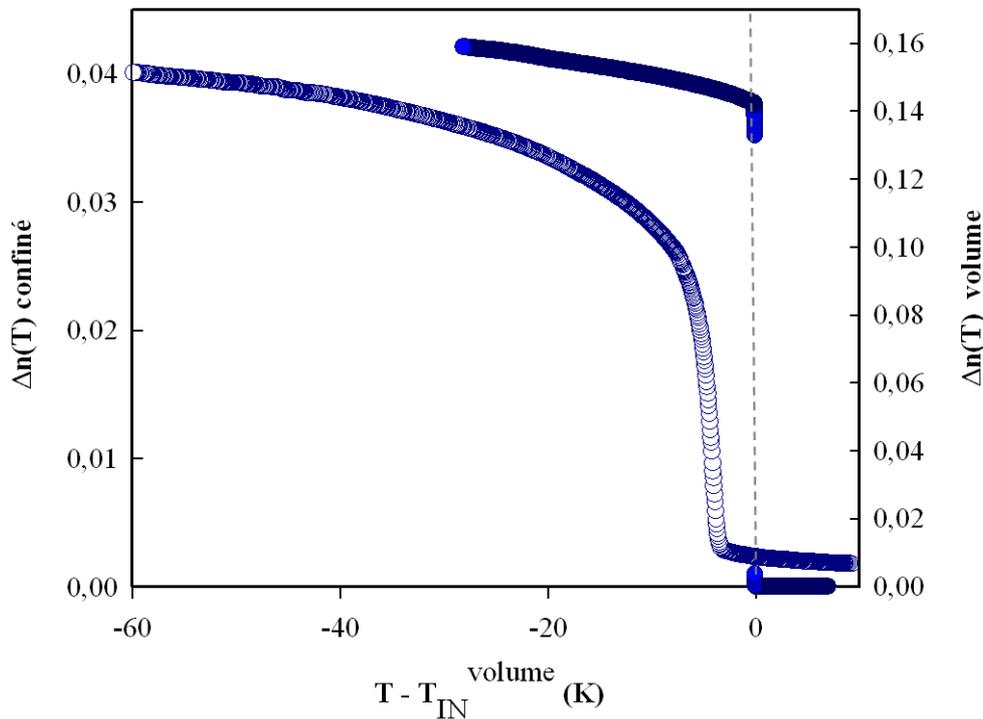


Figure 25 : la biréfringence optique du 12CB en volume (cercles pleins) et du 12CB confiné dans du SiO₂ poreux (cercles vides) sont représenté sur ce graphique. La température est normalisée par rapport à la température de transition I-N en volume.

Sur l'échantillon confiné (cercles vides), la biréfringence montre un comportement totalement différent. En premier lieu, le paramètre d'ordre orientationnel se révèle non nul à haute température. Ceci implique qu'au dessus de 326K, le 12CB confiné dans la silice poreuse n'est pas parfaitement isotrope, mais présente un léger ordre paranématique orienté dans le sens des canaux. Un tel alignement peut être une conséquence de phénomènes d'ancrage planaire à l'interface CL/solide, ou bien de manière homogène d'un effet de champ unidirectionnel imposé par la structure poreuse. Il est intéressant de noter que cet ordre paranématique ne s'accompagne pas d'un ordre parasmectique (qui aurait été révélé par nos mesures de diffraction). En second lieu, la biréfringence montre une augmentation continue mais brutale à $T = 326,4\text{K}$, confirmant ainsi la dépression de la température de transition de phase en confinement telle que nous l'avons observée par diffraction. Enfin, en descendant en température avec un pas de $0,05^\circ\text{C}/\text{min}$, le paramètre d'ordre nématique croît continûment jusqu'à une saturation autour de $\Delta n = 0,04$ à basse température (Figure 25). L'ordre de grandeur de ce plateau est en accord avec les mesures réalisées par ellipsométrie. En tenant compte de la porosité de la couche, cette valeur est cohérente avec seulement environ 75% de la valeur à saturation du CL en volume, ce qui suggère l'existence d'un certain désordre orientationnel en confinement. Le caractère continu de la transition I-SmA en confinement

dans la silice poreuse est quant à lui parfaitement confirmé par ces observations de l'ordre orientationnel, comme attendu au vu du fort couplage entre les deux paramètres d'ordre.

En résumé, la combinaison des mesures de diffraction et de biréfringence donnent une image assez complète de la transition I-SmA en confinement dans le silicium poreux. A haute température, le caractère fortement anisotrope de la matrice de confinement résulte en un léger ordre paranématique aligné suivant l'axe des pores, qui de manière surprenante ne s'accompagne pas d'un ordre équivalent parasmectique. Ces deux séries de mesures donnent respectivement accès aux paramètres d'ordre smectique et nématique, qui montrent de manière fortement couplée un comportement continu à la transition I-SmA sous confinement. Le caractère premier ordre de la transition en volume disparaît en confinement, comme l'atteste la croissance également continue des longueurs de corrélation smectiques.

II.3. Discussion

L'approche expérimentale présentée dans les paragraphes précédents met en évidence un résultat central : le caractère premier ordre de la transition I-SmA du 12CB en volume est très fortement affecté par le nanoconfinement. L'analyse détaillée de la forme du pic de diffraction a mis en évidence l'importance des effets de désordre gelé lors de l'établissement de l'ordre smectique. D'un autre côté, la biréfringence résiduelle à haute température témoigne d'un ordre paranématique qui suggère l'importance de la forte anisotropie de la structure poreuse, qui s'apparente à un fort champ unidirectionnel. De plus, la grande similarité des comportements en température des ordres translationnels et orientationnels souligne que le couplage entre eux, fort dans le cas du 12CB, peut également jouer un rôle important dans le mécanisme transitionnel sous nanoconfinement. Enfin, des effets secondaires liés aux phénomènes d'ancrage à l'interface CL/solide ne sont pas à exclure, même si leur expression ne semble pas dominer dans le silicium poreux contrairement au confinement dans les membranes Anopore.

Afin de mieux comprendre l'origine du comportement transitionnel du 12CB confiné, il est important de pouvoir discriminer lesquels de ces effets de désordre, de champ anisotrope et de couplage nématique-smectique déterminent le mécanisme de la mise en ordre en température. Pour cela, l'ensemble des données expérimentales collectées ont permis une description quantitative complète des comportements en température des deux paramètres d'ordre couplés nématique $q(T)$ et smectique $\eta(T)$ du 12CB confiné dans le silicium poreux, ainsi que de l'étendue spatiale des corrélations smectiques $\xi(T)$. Elles donnent ainsi l'opportunité de décrire de manière détaillée les lois d'échelle associées à ces mises en ordre, et de les comparer ainsi aux différents cadres théoriques existants.

II.4. Approche phénoménologique

Une première approche du problème consiste à intégrer les effets de champ unidirectionnel et de désordre dans une approche purement phénoménologique de type Landau-de Gennes [15,35,36,37] de la transition I-SmA. Cette démarche est naturelle, dans la mesure où elle s'est avérée par le passé d'une grande efficacité pour rendre compte des caractéristiques essentielles de l'ensemble des transitions mésogènes des CL en volume. Elle a permis en particulier de décrire de manière complète l'ensemble des propriétés de la famille des cyanobiphényles [cf. chapitre II]. De plus, il est bien connu que l'action d'un champ extérieur couplé au paramètre d'ordre influe directement sur le caractère critique de la transition. Le cas spécifique des transitions de premier ordre induites par fluctuations dans des systèmes à paramètres d'ordre couplés a récemment été traité [38], et présente une restauration d'un caractère critique sous anisotropie uniaxiale. Kutnjak et al. [36,37] ont adapté un modèle simple dérivé de la théorie de Landau – de Gennes (modèle KKLZ) dans le but de décrire le comportement des CL nématiques soumis à un confinement de basse dimensionnalité. Il a ainsi pu être démontré que les caractéristiques essentielles de la transition isotrope-nématique du 8CB dans le silicium poreux pouvaient être décrites dans un tel cadre théorique [16].

Dans le cas du 12CB, il est nécessaire d'étendre le modèle KKLZ au cas de deux paramètres d'ordre couplés [15,35]. Le point de départ consiste à développer l'énergie libre du système en puissances des paramètres d'ordre nématique (q) et smectique (η) sous la forme :

$$g = g_n + g_s + g_c + g_{des} + g_{aniso} \quad (8)$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{l} g_n = t_n q^2 - 2q^3 + q^4 \\ g_s = \Omega \left\{ t_s \eta^2 + \frac{\eta^4}{2} + \varepsilon \eta^6 \right\} \\ g_c = -Dq\eta^2 \\ g_{des} = \Delta t_n^{des} q^2 \\ g_{aniso} = -\sigma_n q - \sigma_s \Omega \eta \end{array} \right. \quad (9)$$

$$t_n = \frac{T - T^*}{T_{IN}^{vol} - T^*} \quad \text{et} \quad t_s = \frac{T - T_{NA}^{vol}}{T_{NA}^{vol}} \quad (10)$$

Les termes g_n et g_s représentent les contributions nématiques et smectiques d'un CL en volume. Suivant de Gennes, le couplage de l'ordre smectique aux fluctuations nématiques est traduit par le terme g_c .

L'anisotropie du confinement du CL est prise en compte au travers des paramètres de champ extérieur σ_n et σ_s , qui représentent respectivement le couplage des paramètres orientationnel et translationnel avec le champ unidirectionnel imposé par la matrice de confinement.

Enfin, une contribution supplémentaire g_{des} traduit de manière élémentaire la déstabilisation de l'ordre nématique par le désordre orientationnel introduit par la matrice. Cette représentation ne prend pas directement en compte l'idée de champs aléatoires. Elle se traduit ainsi par une simple renormalisation de la température de transition d'une quantité Δt_n^{des} (tel qu'observé expérimentalement). Par souci de simplicité, nous avons donc par la suite, et sans perte de généralité, posé $\Delta t_n^{des} = 0$.

Au vu de la simplicité du modèle, la minimisation simultanée de la fonctionnelle de Gibbs (8) par rapport aux deux paramètres d'ordre peut se faire aisément, au moins numériquement, et permet de déduire les évolutions en température $q(T)$ et $\eta(T)$. Nous avons résolu numériquement le problème dans un cadre adapté au 12CB, à savoir dans la limite d'un couplage fort ($D=2000$ [cf. chapitre II]) et en mappant le paramètre Ω de sorte qu'il représente le poids relatif des contributions nématique et smectique observées pour l'ensemble de la famille des cyanobiphényles ($\Omega=79000$) [36,37,39,40,41]. Nous avons ainsi pu étudier l'influence du champ anisotrope, en faisant varier numériquement les paramètres σ_n et σ_s .

La Figure 26 montre les valeurs d'équilibres des paramètres d'ordre nématique (courbes bleus) et smectique (courbes rouges) en régime de fort couplage nématique-smectique, en supposant dans un premier temps que le champ anisotrope ne se couple qu'au paramètre d'ordre nématique ($\sigma_s=0$). Pour $\sigma_n = \sigma_s = 0$, le modèle prédit un saut des deux paramètres d'ordres à $T = T_{IS}$, représentant ainsi la situation du 12CB en volume. Pour des valeurs faibles de σ_n ($0 < \sigma_n < 1,5$), on observe une augmentation de T_{IS}^{pSi} , qui traduit de manière non surprenante la stabilisation de l'ordre orientationnel par le champ unidirectionnel. Ce décalage est contraire à ce qui a été observé expérimentalement, mais est en partie attendu puisque le terme de désordre n'est pas pris en compte explicitement. De plus, le paramètre nématique n'est plus nul à haute température: le modèle prédit un ordre paranématique que l'on peut comparer aux mesures de biréfringence. Toutefois, malgré le fort couplage nématique-smectique, le paramètre d'ordre smectique reste nul au dessus de T_{IS}^{pSi} : l'ordre paranématique n'entraîne pas d'ordre parasmectique équivalent pour $\sigma_s=0$, ce qui est également en accord avec l'expérience. En revanche, le modèle prédit une transition paranématique-smectique qui reste toujours du premier ordre, même pour des valeurs importantes de σ_n .

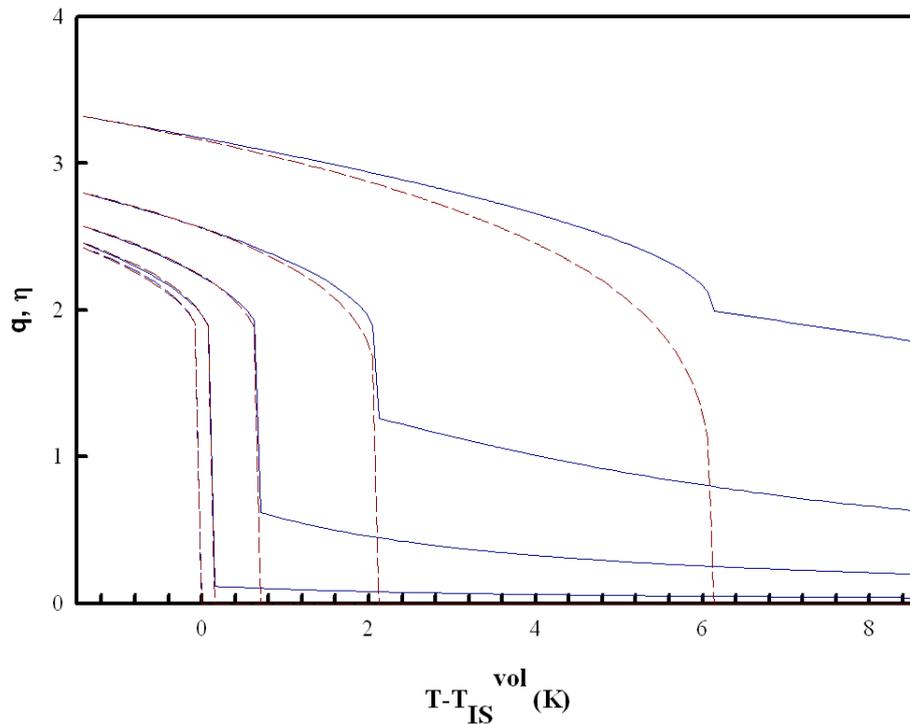


Figure 26 : Solution d'équilibre des paramètres d'ordre orientationnel (courbes bleues) et translationnel (courbes rouges) par le modèle KKLZ sous un fort couplage q, η . Les différentes courbes sont obtenues, de gauche à droite, pour $\sigma_s=0$ et $\sigma_n=0$; 1 ; 5 ; 15 et 50. Les courbes sont normalisées par rapport à la plus basse température de tel sorte que q de T_M soit égal à 1 pour un couplage $D=0$.

En supposant que le champ anisotrope se couple également directement au paramètre d'ordre smectique ($\sigma_s \neq 0$), il est possible de rendre compte d'une continuité de la transition, comme le montre la Figure 27. Au delà d'une valeur critique du paramètre de champ σ_s , le système change de comportement et la transition I-SmA devient une transition parasmectique-smectique continue. Cette situation rappelle l'évolution sous champ de la transition isotrope-nématique des cristaux liquides 7CB et 8CB confinés dans le silicium poreux ^[16].

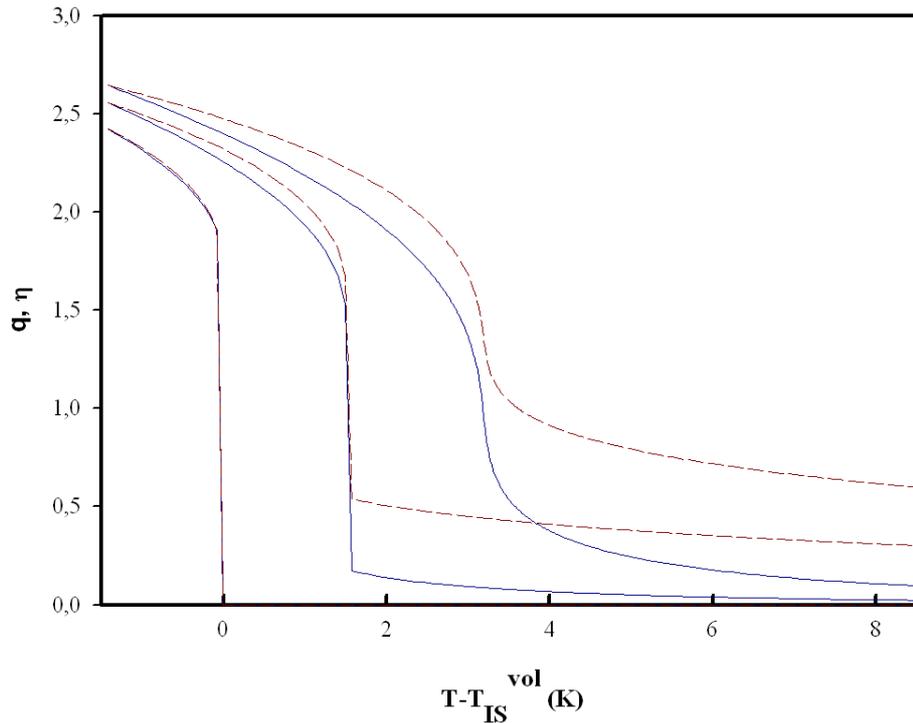


Figure 27 : Solution d'équilibre des paramètres d'ordre orientationnel (courbes bleues) et translationnel (courbes rouges) par le modèle KKLZ sous un fort couplage q, η . Les différentes courbes sont obtenues pour $\sigma_n = 0$ et $\sigma_s = 0 ; 0,002$ et $0,005$. Les courbes sont normalisées par rapport à la plus basse température de telle sorte que q de T_{NI} soit égal à 1 pour un couplage $D=0$.

En conclusion, contrairement au cas de la transition isotrope-nématique du 8CB confiné dans du SiO_2 poreux, la simple prise en compte des effets de champ anisotrope dans le cadre d'une approche de type Landau-de Gennes ne suffit pas à expliquer les observations expérimentales sur le 12CB confiné dans le silicium poreux. Alors que l'hypothèse d'un champ couplé au paramètre d'ordre nématique seul ne permet pas d'expliquer le caractère continu de la transition I-SmA, l'hypothèse d'un champ couplé directement à l'ordre smectique prédit à haute température un ordre parasmectique non observé expérimentalement.

Le désaccord avec l'expérience et cette approche phénoménologique simple nous laisse supposer que les paramètres topologiques du confinement ne sont pas à eux seuls pertinents pour capter l'ensemble des propriétés physiques du 12CB confiné à l'approche de la transition de phase. Il est donc nécessaire de réexaminer sous un autre angle l'importance d'autres aspects du problème, comme la nature exacte des fluctuations smectiques observées et la façon dont elles se mettent en place au refroidissement, ainsi que plus directement l'expression de désordre gelé, dont l'existence dans ce cas précis est mise en évidence au travers de la forme du facteur de structure.

II.5. Fluctuations smectiques et lois d'échelle

Une autre approche des propriétés transitionnelles des cyanobiphényles confinés a été proposée par Cruceanu et al. ^[42] et Liang et al. ^[43], qui ont analysé de manière semi-quantitative le comportement critique de la transition nématique-smectique du 8CB soumis à un confinement isotrope ou anisotrope dans des matériaux (aérosils) connus pour introduire un désordre gelé d'amplitude relativement bien contrôlée. Elle consiste à considérer que la transition étudiée est maintenue sous confinement, et conserve un caractère critique, dont la classe d'universalité peut être analysée en fonction de la topologie et de l'amplitude du désordre introduit par la matrice poreuse. Si elle fournit une analyse relativement détaillée du comportement apparent des exposants critiques effectifs observés, une telle approche suppose par principe que la phase ordonnée basse température existe toujours sous confinement, et ne tient pas compte de la nature restreinte à courte portée de l'ordre smectique observé. Si cette approximation reste acceptable dans le cas du confinement dans des aérosils pour lesquels les longueurs de corrélations mesurées à basse température restent souvent grandes, elle devient beaucoup plus discutable dans le cas du silicium poreux.

Dans leur travail, Garland et Iannacchione ^[44] mettent en exergue un certain nombre d'observations empiriques sur les effets de l'amplitude du désordre sur la nature critique de la transition. Dans le cas du 8CB, le couplage nématique-smectique est faible, et le CL présente une transition N-SmA du second ordre ou très faiblement premier ordre, présentant des exposants critiques caractéristiques d'un tricritique. Soumis à un désordre très faible (faible concentration d'aérosils), on reste proche de ce point, avec une valeur de l'exposant critique β associé au paramètre d'ordre smectique restant proche de 0,25. Lorsque la densité d'aérosils augmente, cet exposant augmente également, pour atteindre une valeur proche de 0,35 à fortes concentrations d'aérosils, valeur caractéristique de la classe d'universalité du modèle 3DXY, qui correspond comme l'a montré de Gennes ^[31] à la transition nématique-smectique en l'absence de couplage entre ces deux paramètres d'ordre. Par conséquent, Garland, Iannacchione et Leheny concluent que le couplage apparent entre les deux paramètres d'ordre s'éteint en augmentant l'amplitude du désordre gelé ^[32].

Un second résultat marquant de leur étude se révèle lorsque la matrice de confinement utilisée introduit un caractère anisotrope du désordre ^[42,43]. Par des mesures de calorimétrie, il apparaît que même avec une faible concentration d'aérosils, c'est-à-dire faible désordre anisotrope, l'exposant critique du paramètre d'ordre est proche de 0,35 (comportement 3DXY).

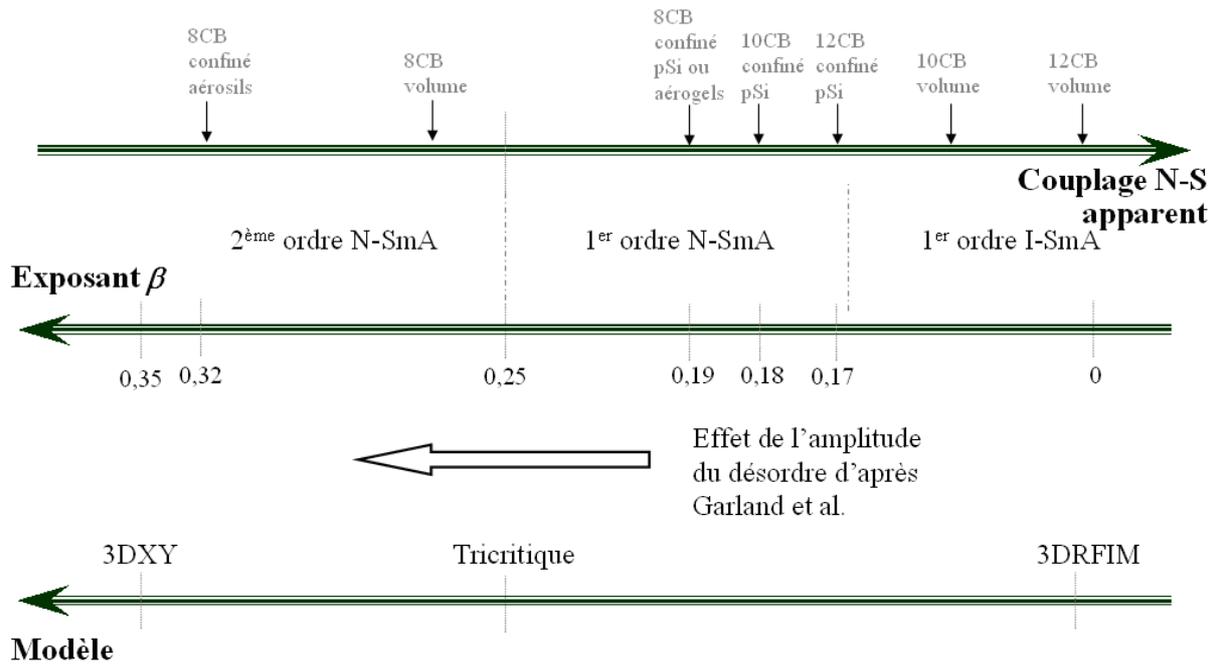


Figure 28 : Représentation schématique de la discussion de Garland sur l'effet de l'intensité du désordre sur l'exposant critique ^[29,45] et sur le couplage isotrope smectique. La flèche indiquant le sens du désordre reflète le sens de l'augmentation de l'intensité du désordre appliqué.

Dans son travail de thèse, R. Guégan observe une situation très contrastée pour le 8CB confiné dans le silicium poreux, avec une valeur de β proche de 0,19, comparable à celle obtenue pour le 8CB dans des aérogels ^[29].

La situation semble également différente pour des systèmes ayant un fort couplage nématique smectique, soumis à un désordre de faible amplitude : les quelques études réalisées sur le 10CB confiné dans des aérosils montrent que la transition directe en volume reste du premier ordre dans le cas isotrope ^[28,46,47,48,49]. Selon le point de vue de Garland, l'action du désordre sur le couplage apparent reste faible.

Le cas du 12CB confiné dans le silicium poreux présente un grand intérêt puisqu'il constitue une première réalisation expérimentale de confinement d'un CL à fort couplage nématique-smectique, soumis de plus à un désordre gelé anisotrope de grande amplitude.

La Figure 29 propose une représentation commune des mesures réalisées sur le 12CB confiné dans le silicium poreux (oxydé ou non) : la biréfringence élevée à la puissance $1/\beta$ et l'intensité intégrée du pic de diffraction smectique à la puissance $1/2\beta$, avec $\beta = 0,17$, valeur qui correspond à la meilleure corrélation linéaire avec la température. Nous montrons ainsi que les deux paramètres d'ordre croissent suivant la même loi d'échelle en température: $q, \eta \propto (T_c - T)^\beta$ avec $T_c = 326,4K$. La valeur de l'exposant critique est beaucoup plus faible

que celle correspondant aux classes d'universalité décrivant habituellement les transitions du second ordre courantes des cristaux liquides, comme par exemple la transition nématique-smectique du 8CB.

Du point de vue de l'approche empirique de Garland, ce comportement est paradoxal, car il témoigne à la fois de l'existence d'une montée continue des paramètres d'ordre (ce qui d'après de Gennes s'apparente à une diminution du couplage N-S), et donc d'une perte du caractère premier ordre de la transition, mais révèle également une loi de scaling unique pour les deux paramètres, ce qui illustre le maintien en réalité d'un très fort couplage nématique-smectique.

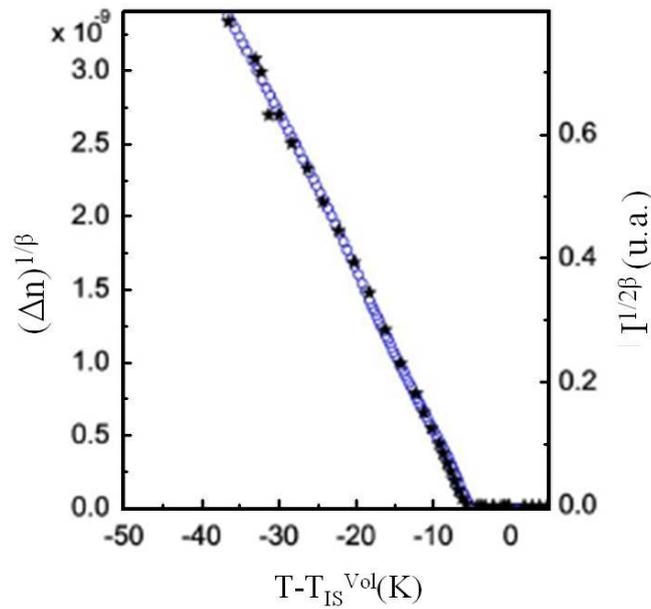


Figure 29 : L'intensité intégrée de la raie smectique élevée à la puissance $1/2\beta$ (courbe noire) et la biréfringence élevée à la puissance $1/\beta$ (courbe bleue) avec $\beta = 0,17$.

Comme nous l'avons expliqué dans le premier chapitre, des valeurs aussi basses de l'exposant critique associé au paramètre d'ordre ont été observées dans des systèmes inorganiques magnétiques (de spin dilués) : $\beta = 0,2 \pm 0,02$ pour $Mn_{0,75}Zn_{0,25}F_2$ ^[50] et $0,16 \pm 0,02$ pour $Fe_{0,85}Zn_{0,15}F_2$ ^[51]. De tels systèmes sont proposés comme des réalisations expérimentales du modèle qui est le modèle d'Ising en champ aléatoire (RFIM) ^[51,52], qui prédit un comportement en $\beta \sim 0$ à trois dimensions.

Dans notre étude, nous trouvons un exposant critique du paramètre d'ordre du même ordre de grandeur (0,17), ce qui suggère que l'effet de confinement sur la transition peut être en fait dominé entièrement par les champs aléatoires imposés par la matrice et qui se couplent aux paramètres d'ordre. Toutefois, il existe une différence fondamentale entre les systèmes magnétiques sous faible désordre pour lesquels la phase ferromagnétique peut être maintenue à basse température, et les cristaux liquides smectiques pour lesquels on observe de manière

universelle la disparition de l'ordre à grande distance. D'un point de vue théorique, il a été montré que cet éclatement de l'ordre basse température en domaines de taille finie est attendu même en présence de désordre très faible pour tous les systèmes tridimensionnels présentant une brisure de symétrie continue ^[53]. Observé dans des systèmes aussi différents que les verres de spin, les fluides quantiques confinés, les supraconducteurs de type II ou les cristaux liquides, ce comportement est souvent décrit au travers d'approches liées à la classe des modèles XY sous champ aléatoire. Ces modèles suscitent encore aujourd'hui une intense activité théorique, car ils présentent encore un verrou scientifique important : la possibilité d'ordres potentiels à quasi longue distance (de type verres de Bragg) n'est à ce jour toujours pas tranchée en dimension 3, qui correspond à toutes les réalisations expérimentales connues ^[27,54,55]. A ce jour, le traitement théorique le plus abouti de la problématique appliquée aux cristaux liquides est due à Radzihovsky et Toner, qui prédisent un ordre smectique à courte distance pour la transition critique N-SmA et montrent que cette transition devient instable même pour un désordre très faible. Au cœur de leur étude se situe le lien explicite entre les propriétés d'élasticité du fluide se couplant aux champs aléatoires, et ce lien permet de rendre compte des observations expérimentales relatives à la mise en ordre smectique (facteur de structure). Selon cette vision, la transition N-SmA est instable en présence de désordre, la température critique est ramenée à 0K et l'ordre qu'on voit pousser ne correspond pas à une phase smectique à longue portée mais à des fluctuations smectiques. Ce comportement s'apparente à une transition de phase du second ordre classique au dessus de la température critique, pour lesquelles les fluctuations sont d'origine thermique. Dans le cas des cyanobiphényles confinés, les fluctuations observées comportent une double origine : une origine thermique comme pour le CL en volume mais qui saturent très vite à une taille finie, à laquelle s'ajoute une composante liée au désordre gelé, et donc d'origine statique.

Dans le cadre général décrivant les transitions critiques, le régime de fluctuations prétransitionnelles est assujetti à des lois d'échelle universelles, et l'intensité intégrée des fluctuations est reliée à leur longueur de corrélation par une simple proportionnalité : $I \propto \xi$, qui se vérifie très souvent expérimentalement.

Bellini et al. ^[29] ont vérifié la validité de cette loi dans le cas du 8CB confiné dans les aérogels (Figure 30a), ainsi que pour le 10CB confiné dans les aérogels ^[28] loin de la transition (Figure 30b). Dans le cas du 8CB confiné dans le silicium poreux, cette loi est également toujours vérifiée ^[26].

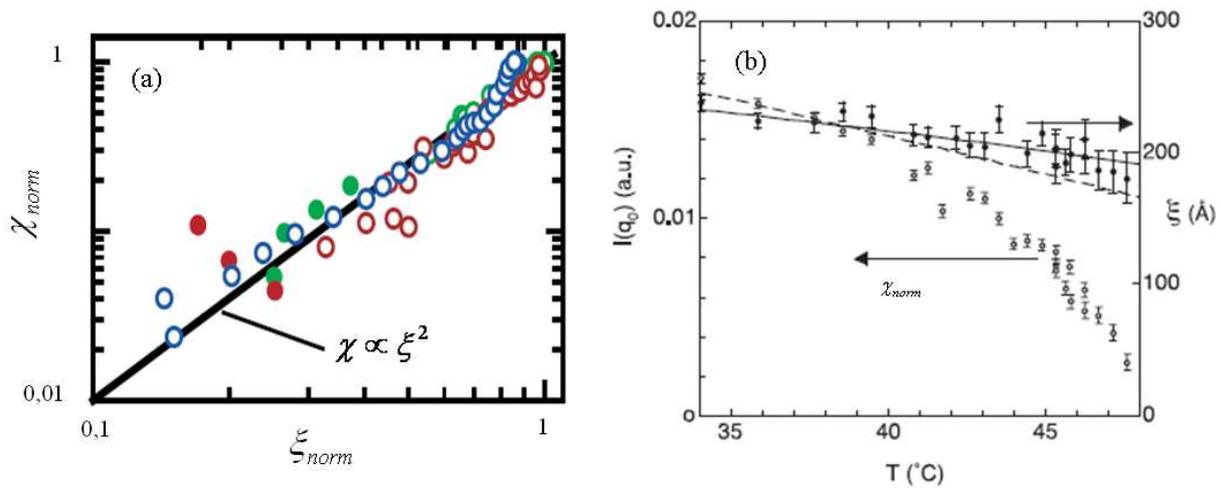


Figure 30 : Proportionnalité entre (a) la susceptibilité smectique et les longueurs de corrélations pour le 8CB confiné dans les aérogels d'après ^[29] et (b) l'intensité intégrée du pic smectique et les longueurs de corrélation smectiques pour le 10CB confiné dans des aérogels ^[28].

Nous avons cherché à savoir si l'ensemble des mises en ordre smectiques des cyanobiphényles confinés dans le silicium poreux présentait les mêmes caractéristiques quelque soit la valeur du couplage nématique-smectique. Pour cela, nous nous sommes intéressés à la caractérisation comparée du régime de fluctuations smectiques pour l'ensemble des trois cristaux liquides nCB avec n=8, 10 et 12.

La Figure 31 présente les résultats de l'étude par diffraction de neutrons réalisée sur le 10CB confiné dans le silicium poreux, similaire à celle sur le 12CB présentée précédemment dans ce chapitre. Nous avons observé des effets très similaires, à savoir le décalage en température de transition ($\sim 6,5\text{K}$), un pic smectique large témoignant d'une mise en ordre restreinte à courte portée, et un facteur de structure de forme Lorentzienne carrée (équation (6)) indiquant l'importance des contributions du désordre gelé. La mise en ordre smectique s'étale sur plus de 20K (a) et la longueur de corrélation $\xi_{//}$ (b) sature à 130\AA à basse température. De son côté, l'affinement de la montée du paramètre d'ordre smectique en température révèle une loi de puissance $I \propto (T_c - T)^{2\beta}$ avec $\beta = 0,18$, tout à fait comparable aux valeurs mesurées pour le 8CB et le 12CB confinés dans le même type de matrice.

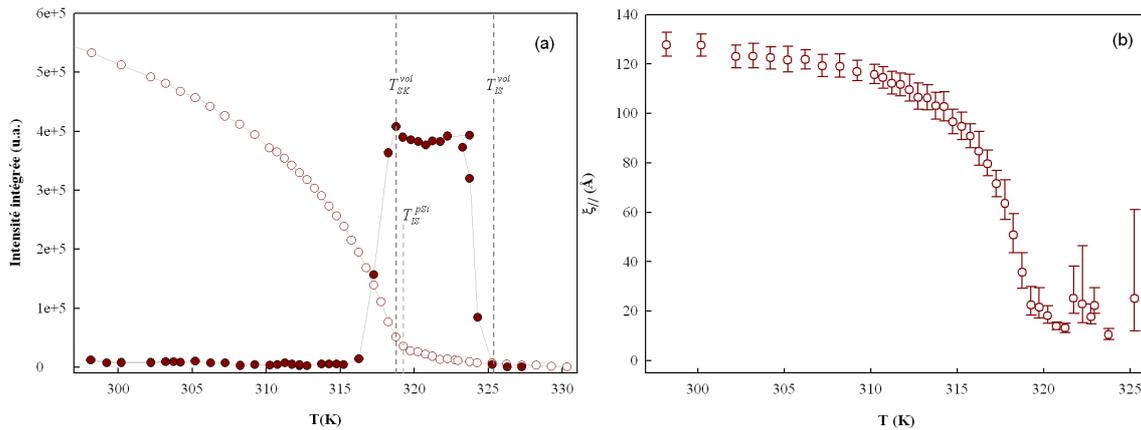


Figure 31 : (a) Intensité intégrée de la réflexion smectique en fonction de la température du 10CB en volume (cercles pleins) et du 10CB confiné dans le silicium poreux (cercles vides). (b) représentation des longueurs de corrélations smectiques parallèles (cercle vides) au directeur smectique. Les deux graphiques correspondent aux acquisitions durant le réchauffement.

Une différence par rapport au cas du 12CB est remarquable : il existe un léger ordre paramectique au dessus de la température de transition T_{IS}^{pSi} . Ces fluctuations prétransitionnelles qui s'étalent sur une gamme de 7K environ, sont en accord avec le fait que le 10CB est plus proche du point tricritique du diagramme de phase des cyanobiphényles (présenté dans le chapitre II) que ne l'est le 12CB. La Figure 32 présente l'évolution comparée de l'intensité intégrée du pic smectique pour les trois cristaux liquides 8CB, 10CB et 12CB confinés dans le silicium poreux en fonction de la température. L'échelle en température est normalisée par rapport à la température de transition N-SmA ou I-SmA qui marque l'apparition du terme de désordre dans le facteur de structure, et les intensités sont normalisées à basse température. Ce graphe illustre clairement l'universalité du comportement du paramètre d'ordre smectique pour l'ensemble des cristaux liquides à basse température, ainsi qu'en témoigne les valeurs de β extraites dans les trois cas, égales moyennant la précision de l'expérience.

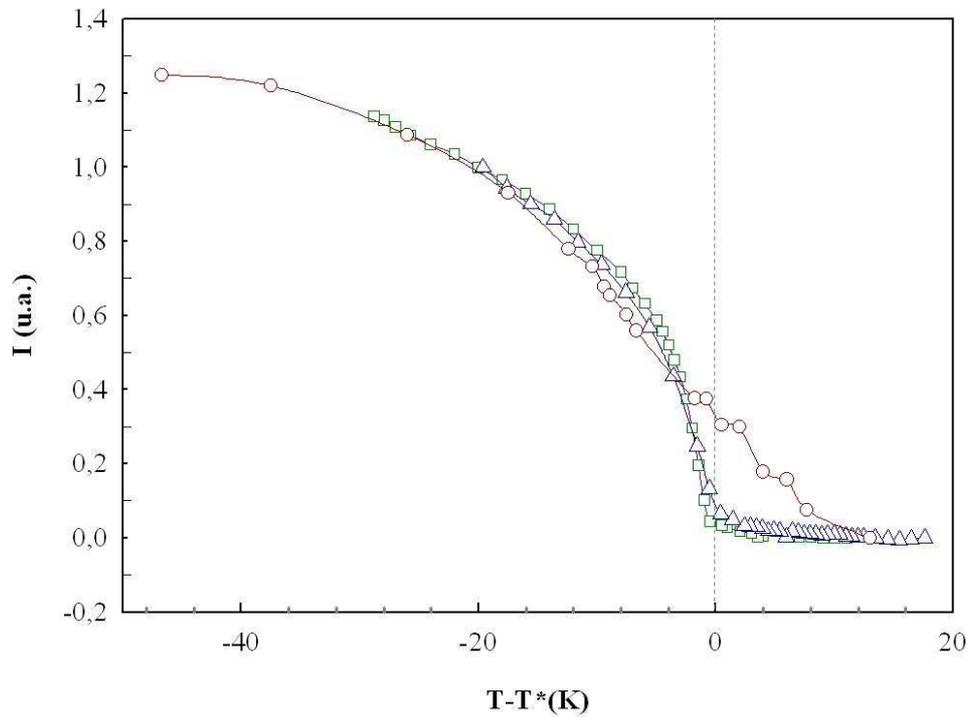


Figure 32 : Dépendance en température de l'intensité intégrée du pic smectique en fonction de la température du 8CB (cercles vides), du 10CB (triangles vides) et du 12CB (carrés vides) confinés dans du silicium poreux. La température a été normalisée par rapport à la température de transition T^* .

En revanche, le comportement haute température apparaît fondamentalement différent, et révèle une influence du couplage nématique-smectique : alors que dans le cas de la transition du second ordre N-SmA du 8CB (cercles rouges), des fluctuations thermiques importantes existent, elles sont très faibles (10CB, triangles bleus) voire absentes (12CB, carrés verts) dans le cas d'une transition initialement du premier ordre en volume. Cette absence de fluctuations thermiques sous confinement dans le cas des CL à fort couplage nématique-smectique est réminiscente du caractère premier ordre de la transition I-SmA en volume, et suggère que l'onset de l'ordre smectique à partir de la phase isotrope confinée puisse être toujours lié un mécanisme de nucléation et de croissance.

La Figure 33 montre l'évolution de l'intensité intégrée du pic smectique en fonction des longueurs de corrélation associées, pour le 12CB (cercles vides) et le 10CB (triangles vides) confinés dans le silicium poreux.

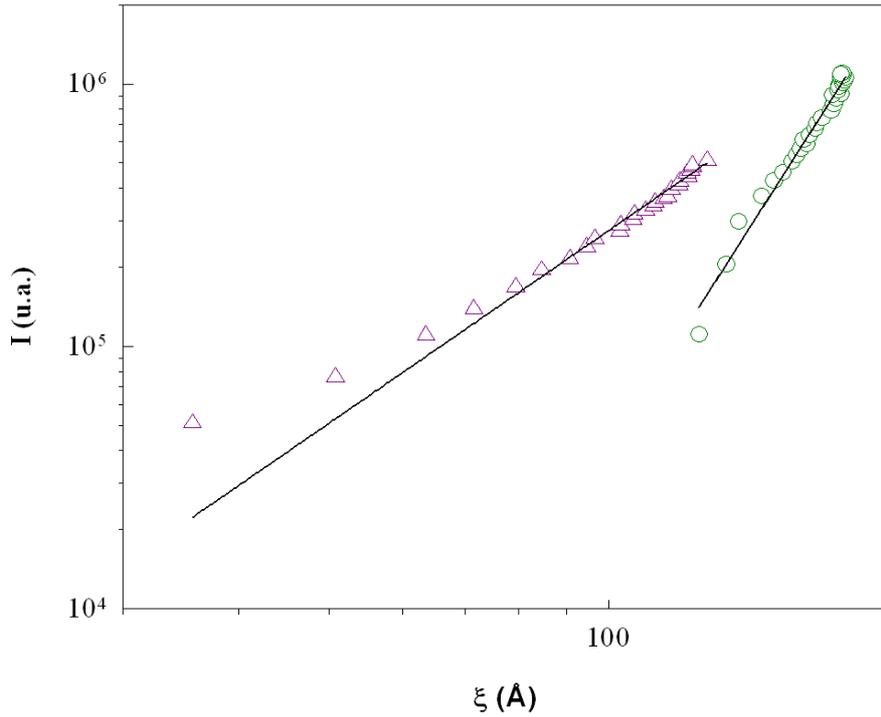


Figure 33 : Intensité intégrée du pic smectique en fonction de la longueur de corrélation smectique en échelle logarithmique du 10CB (triangles vides) et du 12CB (cercles vides) confinés dans le silicium poreux. Les lignes droites sont des régressions numériques.

A nouveau, nous mettons en évidence un comportement qui contraste fortement avec celui du 8CB confiné. En effet, bien que le régime de fluctuations smectiques soit bien caractérisé par une loi de puissance $I \propto \xi^n$, l'exposant n associé s'écarte fortement de l'unité (2,4 pour le 10CB et 5,6 pour le 12CB).

La compréhension d'un tel comportement anormal peut être abordée dans le cadre du formalisme développé par Radzihovsky et Toner. Celui-ci montre que la longueur de corrélation smectique à basse température est liée au module d'élasticité des couches smectiques $B(T)$ suivant une loi de puissance telle que :

$$\xi \propto B(T)^{\frac{2-\chi}{2\chi}} \quad (11)$$

Le couplage du champ de désordre avec la réponse élastique du CL smectique va ainsi piloter la valeur du paramètre d'ordre, et l'intensité intégrée du pic de diffraction est alors attendue proportionnelle au module élastique B , ce qui mène à la loi d'échelle :

$$I \propto \xi^{\frac{2\chi}{2-\chi}} \quad (12)$$

Dans le cas habituel d'une élasticité normale, l'exposant $\chi = 2/3$, et on retombe sur la loi d'échelle habituelle d'une transition du second ordre. Radzihovsky et Toner soulignent ainsi que la moindre déviation à cette loi d'échelle est la preuve d'une relation non linéaire entre B et ξ , et présente une évidence expérimentale d'une élasticité anormale. Nous nous trouvons donc dans ce cas pour les 10CB et 12CB confinés dans le silicium poreux pour lesquels les valeurs de χ de l'ordre de 1,1 et 1,47 respectivement, indiquent une anomalie croissante du 8CB (élasticité normale) au 12CB.

En fait on part du 8CB qui a une élasticité normale et on va vers des chaînes plus longues qui ont un très fort couplage N-S en mettant en évidence une élasticité de plus en plus anormale du 10CB vers le 12CB. Jusqu'à présent, la seule preuve expérimentale d'une élasticité anormale d'un smectique a été rapportée par Bellini et al. ^[29] pour le 8CB confiné dans des aérogels de très faible densité, avec un exposant χ de 0,8, qui correspond au domaine (χ inférieur à 1) d'existence possible d'une phase smectique verre de Bragg (dite SBG), ordonnée topologiquement et orientationnellement à quasi longue portée mais désordonnée élastiquement, et qui selon Radzihovsky et Toner doit apparaître à basse température à partir de l'ordre smectique à courte portée au travers d'une transition de phase premier ordre. Dans les cas du 10CB et du 12CB, χ est supérieur à 1, ce qui semble exclure l'existence d'une telle phase SBG dans le silicium poreux.

III. Conclusion

Sous l'effet du confinement et du désordre gelé, les transitions de phase des cristaux liquides 10CB et 12CB apparaissent à des températures significativement plus basses que dans les phases en volume. D'autre part la transition I-SmA, fortement premier ordre en volume, cède la place à une mise en ordre smectique à courte portée. Bien qu'à haute température l'absence de fluctuations thermiques pré-transitionnelles témoigne d'une réminiscence du mécanisme premier ordre de la transition, la dépendance en température des paramètres d'ordre smectique et nématique, ainsi que les longueurs de corrélation associées devient continue. La prise en compte de simples effets topologiques liés à l'anisotropie uniaxiale du silicium poreux au sein d'une approche phénoménologique de type Landau-de Gennes ne parvient pas à capter les caractéristiques essentielles du comportement observé (absence d'ordre parasmectique haute température, transition continue).

En revanche, la forme du facteur de structure smectique révèle la prédominance d'effets de désordre gelé. Le comportement de l'intensité intégrée du pic de diffraction smectique et de la biréfringence optique reflète un passage apparent d'un point tricritique associé à la transition nématique-smectique, et s'apparente ainsi à une diminution très importante du couplage effectif entre les deux paramètres d'ordre. Ceci est en accord avec la rationalisation semi-empirique des effets de l'amplitude du désordre gelé proposée par Garland et al., dans la

limite d'un désordre fort anisotrope. La valeur extrêmement basse des exposants critiques associés au paramètre d'ordre smectique rappelle de plus celles caractéristiques des systèmes relevant de la classe associée aux modèles de spin sous champs aléatoires, et suggère ainsi à nouveau que la prise en compte des effets de désordre est essentielle à la compréhension des CL confinés dans le silicium poreux.

Toutefois, la description de la mise en ordre smectique sous confinement en termes de transition à caractère critique se heurte à l'absence constatée d'un réel ordre à longue portée à basse température. En effet, l'éclatement du système en domaines de taille finie suggère que la transition I-SmA est évitée et remplacée par l'établissement d'un régime de fluctuations statiques. Ce comportement est conforme à celui attendu pour un système à brisure de symétrie continue en présence de désordre gelé même très faible. Le cadre théorique le plus adapté pour rendre compte de ce régime de fluctuations est celui proposé par Radzihovsky et Toner, qui permet d'en aborder de manière semi-quantitative les lois d'échelle. Dans le cas de la famille de cyanobiphényles, ces dernières apparaissent inhabituelles, ce qui peut être interprété selon Radzihovsky et Toner comme l'expression d'une élasticité anormale. Dans le silicium poreux, nous observons ainsi une élasticité d'autant plus anormale que la longueur de la chaîne moléculaire est grande, c'est-à-dire que le couplage nématique-smectique est fort.

Il est important de noter toutefois que le modèle de Radzihovsky et Toner ne s'applique pas en toute rigueur au cas du 12CB confiné dans le silicium poreux. En effet, il est restreint jusqu'à présent au cas particulier de la transition nématique-smectique pour laquelle l'ordre translationnel se met en place à partir d'un ordre nématique saturé. De plus, elle fait l'hypothèse d'un désordre de faible amplitude, ce qui semble invalidé par les observations expérimentales dans le cas du silicium poreux. Un effort théorique important semble donc nécessaire pour appréhender complètement les effets de désordre gelé anisotrope sur les transitions de phases de cristaux liquides présentant un fort couplage nématique-smectique.

Références

- ¹ G.P. Crawford, L.M. Steele, R.J. Ondris-Crawford, G.S. Innacchione, C.J. Yeager, J.W. Doane and D. Finotello, Characterization of the cylindrical cavities of Anopore and Nucleopore membranes, *Journal of Chemical Physics*, **96**, 7788-7796 (1992a).
- ² T. Chen, M.J. Dipirro, B. Bhattacharyya and F.M. Gasparini, Some properties of Nucleopore filters, *Review of Scientific Instruments*, **51**, 846-849 (1980).
- ³ R. Guégan, D. Morineau, R. Lefort, W. Beziel, M. Guendouz, L. Noirez, A. Henschel and P. Huber, Rich polymorphism of a rod-like liquid crystal (8CB) confined in two types of unidirectional nanopores, *European Physical Journal E*, **26**, (3), 261-273 (2008)
- ⁴ G.P. Crawford and Z. Slobodan, *Liquid Crystals in Complex Geometries*, Taylor and Francis, London (1996).
- ⁵ T. Jin, B. Zalar, A. Lebar, M. Vilfan, S. Zumer, and D. Finotello, Anchoring and structural transitions as a function of molecular length in confined liquid crystals, *The European Physical Journal E: Soft Matter and Biological Physics*, **16**, 159 (2005).
- ⁶ G.S. Iannacchione, J.T. Mang, S. Kumar and D. Finotello, Surface-induced Discrete Smectic Order in the Isotropic Phase of 12CB in Cylindrical Pores, *Physical Review Letters*, **73**, 2708,(1994).
- ⁷ S.G. Cloutier, J.N. Eakin, R.S. Guico, M.E. Sousa, G.P. Crawford and J.M. Xu, Molecular self-organization in cylindrical nanocavities, *Physical review E*, **73**, 051703 (2006).
- ⁸ Leadbetter, A., et al., *Journal de Physique*, **40**, 375 (1979).
- ⁹ Leadbetter, A., M. Richardson, and C. Colling, *Journal de Physique*, **36**(C1), 37 (1975).
- ¹⁰ Batchelor, R.W. and A.G. Foster, Freezing point of adsorbed liquids. *Transactions of the Faraday Society*, **40**, 300-305 (1944).
- ¹¹ J. Als-Nielsen, R.J. Birgeneau, M. Kaplan, J.D. Litster and C.R. Safinya, High-Resolution X-Ray Study of a Second-Order Nematic-Smectic-A Phase Transition, *Physical review Letters*, **39**, 352 (1977).
- ¹² B.M. Ocko, R.J. Birgeneau and J.D. Litster, Crossover to tricritical behavior at the nematic to smectic A transition: An x-ray scattering study. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, **62**(4), 487-497 (1986).

- ¹³ R. Guégan, Etude des propriétés d'un cristal liquide (8CB) confiné dans des nanopores unidirectionnels, thèse de doctorat, Institut de Physique de Rennes, (2006).
- ¹⁴ G. Sinha, J. Leys, C. Glorieux and J. Thoen, Broadband dielectric study of liquid crystal 4-n-decyl-4'-cyanobiphenyl (10CB) dispersed with hydrophilic aerosil particles, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **351**, 2780–2785 (2005).
- ¹⁵ S. Kralj and S. Zumer, Smectic-A structures in submicrometer cylindrical cavities, *Physical review E*, **54**, 1610 (1996).
- ¹⁶ A. V. Kityk, M. Wolff, K. Knorr, D. Morineau, R. Lefort and P. Huber, Continuous Paranematic-to-Nematic Ordering Transitions of Liquid Crystals in Tubular Silica Nanochannels, *Physical review Letters*, **101**, 187801 (2008).
- ¹⁷ S. Burylov, Equilibrium configuration of a nematic liquid crystal confined to a cylindrical cavity, *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, **85**, 873 (1997).
- ¹⁸ G.P. Crawford, M. Vilfan, J.W. Doane, and I. Vilfan, Escaped-radial nematic configuration in submicrometer-size cylindrical cavities: deuterium nuclear-magnetic-resonance study, *Physical review A*, **43**, 835 (1991).
- ¹⁹ G. P. Crawford, D. W. Allender, J. W. Doane, M. Vilfan, and I. Vilfan, Finite molecular anchoring in the escaped-radial nematic configuration: a ²H-NMR Study, *Physical review A*, **44**, 2570 (1991).
- ²⁰ G. P. Crawford, D. W. Allender and J. W. Doane, Surface elastic and molecular-anchoring properties of nematic liquid crystal confined in cylindrical cavities, *Physical review A*, **45**, 8693 (1992).
- ²¹ D. W. Allender, G. P. Crawford, and J. W. Doane, Determination of liquid crystal surface elastic constant K_{24} , *Physical Review Letters*, **67**, 1442 (1991).
- ²² R. J. Ondris-Crawford, G. P. Crawford, J. W. Doane, S. Zumer, M. Vilfan, and I. Vilfan, Surface molecular anchoring in microconfined liquid crystals near the nematic-smectic A transition, *Physical Review E* **48**, 1998 (1993).
- ²³ G. P. Crawford, R. Ondris-Crawford, S. Zumer, and J. W. Doane, Anchoring of orientational wetting transitions of confined liquid crystals, *Physical Review Letters*, **70**, 1838 (1993).
- ²⁴ D. A. G. Bruggeman, *Annals of Physics* **5**, 636 (1935).

- ²⁵ A. Henschel, T. Hofmann, P. Huber, and K. Knorr, Preferred orientations and stability of medium length *n*-alkanes solidified in mesoporous silicon, *Physical review E* **75**, 021607 (2007).
- ²⁶ R. Guégan, D. Morineau, C. Loverdo, W. Béziel and M. Guendouz, Evidence of anisotropic quenched disorder effects on a smectic liquid crystal confined in porous silicon, *Physical review E*, **73**, 011707 (2006).
- ²⁷ L. Radzihovsky and J. Toner, Smectic liquid crystals in random environments, *Physical review B* **60**, 1 (1999).
- ²⁸ T. Bellini, N. A. Clark and D. R. Link, Isotropic to smectic A phase transitions in a porous matrix: a case of multiporous phase coexistence, *Journal of Physics : Condensed Matter*, **15**, S175–S182 (2003).
- ²⁹ T. Bellini, L. Radzihovsky, J. Toner and N. A. Clark, Universality and scaling in the disordering of a smectic liquid crystal, *Science* **294**, 1074 (2001).
- ³⁰ L. Radzihovsky and J. Toner, Smectic liquid crystals in random environments, *Physical review B*, **60**, 1 (1999).
- ³¹ P. G. De Gennes and J. Prost, *The physics of the liquid crystals*, Oxford, (1993).
- ³² C. W. Garland and G. S. Iannacchione, Effect of Aerosil Gels on de Gennes Nematic-Smectic Coupling, *J. Phys. Chem. B* **113**, 3901 (2009).
- ³³ I. Haller, *Progress in Solid State Chemistry.*, **10**, 103 (1975).
- ³⁴ T. Moses, Surface ordering above the isotropic–smectic-A transition at a silane-treated substrate, *Physical review E*, **64**, 010702(R) (2001).
- ³⁵ G. Cordoyiannis, A. Zidansek, G. Lahajnar, Z. Kutnjak, H. Amenitsch, G. Nounesis, and S. Kralj, Influence of confinement in controlled-pore glass on the layer spacing of smectic-A liquid crystals, *Physical Review E*, **79**, 051703 (2009).
- ³⁶ Z. Kutnjak, S. Kralj, G. Lahajnar and S. Zumer, Calorimetric study of octylcyanobiphenyl liquid crystal confined to a controlled-pore glass, *Physical review E*, **68**, 021705 (2003).
- ³⁷ Z. Kutnjak, S. Kralj, G. Lahajnar and S. Zumer, Influence of finite size and wetting on nematic and smectic phase behavior of liquid crystal confined to controlled-pore matrices, *Physical review E*, **70**, 051703 (2004).

- ³⁸ D. Nicolaidis, Anisotropy-induced transformation of a phase transition from first to second order, *Physics letters A*, **344**, 463-470 (2005).
- ³⁹ G. Grinstein and D. Mukamel, Exact solution of a one dimensional Ising model in a random magnetic field, *Physical review B* **27**, 4503 (1983).
- ⁴⁰ S. Kralj and T. J. Sluckin, Landau-de Gennes theory of the core structure of a screw dislocation in smectic A liquid crystals, *Liquid Crystals*, **18**, 887 (1995).
- ⁴¹ P. Sheng, Boundary layer phase transition in nematic liquid crystal, *Physical Review A* **26**, 1610 (1982).
- ⁴² F. Cruceanu, D. Liang, R. L. Leheny, C. W. Garland, and G. S. Iannacchione, High resolution calorimetric study of the nematic to smectic-A transition in aligned liquid crystal-aerosil gels, *Physical review E*, **79**, 011710 (2009).
- ⁴³ D. Liang and R. L. Leheny, Smectic liquid crystals in an anisotropic random environment, *Physical review E*, **75**, 031705 (2007).
- ⁴⁴ P. S. Clegg, C. Stock, and R. J. Birgeneau, C. W. Garland, A. Roshi and G. S. Iannacchione, Effect of a quenched random field on a continuous symmetry breaking transition: Nematic to smectic-A transition in octyloxycyanobiphenyl-aerosil dispersions *Physical review E* **67**, 021703 (2003).
- ⁴⁵ R.L. Leheny et al., Smectic ordering in liquid-crystal-aerosil dispersions. I. X-ray Scattering, *Physical review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)*, **67**(1), 011708-13 (2003).
- ⁴⁶ C.W. Garland and G. Nounesis, Critical behavior at nematic-smectic A phase transition, *Physical review E* **49**, 2964 (1994).
- ⁴⁷ M. K. Ramazanoglu, P. S. Clegg, R. J. Birgeneau, C. W. Garland, M. E. Neubert and J. M. Kim, First-order isotropic-smectic-A transition in liquid-crystal-aerosil gels, *Physical review E* **69**, 061706 (2004).
- ⁴⁸ D. Wallacher, N. Kunzner, D. Kovalev, N. Korr, and K. Knorr, Capillary Condensation in Linear Mesopores of Different Shape, *Physical review Letters*. **92**, 195704 (2004).
- ⁴⁹ S. Naumov, A. Khokhlov, R. Valiullin, J. Karger, and P. A. Monson, Understanding capillary condensation and hysteresis in porous silicon: Network effects within independent pores, *Physical review E* **78**, 060601 (R) (2008).

⁵⁰ J.P. Hill, A. Feng, R.J. Birgeneau and T.R. Thurston, Loss of long range order in the 3D random field Ising model, *Physical review letters*, **70**, 3655 (1993).

⁵¹ F. Ye, L. Zhou, S. A. Meyer, L. J. Shelton, D. P. Belanger, L. Lu, S. Larochelle, and M. Greven, Quasistationary criticality of the order parameter of the three-dimensional random-field Ising antiferromagnet $\text{Fe}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{F}_2$: A synchrotron x-ray scattering study, *Physical review B* 74, 144431 (2006).

⁵² W. Kleemann, J. Dec, P. Lehnen, R. Blinc, B. Zalar, and R. Pankrath, Uniaxial relaxor ferroelectrics: The ferroic random-field Ising model materialized at last, *Europhysics letters* **57**, 14 (2002).

⁵³ Y. Imry and S. K. Ma, Random-Field Instability of the Ordered State of Continuous Symmetry, *Physical review Letters*, **35**, 1399 (1975).

⁵⁴ P. L. Doussal and K. J. Wiese, Random-Field Spin Models beyond 1 Loop: A Mechanism for Decreasing the Lower Critical Dimension, *Physical review Letters*, **96**, 197202 (2006).

⁵⁵ M. Tissier and G. Tarjus, Unified Picture of Ferromagnetism, Quasi-Long-Range Order, and Criticality in Random-Field Models, *Physical review Letters*, **96**, 087202 (2006).

Collective molecular reorientation of a calamitic liquid crystal (12CB) confined in alumina nanochannels

Gilbert Chahine,^{1,*} Andriy V. Kityk,² Nathalie Démarest,¹ Fabien Jean,¹ Klaus Knorr,³ Patrick Huber,³ Ronan Lefort,¹ Jean-Marc Zanotti,⁴ and Denis Morineau¹

¹*Institut de Physique de Rennes, UMR 6251, Université de Rennes 1, 35042 Rennes, France*

²*Institute for Computer Science, Czestochowa University of Technology, 42200 Czestochowa, Poland*

³*Experimental Physics, Saarland University, D-66041 Saarbruecken, Germany*

⁴*Laboratoire Léon Brillouin, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France*

(Received 26 March 2010; published 15 July 2010)

We study the smectic director structure of the rodlike liquid crystal 4-*n*-dodecyl-4'-cyanobiphenyl (12CB) confined in cylindrical cavities of 200 nm diameter in porous alumina templates by means of combined broadband dielectric spectroscopy, optical birefringence, and neutron scattering measurements. We show that the collective molecular orientation differs between entering the smectic A phase upon cooling from the isotropic state and entering the same phase upon heating while melting the confined crystal. We discuss this collective molecular realignment in terms of a competition between weak planar anchoring at the *p*-Al₂O₃/12CB interface and a preferred texture typical of the crystallization of rodlike molecules in nanochannels (Bridgman growth).

DOI: [10.1103/PhysRevE.82.011706](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.82.011706)

PACS number(s): 61.30.Pq, 64.70.mj, 68.08.—p

I. INTRODUCTION

Liquid crystals (LCs) confined in porous materials have long been shown to exhibit exceptional structural and dynamical properties, resulting from an intricate balance between topological, interfacial, finite-size, and disorder effects. Recently, we have studied both structural and dynamical behavior of a series of calamitic LCs belonging to the family of cyanobiphenyls (*n*CB, with $7 \leq n \leq 12$) confined in 10 nm cylindrical pores of porous silicon (pSi) [1–5]. These studies have revealed in all cases the prevalence of quenched disorder effects on the phase transitions leading to a confined smectic state. On the contrary responses to other topological or interfacial parameters strongly depend on the molecular length. In the case of 8CB, a unidirectional geometry of the porous template induces a dominant anisotropic field that drives the Isotropic to Nematic transition from first order to continuous [4]. On the other hand, the strong nematic-smectic coupling characteristic of 12CB seems to make this molecular compound much less susceptible to such low-dimensional external fields [2]. In addition, the molecular dynamics of both compounds (self-diffusion and rotational modes) seems to respond differently to interfacial or local structural conditions [5,6].

The reasons for such different behavior remains up to now unclear, as the geometry of pSi bears some cumulated structural particularities (small diameters, unidirectionality, disordered pore wall) that can induce overlapping effects hard to disentangle. For instance, the crystallization of lamellar phases of *n* alkanes or *n* alkanols in pSi provides a prototypical illustration of the interplay between nucleation at the pore wall and growth mechanism strongly influenced by the unidirectional pore geometry (Bridgman growth) [7–9]. It is remarkable that the low temperature state diagram of LCs con-

finned in pSi is also very rich, showing new and sometimes coexisting metastable crystalline states [3], some of them textured and aligned with respect to the principal axis of the porous structure. The topological similarity between lamellar and smectic phases suggests that the Bridgman process could also play an important role during crystallization of LCs in cylindrical nanocapillaries.

The aim of the present study is to focus on 12CB confined in porous alumina (*p*-Al₂O₃) membranes. This choice allows to confine the LC in pores with the same cylindrical geometry as pSi but with a larger diameter and a much more regular shape, hence making the system less dominated by anisotropic orientational fields or quenched disorder. This system has been shown to display unexpected collective reorientation of its smectic phase director field after thermal treatments involving crystallization [10]. After a brief review on the experimental techniques we used, we report complementary results describing the smectic ordering of 12CB confined in *p*-Al₂O₃ over the extended temperature range where the Isotropic to Smectic transition and crystallization occur. These results are then discussed and compared to existing literature, with a special attention paid to interfacial properties related to the anchoring strength of the LC, and the crystal growth mechanism.

II. MATERIALS AND EXPERIMENTAL DETAILS

A. Materials

4-*n*-dodecyl-4'-cyanobiphenyl (12CB) was purchased from Synthon GmbH and used without further purification. This liquid crystalline compound displays the following bulk phase sequence: isotropic (I) for $T > 331$ K ; smectic A (SmA) for $331 \text{ K} > T > 305$ K and crystalline for $T < 300$ K. Anopore alumina (*p*-Al₂O₃) membranes were purchased from Whatman, Inc. Their porous structure consists in a parallel arrangement of closed packed cylindrical pores

*Also at Laboratoire Léon Brillouin, CEA Saclay.

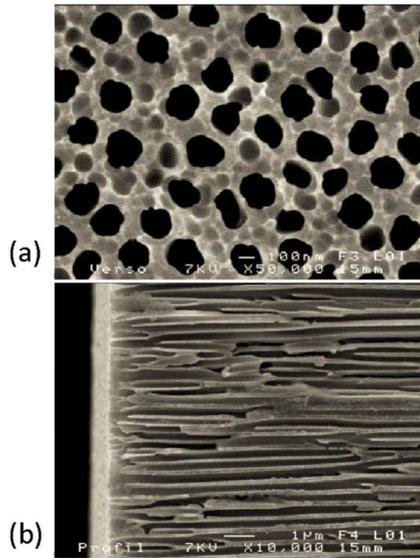


FIG. 1. (Color online) Scanning electron microscopy images of the commercial Anopore alumina membranes used for this study. (a) Surface view (scale bar=100 nm). (b) Side view (scale bar =1 μm).

of nominal diameter ~ 200 nm, and length of $55 \mu\text{m}$ (see Fig. 1). 12CB was confined in Anopore layers by simple capillary impregnation from the liquid phase in a vacuum chamber under vapor pressure at 333 K.

B. Broadband dielectric spectroscopy

Broadband dielectric measurements were achieved using a Novocontrol integrated system including a Novocontrol α -A impedance analyzer (frequency range 0.1– 10^6 Hz) and an Agilent E4991A impedance analyzer coupled to a coaxial reflectometer (frequency range 10^6 – 10^9 Hz). The temperature was controlled by a cold nitrogen gas flow cryostat. No particular surface preparation of the electrodes was attempted prior to experiments on the bulk LC. As a consequence, the orientation of bulk smectic phases with respect to the electric field were essentially random, and the dielectric signal powder averaged. Experiments on Anopores were carried out with the electric field parallel to the channel axis.

C. Optical birefringence

We used a modulated optical polarization technique for the accurate determination of the phase retardation R between two perpendicularly polarized components of light transmitted through the samples. The high resolution is achieved by applying an optical photoelastic (PEM-90) modulator in a dual lock-in detection scheme in order to minimize the influence of uncontrolled light-intensity fluctuations [4,11]. After passing the sample the laser light intensity ($\lambda=632.8$ nm) was detected by a photodiode and two lock-in amplifiers, which simultaneously determined the amplitudes of the first (U_Ω) and second ($U_{2\Omega}$) harmonics, respectively. The phase retardation by the sample

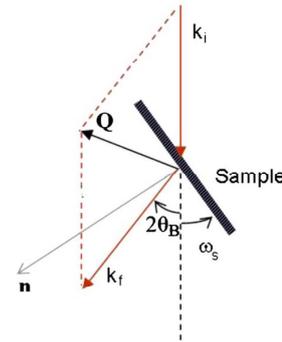


FIG. 2. (Color online) Neutron diffraction geometry: the sample is rotated in the diffraction plane by an angle ω_s with respect to the incident neutron beam (k_i). ω_s is defined as 0 in pure reflection geometry (in grazing incidence, Q is approximately parallel to the pores axis).

$R = \arctan[U_\Omega J_2(A_0)]/[U_{2\Omega} J_1(A_0)]$ was measured for an incident angle $\theta \approx 40^\circ$ (here $J_1(A_0)$ and $J_2(A_0)$ are the Bessel functions corresponding to the PEM-90 retardation amplitude $A_0=0.383 \lambda$). For such a tilted sample geometry the conversion of the retardation R to optical birefringence Δn was performed by numerically solving Berek's compensator formula [12]. For the measurements on bulk 12CB, we used a $40 \mu\text{m}$ thick glass cell containing homeotropically aligned LC.

D. Neutron scattering

Confined samples were made by stacking 4 alumina membranes in a cylindrical vanadium cell of internal diameter 20 mm. The temperature control was achieved with a resolution of ~ 0.1 K in the range 250–310 K (respectively, 290–380 K) using a nitrogen cryoloop (respectively, furnace). Diffraction experiments were carried out on the G6.1 spectrometer at the Léon Brillouin Laboratory (CEA Saclay). This two axis spectrometer is characterized by a multi-detector covering an angular range of $5.5^\circ \leq 2\theta \leq 147^\circ$. The samples were exposed to a cold neutron flux (3×10^6 neutrons $\text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$ at ambient pressure), selecting an incident wavelength of 4.74 \AA by means of a pyrolytic graphite monochromator. The alumina membranes were macroscopically oriented with respect to the incident beam, in order to probe momentum transfer vectors either parallel or normal to the pores axis (see Fig. 2). The smectic A phase of 12CB is characterized by a single observable Bragg peak located at 0.15 \AA^{-1} .

III. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 3 shows the temperature scan of the dielectric loss at a fixed frequency, comparatively measured on bulk and confined 12CB. For the bulk LC, clear discontinuities of ϵ' are observed. The first one (on cooling) appears at $T_{IA} = 331$ K and corresponds to the Isotropic to Smectic A transition. The second one shows for the bulk a large temperature hysteresis characteristic of crystallization/melting (bulk melting temperature: $T_m \approx 318$ K). While the I-A transition oc-

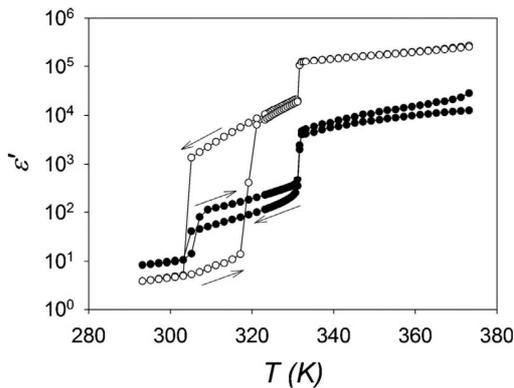


FIG. 3. Real part of the dielectric constant of bulk (open symbols) and confined (filled symbols) 12CB, measured at the fixed frequency $f=0.1$ Hz

occurs at almost the same temperature for the bulk and confined sample, the melting temperature of the crystal phase appears very depressed for the confined sample ($T_m^{conf} \approx 305$ K), with only slight hysteresis. This suggests that the crystal state reached in $p\text{-Al}_2\text{O}_3$ differs from the bulk one (and might be metastable). Interestingly, a significant difference is observed between the absolute values of ϵ' measured on cooling and on heating in the confined smectic phase ($305 \text{ K} < T < 331 \text{ K}$).

In order to gain information on this difference, the dielectric response was measured at $T=325$ K in the smectic phase obtained from cooling the isotropic phase (Fig. 4). For both bulk and confined samples, it reveals an important conductivity contribution at low frequency, in addition with two main relaxation modes well separated in the megahertz to gigahertz range. They appear quite similar in the bulk and

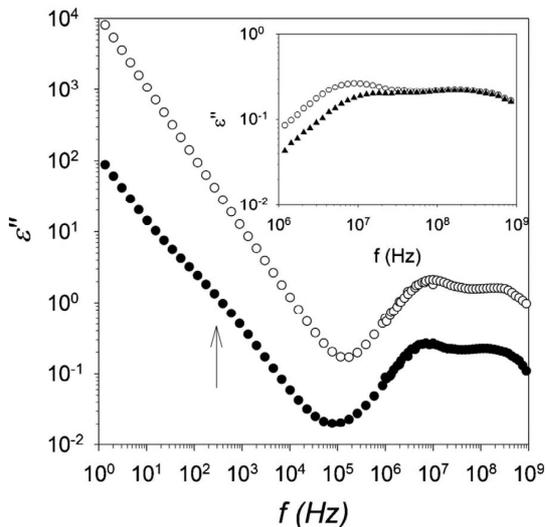


FIG. 4. Dielectric loss measured on bulk 12CB (open symbols) and 12CB confined in $p\text{-Al}_2\text{O}_3$ (filled symbols) at $T=325$ K in the SmA phase. Insert: comparison of the dielectric response at $T=325$ K measured after cooling from the isotropic phase (open symbols) and after heating from the crystal phase (filled symbols).

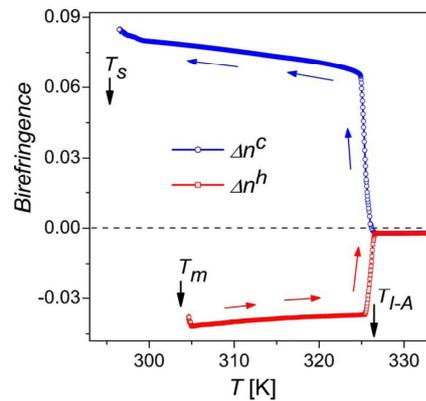


FIG. 5. (Color online) Optical birefringence of 12CB confined in $p\text{-Al}_2\text{O}_3$ measured through a full temperature cycle from the high-temperature isotropic across smectic and low temperature crystal phases, then back to the isotropic phase.

confined state, which suggests that the average alignment of the molecular dipoles is similar in both cases (smectic director parallel to the electric field). Similarly to previous experiments on other liquid crystals like 10CB [13], 8CB [14,15] or E7 [16], we can tentatively assign those two modes to reorientations around the short molecular axis and tumbling relaxations. These two relaxations are expected to dominate when the electric field is parallel to the LC director. In the case of the confined sample, an additional mode of lower dielectric strength appears in the kilohertz region (marked by an arrow in Fig. 4). As it is only observed for 12CB in $p\text{-Al}_2\text{O}_3$, it might correspond to the response of interfacial molecular layers, which are known to give rise to similarly weak and broad contributions in the $10^3\text{--}10^4$ Hz frequency range [15].

The insert of Fig. 4 shows an expansion of the high-frequency zone and compares the dielectric spectra of the confined sample in its smectic phase obtained either by cooling from the isotropic phase or heating from the crystal phase. Clearly, the strength of the lower frequency mode is significantly reduced after melting the crystal phase and the position of the peak maximum appears shifted to higher frequency. The lowering of ϵ'' is consistent with a decrease in the molecular population aligned with the $p\text{-Al}_2\text{O}_3$ pores axis. This would suggest that part of the smectic ordering occurs after crystal melting with a director perpendicular to the electric field. Such molecular population would then be expected to contribute to the dielectric loss through different molecular relaxations or librations than in the previous case [13], and therefore contribute also at different frequencies.

In order to determine the exact contributions of interfacial or inner-pore domains, optical birefringence and neutron scattering experiments were achieved, probing respectively the orientational (nematic) and the translational (smectic) orders in the system. Figure 5 shows the temperature dependences of the optical birefringence measured on 12CB confined into $p\text{-Al}_2\text{O}_3$. All the measurements have been performed at slow cooling (Δn^c) or heating (Δn^h) ramps of about 0.05 K/min. Pretransitional effects are clearly absent above T_{IA}^{conf} . The isotropic to SmA phase transition is accom-

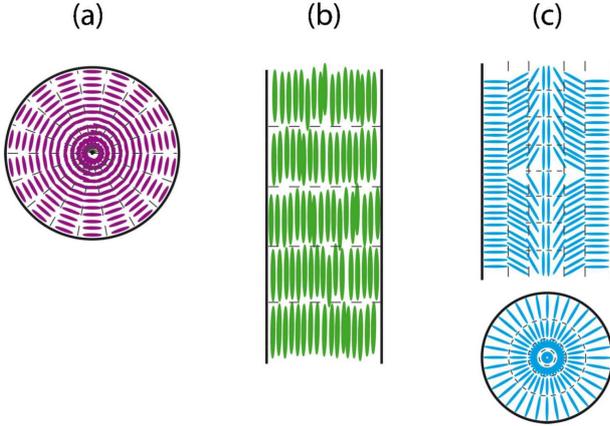


FIG. 6. (Color online) Model smectic director structures in a cylindrical pore (smectic layers are marked by dashed lines): (a) Planar circular (PC), with planar anchoring, (b) planar axial (PA), with planar anchoring, and (c) escaped radial (ER) with homeotropic anchoring.

panied by a practically jumplike change of Δn^c (Δn^h). Such behavior may be explained by relatively small effective surface fields due to substantially large pores diameter in the p -Al₂O₃ matrix. Practically temperature independent small negative onset value of Δn^c (Δn^h) in the isotropic phase may be attributed to a form and/or strain birefringence and remains beyond our interest in this study. At lower temperatures the birefringence magnitude of 12CB imbibed into p -Al₂O₃ is positive, and about 50% of the birefringence magnitude in bulk 12CB (not shown), which roughly scales with the porosity P . For this reason one may conclude that at cooling from the isotropic phase the molecular alignment in SmA phase of confined and bulk 12CB are compatible with each other, hence with a dominance of axial ordering. At $T_s=295.5$ K, the transition from SmA-to-solid phase takes place, which is accompanied by a strong light scattering. Upon heating from the solid to the SmA phase ($T_m=304.5$ K), the birefringence Δn^h in the SmA phase is roughly twice smaller comparing to Δn^c and has an opposite sign: the axial alignment is not recovered, in agreement with the broadband dielectric data.

Depending on the nature of the molecular anchoring at the p -Al₂O₃ pores surface, different spatial distributions of the LC director fields can be consistent with the optical observations, assuming the molecular order is essentially perpendicular to the pores axis. If the anchoring is homeotropic, it is known for nematics that the director field can develop perpendicular to the pore wall in a radial way, leading to equilibrium or metastable structures known as planar radial (PR), planar polar (PP), or escaped radial (ER). On the other hand, a planar molecular anchoring at the wall will promote nematic structures such as planar circular (PC), circular planar polar (CPP), or escaped circular (EC) [17–23]. Although some of these configurations might not be compatible with the smectic order due to elastic bend frustrations, they provide possible solutions in the case of 12CB in p -Al₂O₃. Some of them are sketched in Fig. 6.

Kralj and Zumer [24] have discussed the relative stability of smectic-A structures in cylindrical cavities, and shown

that ER configurations could be stabilized in the case of strong homeotropic anchoring. From an experimental point of view, Jin *et al.* proposed that 12CB confined in p -Al₂O₃ could experience different anchoring transitions depending on thermal treatment and atmospheric conditions [10], and suggested that 12CB showed rather a weak anchoring strength. Iannacchione and co-workers also found that a strong homeotropic anchoring of 12CB in p -Al₂O₃ was promoted only in the case of inner porous surface chemical treatment [25]. While the large positive value of Δn^c suggests a dominant planar-axial contribution, the also rather large negative value of the birefringence Δn^h is on the contrary consistent with a very low amount of axial smectic alignment.

Indeed, the dielectric constant $\epsilon_s=n_s^2$ of the sample of porosity P can be evaluated in the frame of the standard Bruggeman effective medium approximation [26] by $n_s^2=(1-P)n_{\text{SiO}_2}^2+Pn_{\text{pore}}^2$. In the case of the smectic director instances of Fig. 6, the pore contribution is always birefringent: in the planar-axial case $n_{\text{pore},\parallel}^2=n_e^2$; $n_{\text{pore},\perp}^2=n_o^2$ and in the planar-circular case $n_{\text{pore},\parallel}^2=n_o^2$; $n_{\text{pore},\perp}^2=\frac{n_e^2+n_o^2}{2}$, where $n_{e,o}$ are the intrinsic extraordinary and ordinary optical indexes of the LC (that depend only on the local value of the nematic order parameter). The values of $n_{\text{pore},\parallel}^2$ and $n_{\text{pore},\perp}^2$ derived for PC still hold for any director configuration which does not show any axial molecular arrangement. Assuming a pure PA configuration on cooling and a pure PC configuration on heating, a trivial computation leads to $\frac{\Delta n^h}{\Delta n^c}=-\frac{K}{2}$, where $K=\frac{n_{s,\parallel}^c+n_{s,\perp}^c}{n_{s,\parallel}^h+n_{s,\perp}^h}$ is a factor close to 1 and weakly temperature dependent. This simple model is in very good agreement with the measured values of birefringence (see Fig. 5), which approximately verify $\Delta n^h=-\frac{\Delta n^c}{2}$ in the middle of the plateau. The slight departure from this condition with temperature can be assigned to the temperature evolution of the LC order parameters (and consequently the factor K).

Additional information on the actual translational order is needed to understand more deeply the nature of the observed transition in the director field. Figure 7 shows the rocking curves measured by neutron diffraction at the position of the smectic peak ($Q=0.15$ Å⁻¹). These curves are obtained by recording the intensity of the peak while rotating the sample normal with respect to the incident beam by an angle ω_s . $\omega_s=0$ corresponds to \mathbf{Q} vectors approximately parallel to the pores axis. After cooling from the isotropic phase, the rocking curve reveals two contributions centered around $\omega_s=0$ and $\omega_s=-90^\circ$, corresponding respectively to a dominant population of smectic directors aligned with the p -Al₂O₃ pore axis, together with a minor contribution of smectic directors aligned perpendicular to it. Such population ratio is consistent with the positive and large value of the birefringence Δn^c . As untreated Anopores are rather expected not to promote strong molecular anchoring [25], the bimodal population observed by diffraction is more likely due to an inhomogeneous mixture of smectic orientations with a dominant planar-axial configuration, rather as a homogeneous escaped-radial structure [10].

After cooling down to crystallization, the rocking curve reveals that the smectic ordering only occurs perpendicularly

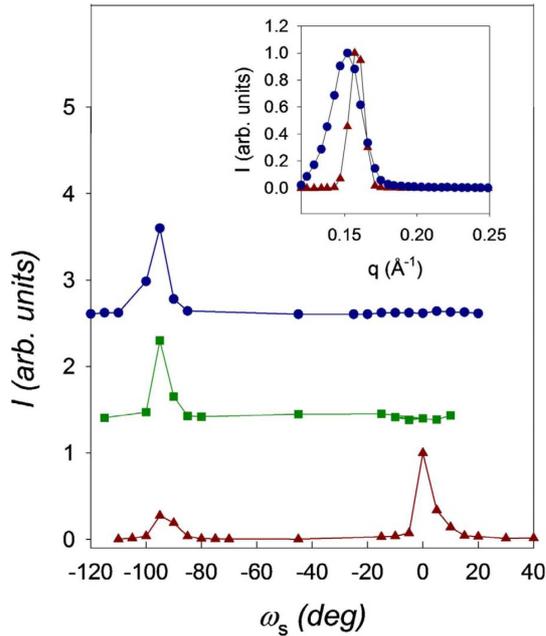


FIG. 7. (Color online) Neutron diffraction rocking curves of 12CB confined in $p\text{-Al}_2\text{O}_3$ at 320 K and at the smectic peak position $Q=0.15 \text{ \AA}^{-1}$ after cooling from the isotropic phase (triangles), at 297 K and $Q=0.25 \text{ \AA}^{-1}$ in the crystal phase (squares), at 320 K and $Q=0.15 \text{ \AA}^{-1}$ after melting the crystal phase (circles). Inset: Diffraction profile of the smectic peaks measured on cooling from the I phase (triangles) or melting the crystal phase (circles).

to the pores axis. This preferential orientation is maintained after melting the crystal back to the smectic phase, in contrast to the orientation obtained on cooling from the I phase (see Fig. 7). Here again, this provides a direct observation of a director structure transition induced by a preferential crystalline order within the $p\text{-Al}_2\text{O}_3$ cylindrical pore geometry. This overall scenario is finally confirmed by the inspection of the smectic peak lineshape. The insert of Fig. 7 shows a narrow (resolution limited) peak when cooling from the isotropic phase, indicating a long range ordered structure consistent with the least distorted dominant planar-axial population. On the contrary, the peak appears slightly shifted and much broader after heating from the crystal phase, which suggest a distorted or defective smectic structure. Clearly,

this observed collective reorientation of the smectic director is induced by crystallization. Although the crystal structure in $p\text{-Al}_2\text{O}_3$ is not known, the results support an interpretation in terms of highly anisotropic crystal growth process, for which the fast mode would coincide with an in-plane direction of the smectic layers and propagate along the $p\text{-Al}_2\text{O}_3$ pores axis. Such Bridgman-type growth mechanism is typical of narrow capillaries, and has been observed to prevail down to lowest pores diameters in confined n alkanes and n alkanols [7–9].

IV. CONCLUSION

We studied the occurrence of smectic order of 12CB confined in the cylindrical pores of Anopore $p\text{-Al}_2\text{O}_3$ membranes (nominal 200 nm diameter). The structure of the director field appears different when the SmA phase is entered on cooling from the isotropic phase or by melting the low-temperature crystal phase. Although many metastable director field configurations can thermodynamically accommodate a low-dimensionality cylindrical geometry of large enough diameter, the combination of a panel of experimental techniques provides complementary results in favor of a transition from a inhomogeneous mixture with dominant planar-axial contribution (cooling from I phase) to a smectic alignment exclusively perpendicular to the pore axis (heating from the crystal). These observations are essentially in agreement with previous nuclear magnetic resonance studies [10]. At high temperature, the smectic ordering is likely to be promoted in the isotropic phase by the presence of a solid interface, which can act as a nucleation site at the first-order I-SmA transition. As untreated $p\text{-Al}_2\text{O}_3$ essentially promotes planar anchoring, a planar-axial structure is then favored when cooling below T_{IA}^{conf} . However, as the anchoring strength is weak for 12CB, this planar structure is not pure. Upon crystallization, a Bridgman-type crystal growth mechanism with a fast mode in the direction of the pores overcomes the weak interfacial energy contribution, and acts as a seed to a perpendicular alignment of the smectic layers upon melting.

This evidence of a weak anchoring strength of 12CB on untreated alumina surfaces might reveal a key parameter if this property is maintained in other porous materials of much smaller diameters [2–5] for which the structural and dynamical properties of the confined phases will be dominated by the solid/LC interface.

- [1] R. Guégan, D. Morineau, C. Loverdo, W. Béziel, and M. Guendouz, *Phys. Rev. E* **73**, 011707 (2006).
- [2] G. Chahine, A. V. Kityk, K. Knorr, R. Lefort, M. Guendouz, D. Morineau, and P. Huber, *Phys. Rev. E* **81**, 031703 (2010).
- [3] R. Guégan *et al.*, *Eur. Phys. J. E* **26**, 261 (2008).
- [4] A. V. Kityk, M. Wolff, K. Knorr, D. Morineau, R. Lefort, and P. Huber, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 187801 (2008).
- [5] R. Lefort, D. Morineau, R. Guégan, M. Guendouz, J.-M. Zanotti, and B. Frick, *Phys. Rev. E* **78**, 040701 (2008).
- [6] R. Lefort, D. Morineau, R. Guegan, C. Ecolivet, M. Guendouz, J.-M. Zanotti, and B. Frick, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 2993 (2008).
- [7] A. Henschel, T. Hofmann, P. Huber, and K. Knorr, *Phys. Rev. E* **75**, 021607 (2007).
- [8] A. Henschel, P. Huber, and K. Knorr, *Phys. Rev. E* **77**, 042602 (2008).
- [9] A. Henschel, P. Kumar, T. Hofmann, K. Knorr, and P. Huber, *Phys. Rev. E* **79**, 032601 (2009).

- [10] T. Jin, B. Zalar, A. Lebar, M. Vilfan, S. Zumer, and D. Finotello, *Eur. Phys. J. E* **16**, 159 (2005).
- [11] M. Škarabot, M. Čepič, B. Žekš, R. Blinc, G. Heppke, A. V. Kityk, and I. Mušević, *Phys. Rev. E* **58**, 575 (1998).
- [12] M. Born and E. Wolf, *Principles in Optics*, 6th ed. (Pergamon, Oxford, 1975), p. 694.
- [13] J. Leys, G. Sinha, C. Glorieux, and J. Thoen, *Phys. Rev. E* **71**, 051709 (2005).
- [14] A. Schoenhals, H.-L. Zubowa, R. Fricke, S. Frunza, L. Frunza, and R. Moldovan, *Cryst. Res. Technol.* **34**, 1309 (1999).
- [15] S. Frunza, L. Frunza, A. Schoenhals, H.-L. Zubowa, H. Kosslick, H.-E. Carius, and R. Fricke, *Chem. Phys. Lett.* **307**, 167 (1999).
- [16] A. R. Brás, M. Dionísio, H. Huth, Ch. Schick, and A. Schön-hals, *Phys. Rev. E* **75**, 061708 (2007).
- [17] S. Burylov, *J. Exp. Theor. Phys.* **85**, 873 (1997).
- [18] G. P. Crawford, M. Vilfan, J. W. Doane, and I. Vilfan, *Phys. Rev. A* **43**, 835 (1991).
- [19] G. P. Crawford, D. W. Allender, J. W. Doane, M. Vilfan, and I. Vilfan, *Phys. Rev. A* **44**, 2570 (1991).
- [20] G. P. Crawford, D. W. Allender, and J. W. Doane, *Phys. Rev. A* **45**, 8693 (1992).
- [21] D. W. Allender, G. P. Crawford, and J. W. Doane, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1442 (1991).
- [22] R. J. Ondris-Crawford, G. P. Crawford, J. W. Doane, S. Žumer, M. Vilfan, and I. Vilfan, *Phys. Rev. E* **48**, 1998 (1993).
- [23] G. P. Crawford, R. Ondris-Crawford, S. Žumer, and J. W. Doane, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1838 (1993).
- [24] S. Kralj and S. Žumer, *Phys. Rev. E* **54**, 1610 (1996).
- [25] G. S. Iannacchione, J. T. Mang, S. Kumar, and D. Finotello, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2708 (1994).
- [26] D. A. G. Bruggeman, *Ann. Phys.* **416**, 636 (1935).

Criticality of an isotropic-to-smectic transition induced by anisotropic quenched disorderGilbert Chahine,^{1,*} Andriy V. Kityk,² Klaus Knorr,³ Ronan Lefort,¹ Mohammed Guendouz,⁴
Denis Morineau,¹ and Patrick Huber³¹*Institut de Physique de Rennes, UMR 6251, Université de Rennes 1, 35042 Rennes, France*²*Institute for Computer Science, Czestochowa University of Technology, 42200 Czestochowa, Poland*³*Faculty of Physics and Mechatronics Engineering, Saarland University, 66041 Saarbrücken, Germany*⁴*Laboratoire FOTON, UMR 6082, Université de Rennes 1, 22302 Lannion, France*

(Received 3 December 2009; published 15 March 2010)

We report combined optical birefringence and neutron scattering measurements on the liquid crystal 12CB nanoconfined in mesoporous silicon layers. This liquid crystal exhibits strong nematic-smectic coupling responsible for a discontinuous isotropic-to-smectic phase transition in the bulk state. Confined in porous silicon, 12CB is subjected to strong anisotropic quenched disorder: a short-ranged smectic state evolves out of a paranematic phase. This transformation appears continuous, losing its bulk first-order character. This contrasts with previously reported observations on liquid crystals under isotropic quenched disorder. In the low temperature phase, both orientational and translational order parameters obey the same power law.

DOI: [10.1103/PhysRevE.81.031703](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.81.031703)

PACS number(s): 61.30.Eb, 64.70.Nd

Since its introduction in 1975 by Imry and Ma [1], the influence of random fields on phase transitions has been one of the most debated topics in condensed matter physics. Various realizations of this phenomenology could be achieved by confining liquid crystals (LCs) in geometrically disordered porous materials or gels [2–4]. In principle, the geometric restriction introduces two forms of disorder in LCs: random orientational fields that couple to the nematic director and random positional fields that couple to the smectic order. Studies on the influence of these couplings while varying the magnitude of disorder and its isotropic or anisotropic character has largely contributed to recent progress in the understanding of quenched disorder (QD) effects on phase transitions in LCs [2,5,6]. Owing to their generic character, these findings are also relevant to many other systems, most prominently for superconductors or for superfluids [7].

Both the second order nematic-smectic A (N-SmA) and normal-superconducting transitions can be mapped onto each other and, in principle, fall in the universality class of the three-dimensional (3D) XY model [7,8], since both can be described by a complex order parameter representing the amplitude and phase of a sinusoidal-varying smectic mass density wave or a macroscopic wave function, respectively. However, as was pointed out first by de Gennes, the coupling between nematic (Q) and smectic (η) order parameters (OPs) actually takes the N-SmA transition away from that class. Conversely, increasing the strength of isotropic QD can gradually shift the character of the N-SmA transition from tricritical back to 3D XY universality. This was verified by studies on n -octyl-cyanobiphenyl (8CB) in aerogels or loaded with random dispersions of aerosil particles [3,4]. For these systems, the influence of strong isotropic QD in the weak Q - η coupling limit was addressed. For anisotropic QD, this striking effect is already visible in the limit of weak disorder strength in the case of 8CB. Following the argumen-

tation of Garland and Iannachione [4], this suggests that the Q - η coupling is reduced by isotropic QD, and is even entirely turned off by anisotropic QD.

An interesting test of this hypothesis was made by Ramazoglu and co-workers [8] on the 10CB/aerosil composite. In the bulk, this LC shows a strong Q - η coupling, which leads to a direct and discontinuous isotropic (I) to SmA transition. Under isotropic QD, the transition remains first order but the temperature scaling associated to the growth of the order parameter tends toward tricritical behavior as the density of disorder is increased [8,9]. The emerging question is whether a direct I-SmA transition of a strongly Q - η coupled LC could become continuous under strong *anisotropic* quenched disorder.

Here, we address this ultimate case of anisotropic QD effects on a LC with strong Q - η coupling. We performed complementary optical birefringence and neutron diffraction experiments on 4- n -dodecyl-4'-cyanobiphenyl (12CB), a rodlike mesogen, spatially confined in columnar porous silicon (pSi) or porous silica (pSiO₂) layers. These substrates are known to induce anisotropic QD [2,9]. Both nematic Q and smectic η OPs are measured simultaneously, which allows us to provide unique information both about the transition mechanism and the hypothetical reduction in the Q - η coupling. The somewhat surprising experimental findings shall be compared with predictions of state-of-the-art theories of constrained smectic order.

12CB was purchased from Synthon GmbH and used without further purification. This LC compound displays the following bulk phase sequence: I for $T > 331$ K; SmA for 305 K $< T < 331$ K and crystalline for $T < 305$ K. For neutron scattering experiments, pSi films were prepared by electrochemical etching of a crystalline, highly doped Si wafer [10]. No special attempt was made to remove the native silicon oxide from the inner walls of the porous structure. For birefringence measurements, a monolithic silica film was prepared in a similar way, followed by thermal oxidation at 800 °C for 12 h [11]. All resulting films exhibit a structure permeated by an array of parallel-aligned, noninterconnected channels of 300 μ m length and ~ 10 nm diameter. Trans-

*Also at Laboratoire Léon Brillouin, CEA Saclay.

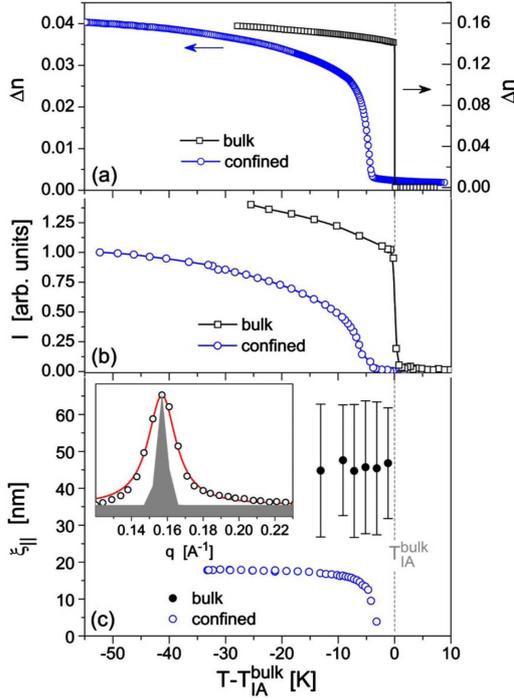


FIG. 1. (Color online) (a) Birefringence and (b) integrated intensity of the smectic neutron diffraction peak of 12CB measured upon slow cooling, in the bulk (squares) and confined in porous SiO₂ or porous Si (circles). (c) Smectic correlation lengths of bulk 12CB (average isotropic ξ_{iso} , solid circles) and 12CB confined in pSi ($\xi_{||}$, open circles). Inset: smectic peak shape of confined 12CB at $T=326$ K [experimental resolution in filled gray area, the solid line is the best fit according to Eq. (1), see text].

mission electron micrographs of the channels [11] indicate sizeable 1.0 ± 0.5 nm mean square deviations of their surfaces from an ideal cylindrical form. The films were completely filled with the LCs by spontaneous imbibition in the isotropic phase. Diffraction experiments were carried out on the two-axis spectrometer G6.1 at the Léon Brillouin Laboratory (CEA Saclay). The porous films were macroscopically oriented in grazing incidence scattering geometry in order to probe momentum transfers parallel to the pores axis. The smectic A phase of 12CB is characterized by a single observable Bragg peak at $q_0=0.158 \text{ \AA}^{-1}$ [see inset of Fig. 1(c)]. Its integrated intensity is proportional to the square of the smectic order parameter, $I(T) \propto |\eta|^2$. In agreement with measurements on 8CB [2], this peak appears only for \mathbf{q} vectors aligned with the pSi layer surface normal, indicating an homogeneous uniaxial macroscopic ordering of the smectic stacking along the long axes of the pores [12].

Because of its optical transparency and straight pore geometry the pSiO₂ is particularly suitable for optical polarization studies. Accordingly, the orientational molecular ordering inside the pores can be precisely evaluated by optical birefringence measurements performed in transmission geometry [13]. To a good approximation, the optical birefringence in the nematic or smectic phase is proportional to Q [14].

Figures 1(a) and 1(b) display the T -dependency of the optical birefringence $\Delta n(T)$ and integrated intensity $I(T)$ of the neutron diffraction smectic peak measured for 12CB in the bulk state and under confinement. All measurements have been performed upon slow cooling with a rate of $0.05 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. The neutron data are displayed either normalized to the value at T_{IA}^{bulk} (bulk), or to their maximum value (confined samples). As expected for a first-order I-SmA transition, the two OPs of bulk 12CB simultaneously jump at T_{IA} , with no detectable pretransitional effects in the isotropic phase. The magnitude of the jump at the transition $\Delta n(T) \approx 0.141$ well agrees with previous studies [15]. Confinement obviously induces fundamental modifications of the T behavior of the two OPs. Even for temperatures above T_{IA}^{conf} there exists a weak residual birefringence, characteristic of nematic ordering along the pore axis. Interestingly, this paranematic order induced by confinement is not accompanied by a similar parasmectic order ($I(T > T_{IA}^{conf}) = 0$). More important, the first-order, discontinuous character of the bulk I - A transition is replaced by a continuous evolution of both the orientational (nematic) and translational (smectic) ordering as a function of T . Both OPs indicate a transition onset temperature T_{IA}^{conf} which is about 4 K below the bulk transition temperature. At lower temperatures, in the confined SmA phase, the absolute magnitude of Δn (after the normalization on porosity P) is roughly compatible with only 75% of its magnitude in bulk 12CB.

Interestingly, in the confined SmA phase, smectic order remains short-ranged, as indicated by a broad Bragg peak in Fig. 1(c). This observation can be attributed to the aforementioned susceptibility of the quasilong range smectic order to QD effects introduced by the pore confinement [2,3]. Accordingly, we managed to fit the shape of this diffraction peak by a structure factor characteristic of short-ranged smectic order [16] while using a partial powder averaging procedure, described elsewhere [2]

$$I(q) = \frac{A_{\text{therm}}}{1 + \xi_{||}^2(q_{||} - q_0)^2 + \xi_{\perp}^2 q_{\perp}^2 (1 + c \xi_{\perp}^2 q_{\perp}^2)} + \frac{A_{\text{disorder}}}{[1 + \xi_{||}^2(q_{||} - q_0)^2 + \xi_{\perp}^2 q_{\perp}^2 (1 + c \xi_{\perp}^2 q_{\perp}^2)]^2}. \quad (1)$$

In Eq. (1), the first term describes thermally induced smectic fluctuations of dynamical character, while the second one accounts for possible static fluctuations induced by any kind of pore wall irregularities, and thus by a QD field [2]. In absence of specific data for 12CB in the literature, values for c and for the ratio $\frac{\xi_{||}}{\xi_{\perp}}$ were assumed similar to those of 8CB [2]. We find that the broadening of the Bragg peak is entirely attributable to the static disorder term at all T s investigated. An equally good fit could be obtained by setting $A_{\text{therm}}=0$. This differs from 8CB in pSi, which exhibits pretransitional thermal fluctuations reminiscent of the continuous character of the N-SmA transition in the bulk [2,3]. On the other hand, it is consistent with the fact that we do not observe any pretransitional smectic diffuse scattering above 326 K. The temperature dependence of the smectic correlation length $\xi_{||}$ extracted from the fitting procedure is shown in Fig. 1(c).

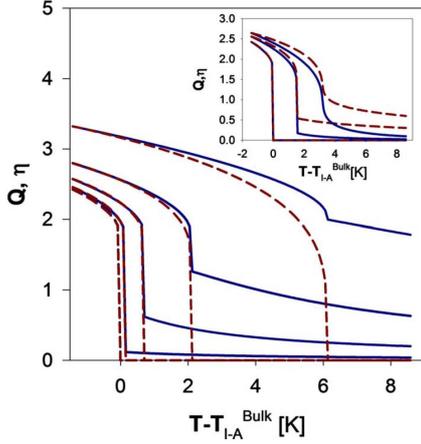


FIG. 2. (Color online) Equilibrium solutions of the KKLZ model in the strong NS coupling limit ($D=2000$). All curves are normalized at low T , and so that $Q(T_{I-N})=1$ for a hypothetical system with $D=0$. Dashed lines: nematic OP (Q), solid lines: smectic OP (η). Main figure: solutions for $\sigma_n=0, 1, 5, 15,$ and 50 and $\sigma_s=0$. Inset: solution for $\sigma_n=0$ and $\sigma_s=0, 0.002,$ and 0.005 .

For confined 12CB, ξ_{\parallel} rises continuously to moderate values upon decreasing T . This is in striking contrast with bulk 12CB, where we observe a jump of ξ at T_{IA}^{bulk} to resolution limited values. This observation provides another strong evidence that the I-SmA transition of 12CB in anisotropic pSi actually loses its first-order character unlike 10CB in isotropic random confinement, where a discontinuous variation of ξ_{\parallel} was retained [8,9]. It is noteworthy that in case of a strong Q - η coupling, the criticality of the I-SmA phase transition might result from the coupling between the nematic director and the unidirectional porous geometry, as in the case of the I-N transition of 8CB [13], but also from the anisotropic QD effects. These two aspects are discussed in what follows. First, we examine if this overall new phenomenology could be rationalized in the frame of a Landau-de Gennes approach. The model developed by Kutnjak, Kralj, Lahjnar, and Zumer (KKLZ model) model [12,16] applied to nCB ($n > 10$) accounts for the Q - η coupling, and also for the anisotropic coupling of the porous geometry with Q ("field" effect) [17]. The reduced free energy then writes

$$g = t_n Q^2 - 2Q^3 + Q^4 - \sigma_n Q + \Delta t_n^{\text{dis}} Q^2 + \Omega \left\{ t_s \eta^2 + \frac{\eta^4}{2} + \varepsilon \eta^6 - \sigma_s \eta \right\} - DQ\eta^2, \quad (2)$$

where t_n and t_s are reduced temperatures, σ_n and σ_s represent the coupling terms of, respectively, nematic and smectic orderings with the unidirectional field imposed by the porous solid, and D is the coupling strength between nematic and smectic OPs. While t_n and t_s only depend on intrinsic properties of the LC, σ_n and σ_s depend both on the LC and on the topology of the confining matrix [17,18]. The reduced free energy g is normalized with respect to nematic ordering, which implies a dimensionless prefactor Ω weighting the smectic contribution. Ω as well as ε are material dependent.

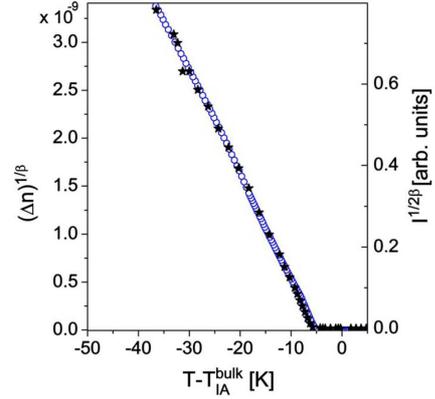


FIG. 3. (Color online) Integrated intensity of the smectic peak to the power $\frac{1}{2\beta}$ and birefringence to the power $\frac{1}{\beta}$ with $\beta=0.17$.

We select $\Omega \approx 79000$ to map experimental data of the family of cyanobiphenyls according to refs [16,18]. In the KKLZ model, disorder effects are simply taken into account by a renormalization (lowering) of the transition temperatures ($t_n \rightarrow t_n^{\text{dis}} = t_n + \Delta t_n^{\text{dis}}$) [16]. Figure 2 shows the equilibrium values of both nematic Q and smectic η OPs as computed from the KKLZ model with a Q - η coupling parameter $D=2000$ (strong coupling limit), without disordering terms ($\Delta t_n^{\text{dis}}=0$). Clearly, both σ_n and σ_s field parameters induce an increase of the transition temperature. The opposite shift observed in the experiment can be qualitatively accounted for by a non-zero disorder term Δt_n^{dis} in the free energy expansion [Eq. (2)] without changing the shape of the curves. Above the computed transition temperature, we see that the nematic field parameter σ_n promotes paranematic ordering. This appears as a general feature of unidirectional confinement of LCs [13,16]. On the other hand, this orientational field contribution does not induce similar *parasmectic* order, even in this strong coupling regime. These two predictions qualitatively agree with experimental observations above T_{IA}^{onf} , provided the field parameter σ_n is rather weak (between 1 and 1.5). These values are in agreement with the amplitude of field effects attributed to pSi through the analysis of the I-N transition of confined 7CB and 8CB [13]. However, the model does not catch the essential characteristics of the transition itself. Even for very strong σ_n values, it rather predicts a remaining first-order character of the smectic ordering occurring from a paranematic or nematic high T phase. Taking into account an additional smectic field term ($\sigma_s \neq 0$, see inset of Fig. 2) the system is driven across a critical threshold, separating continuous from discontinuous smectic ordering, but it also displays a strong *parasmectic* order at high T , in obvious contrast to the experimental observation (see Fig. 1).

These discrepancies suggest that random field effects play here a dominant role, which is supported by the observed downshift of T_{IA} and the typical Lorentzian squared line shape of the diffraction pattern. As expected from Garland and Iannachione arguments [4], the transition here has crossed a tricritical point under anisotropic QD, in a same way as if the Q - η coupling would be turned off [7]. The actual continuous character of the transition can be checked by inspecting the scalings of nematic and smectic OPs as a

function of T . As shown in Fig. 3, both OPs convincingly scale with the power law $Q, \eta \propto (T_c - T)^\beta$ with $T_c \approx 326.4$ K. However, the corresponding best fit value of $\beta = 0.17 \pm 0.01$ is significantly lower than the one expected in the frame of the undisturbed 3D XY model, and which was considered as the limit observed for nanoconfined 8CB under QD [4,5,8]. It is rather comparable to temperature scalings observed for 8CB in aerogels or pSi [2]. The observation of a low β value for a continuous transition is in fact not unusual, and is observed in the case of dilute antiferromagnets or disordered ferroelectrics [19,20], which are prototypical realizations of the three-dimensional random field Ising model (3DRFIM).

In conclusion, we report combined measurements of orientational and translational OPs of a LC confined in columnar pSi, characterized in the bulk by a strong first-order nucleation-growth mechanism. In the high- T phase, the confinement induces *paranematic* but no *parasmectic* order. This fact can be interpreted as resulting from the unidirectional geometry of pSi, acting as an external field coupling to the nematic OP, as in the case of the $I-N$ transition of other

cyanobiphenyls. In the case of 12CB, such field effects are not expected to be strong enough to modify the first-order character of the $I-A$ transition. At T_{IA}^{conf} however, no discontinuity of the OPs nor of the smectic correlation lengths is observed. Both Q and η grow according to the same power law. These observations rather indicate a critical-like behavior at low temperatures, which cannot be simply accounted for by available phenomenological considerations. Together with the downshift of T_{IA} and the typical Lorentzian squared line shape of the diffraction pattern, they strongly support the prevalence of QD effects. Although up to now no available theoretical frame can account for the observed transition behavior, our observation of a unique scaling law for both nematic and smectic OPs emphasizes that the phenomenology of LCs under anisotropic QD cannot be reduced to a simple tuning of the de Gennes' $Q-\eta$ coupling by the strength of the random field.

P.H. acknowledges financial support by the DFG (priority program 1164, Nano- and Microfluidics, Grant No. 850/2).

-
- [1] Y. Imry and S.-K. Ma, Phys. Rev. Lett. **35**, 1399 (1975).
 [2] T. Bellini *et al.*, Science **294**, 1074 (2001); R. Guégan, D. Morineau, C. Loverdo, W. Béziel, and M. Guendouz, Phys. Rev. E **73**, 011707 (2006); R. Guégan, D. Morineau, R. Lefort, W. Béziel, M. Guendouz, L. Noirez, A. Henschel, and P. Huber, Eur. Phys. J. E **26**, 261 (2008); R. Lefort, D. Morineau, R. Guégan, M. Guendouz, J. M. Zanotti, and B. Frick, Phys. Rev. E **78**, 040701(R) (2008).
 [3] P. S. Clegg, C. Stock, R. J. Birgeneau, C. W. Garland, A. Roshi, and G. S. Iannacchione, Phys. Rev. E **67**, 021703 (2003).
 [4] D. Liang and R. L. Leheny, Phys. Rev. E **75**, 031705 (2007); F. Cruceanu, D. Liang, R. L. Leheny, C. W. Garland, and G. S. Iannacchione, *ibid.* **79**, 011710 (2009); C. W. Garland and G. S. Iannacchione, J. Phys. Chem. B **113**, 3901 (2009).
 [5] L. Radzihovsky and J. Toner, Phys. Rev. Lett. **79**, 4214 (1997); Phys. Rev. B **60**, 206 (1999).
 [6] L. Witkowski and E. Terentjev, Phys. Rev. E **80**, 051701 (2009).
 [7] P.-G. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd ed. (Oxford University Press, New York, 1976).
 [8] C. W. Garland and G. Nounesis, Phys. Rev. E **49**, 2964 (1994); M. K. Ramazanoglu *et al.*, *ibid.* **69**, 061706 (2004).
 [9] T. Bellini *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **15**, S175 (2003); D. Wallacher, N. Kunzner, D. Kovalev, N. Korr, and K. Knorr, Phys. Rev. Lett. **92**, 195704 (2004); S. Naumov, A. Khokhlov, R. Valiullin, J. Karger, and P. A. Monson, Phys. Rev. E **78**, 060601(R) (2008).
 [10] M. Guendouz *et al.*, Phys. Status Solidi A **197**, 414 (2003).
 [11] S. Gruener and P. Huber, Phys. Rev. Lett. **100**, 064502 (2008); P. Kumar *et al.*, J. Appl. Phys. **103**, 024303 (2008).
 [12] S. Kralj and S. Žumer, Phys. Rev. E **54**, 1610 (1996).
 [13] A. V. Kityk, M. Wolff, K. Knorr, D. Morineau, R. Lefort, and P. Huber, Phys. Rev. Lett. **101**, 187801 (2008).
 [14] I. Haller, Prog. Solid State Chem. **10**, 103 (1975).
 [15] T. Moses, Phys. Rev. E **64**, 010702(R) (2001).
 [16] G. Grinstein and D. Mukamel, Phys. Rev. B **27**, 4503 (1983); Z. Kutnjak *et al.*, Phys. Rev. E **68**, 021705 (2003); **70**, 051703 (2004); P. Sheng, Phys. Rev. A **26**, 1610 (1982).
 [17] G. Cordoyiannis, A. Zidansek, G. Lahajnar, Z. Kutnjak, H. Amenitsch, G. Nounesis, and S. Kralj, Phys. Rev. E **79**, 051703 (2009).
 [18] S. Kralj and T. J. Sluckin, Liq. Cryst. **18**, 887 (1995).
 [19] W. Kleemann, J. Dec, P. Lehnen, R. Blinc, B. Zalar, and R. Pankrath, EPL **57**, 14 (2002).
 [20] F. Ye, L. Zhou, S. A. Meyer, L. J. Shelton, D. P. Belanger, L. Lu, S. Laroche, and M. Greven, Phys. Rev. B **74**, 144431 (2006).

Chapitre IV

DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE DU 12CB EN VOLUME ET NANOCONFINÉ

Sommaire

Chapitre IV : DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE DU 12CB EN VOLUME ET NANOCONFINÉ

I.	Dynamique du 12CB en volume	153
I.1.	Diffusion de neutrons du 12CB en volume	153
I.1.1.	Diffusion quasi élastique de neutrons : temps de vol	153
I.1.1.1.	Intensité intégrée élastique	154
I.1.1.2.	Déplacement carré moyen	156
I.1.1.3.	Etude du quasi élastique	157
I.1.2.	Diffusion quasi élastique de neutrons : spin écho	161
I.2.	Spectroscopie diélectrique	165
I.2.1.	Diagramme de phase du 12CB en volume	166
I.2.2.	Identification des modes de relaxation	167
I.2.3.	Dépendance en températures des dispersions diélectriques	169
I.2.4.	Dépendance en température des temps de relaxation	171
II.	Dynamique du 12CB confiné	174
II.1.	Diffusion de neutrons du 12CB confiné dans du silicium poreux	174
II.1.1.	Diffusion quasi élastique de neutrons : temps de vol	174
II.1.1.1.	Intensité intégrée élastique	174
II.1.1.2.	Déplacement carré moyen	176
II.1.1.3.	Etude du quasi élastique	177
II.1.2.	Diffusion quasi élastique de neutrons : spin écho	181
II.2.	Spectroscopie diélectrique	185
II.2.1.	Utilisation de SiO ₂ poreux	185
II.2.2.	Diagramme de phase du 12CB confiné dans du SiO ₂ poreux	187
II.2.3.	Partie imaginaire de la permittivité diélectrique	188
II.2.4.	Dépendance en température des dispersions diélectriques	190
II.2.4.	Dépendance en température des temps de relaxation	192
III.	Conclusion	196

Chapitre IV

DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE DU 12CB EN VOLUME ET NANOCONFINÉ

Nous avons vu dans le premier chapitre qu'on s'intéresse de plus en plus à la compréhension de la physique qui gouverne la dynamique des fluides complexes, en particulier les cristaux liquides, confinés à l'échelle nanométrique. La dynamique de ces systèmes est toujours mal comprise puisque de nouveaux effets apparaissent à cette échelle. Comme pour la structure, on observe des effets de confinement, comme les effets de taille finie ou les effets interfaciaux, capables de modifier dramatiquement la dynamique moléculaire de ces systèmes.

Un premier effet se résume en l'apparition de nouveaux modes de relaxation rotationnels associés à la présence de surface. Ces nouveaux modes ont été observés pour différents cristaux liquides par spectroscopie diélectrique ^[1,2,3,4,5,6,7] et se montrent relativement lents par rapport aux autres modes déjà existant en volume.

Un second effet apparaît comme un élargissement des différents modes de relaxation. Leys et al. ^[2] l'ont identifié, par spectroscopie diélectrique, pour le 10CB confiné dans du vycor. La dépendance en température de ces modes devient non Arrhénienne et suit la loi de Vogel-Fulcher-Tamman. De leur côté, Frunza et al. ^[7] l'ont observé pour le 8CB et le 5CB confinés dans du AIMCM-41. Toutes ces observations montrent que la dynamique des cristaux liquides confinés s'apparente à une dynamique vitreuse.

Dans ce cadre là, une question centrale sur la dynamique vitreuse se pose qui consiste à établir une relation entre les propriétés dynamiques et les propriétés structurales du liquide. Cela consiste à évaluer les échelles spatiales qui caractérisent la dynamique et la structure. A cela s'ajoute le fait qu'il s'agit de fluides complexes qui présentent différentes transitions de phase. Par conséquent, des effets collectifs, liés aux mécanismes de transitions et au caractère vitreux de la dynamique, viennent s'ajouter aux effets de confinement. En fait, même en

volume, à l'approche de la transition mésomorphe, la dynamique des cristaux liquides peut présenter des analogies avec celle des liquides vitrifiables, comme le montrent Cang et al.^[8] pour la transition isotrope-nématique de quatre cristaux liquides, notamment le 8CB.

La relation entre la dynamique et la structure a été mise en évidence expérimentalement avec le 8CB confiné dans le silicium poreux. Comme nous avons vu dans le premier chapitre, l'hétérogénéité de la dynamique a été aussi observée, par des mesures de diffusion de neutrons, pour des modes rotationnels et de diffusion translationnelle dans le cas du 8CB confiné dans du silicium poreux. Guégan et al.^[9] l'ont interprété comme la mémoire de l'influence de la surface solide qui se propage vers le centre du pore sur une distance caractéristique qu'on a appelé : longueur de corrélation dynamique. Ils ont montré que cette distance caractéristique est fortement corrélée à celle mesurée sur l'ordre local. En conclusion, l'hétérogénéité induite par le confinement semble être directement pilotée par la structure qui est dominée par les effets de désordre gelé.

Dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence des écarts de comportement de la structure face au désordre gelé entre les deux cristaux liquides 12CB et 8CB confinés dans le silicium poreux. Nous avons montré, dans le cas du 12CB confiné, des caractéristiques particulières de la transition de phase I-SmA sous les effets du désordre gelé. Nous avons remarqué que la transition I-SmA, initialement directe et du 1^{er} ordre en volume, devient continue avec une mise en ordre smectique à courte portée alors que le fort couplage entre les deux paramètres d'ordre nématique et smectique se maintient. De plus, contrairement au cas du 8CB, un régime d'élasticité anormale est observé vers les basses températures, et aucun signe ne marque l'existence de fluctuations pré-transitionnelles.

Dans ce cadre là, on s'attend à ce que la dynamique moléculaire du 12CB confiné présente aussi des caractéristiques uniques. On s'attend par exemple à ce qu'elle soit aussi hétérogène comme dans le cas du 8CB. Cependant, au vu des écarts du comportement structural observés par rapport à ce dernier, des questions nouvelles se posent comme l'influence possible des mécanismes résiduels de nucléation et de croissance et la nature du couplage avec la structure en présence d'élasticité anormale et de fort couplage translationnel/orientationnel.

Dans ce chapitre, nous avons essayé de répondre à ces questions et de contribuer à la compréhension des effets de confinement sur la dynamique moléculaire du 12CB. Afin de réaliser cette étude, nous avons utilisé toute une combinaison de techniques allant de la diffusion de neutrons, à la fois temps de vol (~10ps) et spin écho (~1ns), jusqu'à la spectroscopie diélectrique (~1s).

Sachant qu'il n'existe aucune étude sur la dynamique moléculaire individuelle du 12CB en volume, nous débuterons ce chapitre par une analyse de cette dynamique en volume avant d'étudier la dynamique sous nanoconfinement anisotrope.

I. Dynamique du 12CB en volume

L'étude de la dynamique individuelle du 12CB en volume a été réalisée à l'aide des trois techniques suivantes : la diffusion de neutrons à base de temps de vol, la diffusion de neutrons à base de spin écho et la spectroscopie diélectrique. Nous avons employé dans un premier temps la diffusion de neutrons.

I.1. Diffusion de neutrons du 12CB en volume

La diffusion incohérente de neutron est sensible à tout type de mouvement. Elle peut être réalisée à l'aide de différents spectromètres tels que le temps de vol ou le spin écho. La technique particulière de temps de vol permet de sonder des mouvements qui sont dans une fenêtre restreinte autour de la picoseconde notamment les mouvements vibrationnels et réorientationnels rapides. Les résultats obtenus par cette technique sont présentés dans le paragraphe suivant.

I.1.1. Diffusion quasi élastique de neutrons : temps de vol

Nous avons réalisé des mesures de diffusion quasi élastique de neutrons à l'aide du spectromètre Mibémol situé sur le guide G6.2 au Laboratoire Léon Brillouin au CEA Saclay. Les changements en températures ont été assurés par un cryostat. La résolution de l'appareil ainsi que l'efficacité des détecteurs ont été évaluées grâce à un cylindre de vanadium qui est un diffuseur incohérent élastique.

La mesure du 12CB en volume a été réalisée en mettant le cristal liquide, à l'état cristallin, dans une cellule plate d'aluminium. Un fil d'indium a servi de joint pour éviter toute fuite potentielle une fois l'échantillon sous vide et le cristal liquide fondu.

Toutes les mesures ont été réalisées à une longueur d'onde de 6\AA sur la gamme de vecteur de diffusion $0,4\text{\AA}^{-1} - 1,9\text{\AA}^{-1}$ couverte par cet appareil avec une résolution de $96\mu\text{eV}$.

Comme nous avons expliqué dans le chapitre II sur la diffusion neutronique et les techniques expérimentales, le facteur de structure dynamique incohérent $S_{inc}(\vec{Q}, \omega)$ mesuré s'écrit de la manière suivante :

$$S_{inc}(\vec{Q}, \omega) = e^{\frac{-\langle u^2 \rangle Q^2}{3}} \left[A(\vec{Q}) \cdot \delta(\omega) + (1 - A(\vec{Q})) S_{inc}^{quasi}(\vec{Q}, \omega) \right] \quad (1)$$

Q est le vecteur de diffusion. ω est la pulsation correspondant à l'énergie d'échange entre les neutrons et les molécules du cristal liquide. $S_{inc}^{quasi}(\vec{Q}, \omega)$ est le facteur de structure quasi élastique dont la forme dépend de la nature et de la géométrie du mouvement. Le terme exponentiel $\exp(-\langle u^2 \rangle Q^2 / 3)$ correspond aux déplacements carrés moyens vibrationnels

alors que le terme $A(\vec{Q})$ représente l'EISF (Elastic Incoherent Structure Factor cf. chapitre II) qui est déduit d'un rapport entre l'intensité élastique et quasi élastique et qui permet de définir la géométrie des modes de relaxation et ainsi de mesurer des volumes dans lesquels la dynamique moléculaire est restreinte. Il est exprimé par :

$$EISF = A(Q) = \frac{I^{el}(Q)}{I^{el}(Q) + I^{quasi}(Q)} \quad (2)$$

Nous avons commencé par étudier le comportement en température de la partie élastique de la diffusion en analysant la dépendance en température de l'intensité élastique.

I.1.1.1. Intensité intégrée élastique

Nous avons effectué une rampe en température de $0,1K.mn^{-1}$ en partant de 277K jusqu'à 342K. Une mesure supplémentaire a été réalisée à 200K afin de vérifier la résolution de l'appareil puisqu'à cette température le 12CB est cristallin (DSC chapitre III) et le facteur de structure mesuré à cette température et à cette résolution ne présente qu'une diffusion élastique dans la fenêtre d'étude, qui n'inclut pas d'éventuelles contributions inélastiques susceptibles d'apparaître à plus haute énergie.

La Figure 1 montre l'intensité élastique, intégrée sur l'ensemble des angles de diffusion, mesurée pour le 12CB en volume pendant le réchauffement. Les mesures ont été corrigées de la contribution de la cellule vide et normalisées par rapport à la mesure à 200K.

Vers les basses températures, l'intensité intégrée élastique est maximale. En partant de 277K, elle décroît progressivement avec l'augmentation de la température, jusqu'à arriver à 316K. A cette valeur de la température, on observe une chute brutale de l'intensité élastique avant de reprendre une décroissance progressive jusqu'aux plus hautes températures (342K).

On sait d'après les mesures de diffraction de neutrons (chapitre III) que vers les basses températures, le cristal liquide est dans la phase cristalline. Dans cette phase on s'attend à des mouvements de vibrations donc à une composante élastique importante qui diminue en température à cause du facteur Debye-Waller. Le système étant figé, c'est la composante élastique qui domine dans le facteur de structure dynamique total dans cette gamme d'énergie.

Quant à la chute brutale observée, elle correspond à la fusion du cristal liquide.

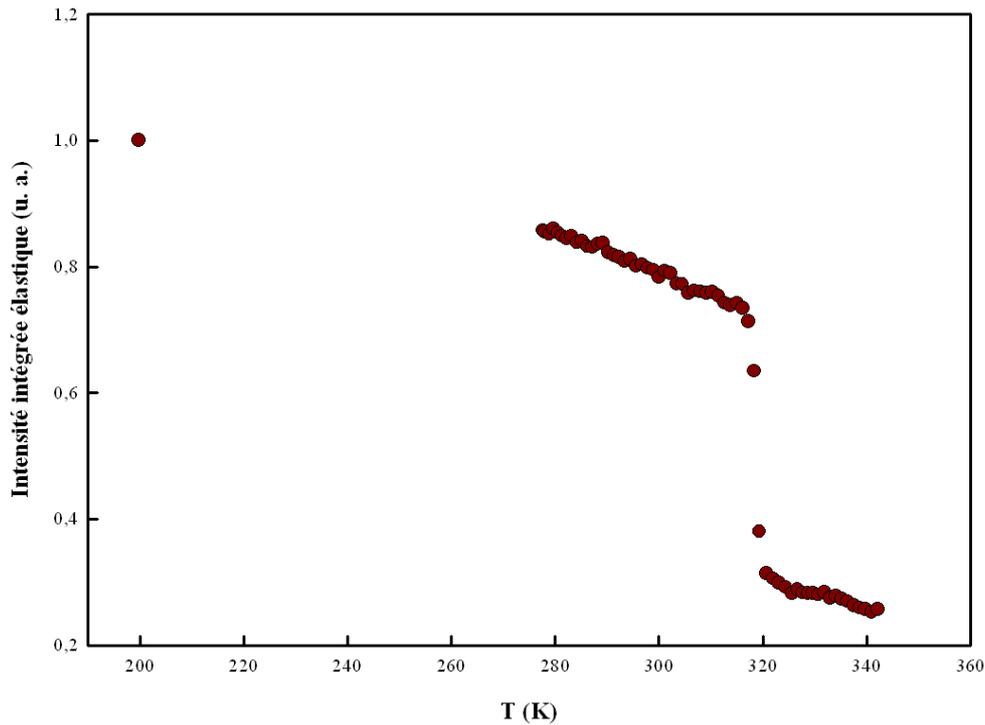


Figure 1 : Intensité intégrée élastique en fonction de la température du 12CB en volume (cercles pleins) mesurée pendant un processus de réchauffement (rouge) sur le spectromètre G6.2. L'intensité est corrigée de la contribution de la cellule vide et normalisée par rapport à la plus basse température.

Cette transition K-SmA, libère les différents modes de relaxation qui entraînent une diminution de l'intensité intégrée élastique avec l'apparition de contributions quasi élastiques dont la largeur du facteur de structure dynamique correspondant excède la résolution en énergie de la fenêtre élastique du spectromètre. En augmentant la température, ces processus de relaxation s'accroissent de plus en plus. Dans la gamme de température comprise entre 320K et 342K, la transition SmA-I, attendue à 323K en volume (chapitre III), ne se révèle pas d'une manière très marquante. En effet l'intensité élastique ne montre qu'une légère rupture de pente autour de 325K. Par conséquent, les différents modes de relaxation semblent être légèrement affectés par les paramètres d'ordre orientationnel et translationnel.

Ces résultats sont comparables avec les observations faites sur le 8CB en volume ^[10] qui présente un comportement similaire pour l'intensité élastique intégrée. Un seul saut brutal apparaît à la cristallisation et les autres transitions mésomorphes, I-N et N-SmA, ne marquent aucun changement sur l'évolution de cette grandeur élastique en fonction de la température.

Pour aller plus loin dans l'étude de la partie élastique, nous avons analysé plus en détail la dépendance spatiale de l'intensité élastique. Cette dépendance, sur toute la gamme en température, nous donne une information qualitative qui est le déplacement carré moyen.

I.1.1.2. Déplacement carré moyen

Nous avons vu que le facteur de structure dynamique correspondant aux mouvements de vibration des molécules s'écrit à l'aide du facteur de Debye-Waller suivant :

$$S_{inc}^{vib}(\vec{Q}, \omega) = e^{-\frac{\langle u^2 \rangle Q^2}{3}} \quad (3)$$

avec $\langle u^2 \rangle$ le déplacement carré moyen des atomes autour de leur position moyenne.

Par déduction, la dépendance en Q^2 du logarithme de l'intensité élastique permet de calculer le déplacement carré moyen des mouvements de vibration des molécules.

La Figure 2 représente la dépendance en température des déplacements carrés moyens du 12CB en volume pendant le réchauffement. Les valeurs de $\langle u^2 \rangle$ sont normalisées par rapport à la plus basse température 200K. A cette température les mesures sont limitées par la résolution de l'appareil et les déplacements carrés moyens apparaissent nul.

Entre 277K et 317K, le déplacement carré moyen $\langle u^2 \rangle$ augmente d'une façon linéaire ce qui reflète des mouvements de vibration (Figure 2). Cette augmentation montre que ces modes s'intensifient avec la température et entraînent par conséquent une diminution de l'intensité élastique dans cette phase du cristal liquide (Figure 1). A 318K, un saut brutal des $\langle u^2 \rangle$ est observé, présentant la fusion du cristal liquide en volume. Enfin, au dessus de 320K, les valeurs de $\langle u^2 \rangle$ saturent autour d'un plateau. Dans cette gamme de température, aucune signature de la transition SmA-I n'est détectable.

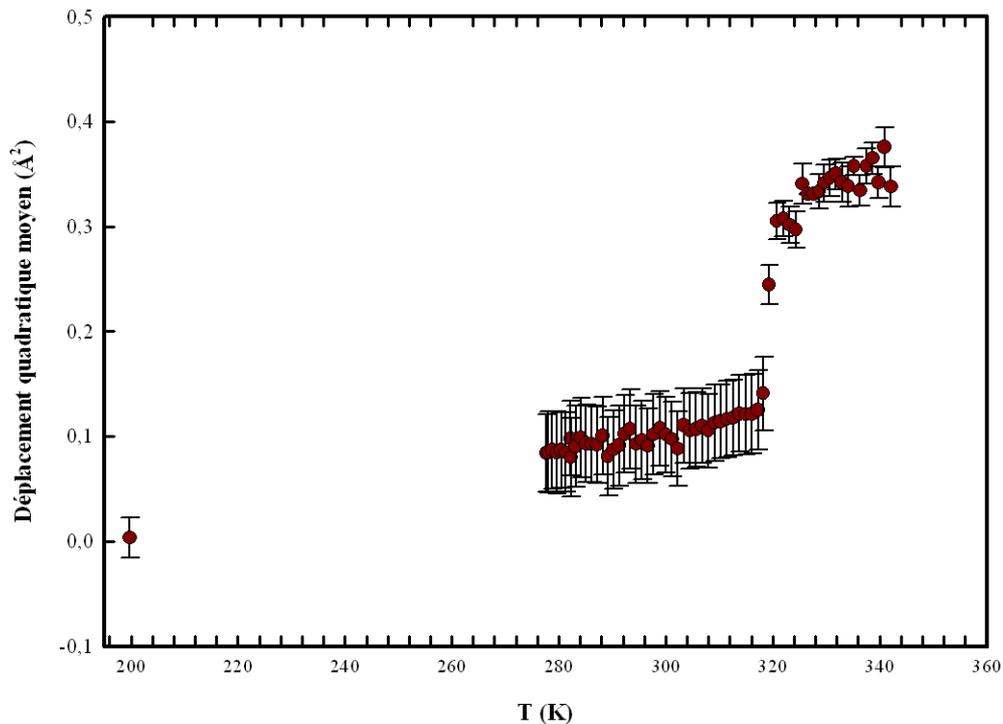


Figure 2 : Dépendance en température du déplacement carré moyen des molécules du 12CB en volume durant un processus de réchauffement sur le spectromètre G6.2.

Au vu de ce qui est connu sur le 8CB, on ne peut pas exclure, dans cette fenêtre de Mibémol, la présence d'autres mouvements localisés qui apparaissent en plus des modes vibrationnels purs et ce même dans la gamme de 280K à 300K.

D'après ces deux études, dans la phase fluide du 12CB, les déplacements carrés moyens ne varient quasiment pas alors que l'intensité élastique intégrée diminue avec l'augmentation de la température. Cette décroissance peut être causée par l'apparition d'un signal quasi élastique reflétant des modes de relaxation autres que la vibration. Afin d'identifier ces différents modes, nous avons étudié et analysé le facteur de structure dynamique quasi élastique du 12CB en volume à 335K dans la phase isotrope et à 316K dans la phase smectique.

I.1.1.3. Etude du quasi élastique

La Figure 3 représente le facteur de structure dynamique $S_{inc}(\vec{Q}, \omega)$ du 12CB en volume mesuré, à $1,05\text{\AA}^{-1}$ (a et c) et $1,41\text{\AA}^{-1}$ (b et d), dans la phase isotrope à 335K (a et b) et dans la phase smectique à 315K (c et d). Les données expérimentales (cercles pleins) ont été tout d'abord normalisées par rapport à la résolution de l'appareil et corrigées de l'efficacité des détecteurs. Elles montrent, sur cette figure, une première contribution centrale qui est aussi fine que la résolution de l'appareil avec un élargissement quasi élastique au pied de $S_{inc}(\vec{Q}, \omega)$ qui apparaît peu dépendant de la température puisqu'on observe quasiment la même allure dans la phase isotrope à 335K et la phase smectique à 315K, pour une valeur de Q donnée (cf. graphiques (a) et (c)).

Pour mieux comprendre et décrire l'élargissement de $S_{inc}(\vec{Q}, \omega)$ par rapport à la résolution de l'appareil, nous avons utilisé un modèle (cf. équation (1)) qui représente la somme d'une contribution élastique et d'une contribution quasi élastique. La première contribution a été décrite par un pic gaussien alors que pour la seconde contribution, plusieurs fonctions ont été testées. Nous avons tout d'abord essayé d'ajuster le quasi élastique par une seule fonction Lorentzienne en supposant qu'il peut s'agir d'un seul mode de relaxation de type Debye. Or cela s'est avéré insuffisant pour décrire l'allure quasi élastique. A ce stade, il était possible de compliquer le modèle mais au vu des données dont nous disposons, nous sommes plutôt partis sur une autre stratégie en supposant qu'il existe vraisemblablement plusieurs modes de relaxation couplés, difficiles à distinguer, avec des temps de corrélation très proches. Pour cela, nous avons choisi une approche empirique en décrivant le quasi élastique par une fonction que nous avons appelé TF(SE) en référence à la transformée de Fourier d'une exponentielle étirée (SE pour Stretched exponential) avec:

$$SE = e^{\left(\frac{-t}{\tau}\right)^\beta} \quad (4)$$

La fonction TF(SE) traduit une distribution de temps de corrélation d'une manière empirique à travers un exposant β .

Les ajustements ont été effectués à l'aide du logiciel QENSH et pour chaque valeur de Q les paramètres ont été ajustés indépendamment. Nous avons tracé sur la Figure 3 le pic élastique (ligne jaune) et le pic quasi élastique (ligne mauve) et la somme des deux (ligne noire).

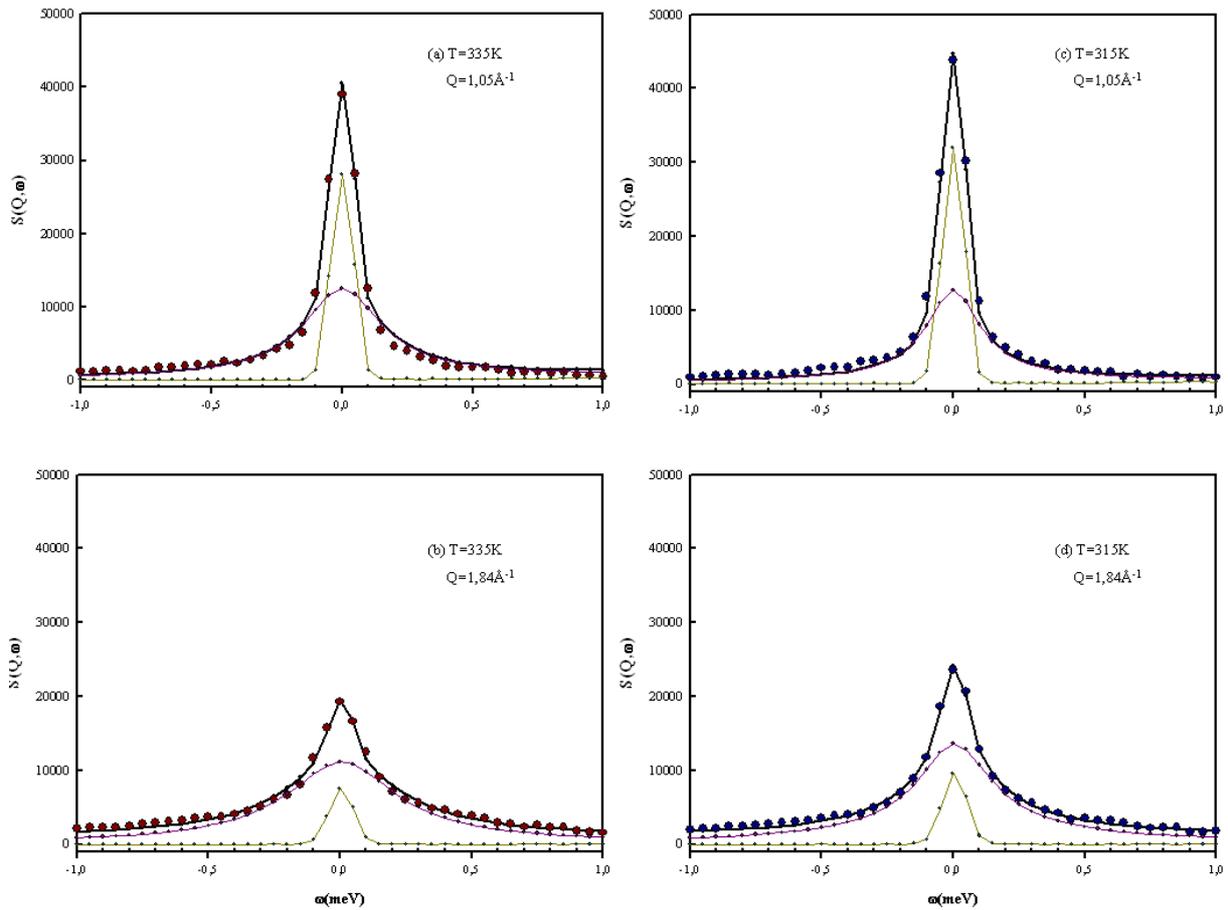


Figure 3 : Facteur de structure dynamique incohérent du 12CB en volume dans la phase isotrope (cercles rouges a et b) à 335K et dans la phase smectique (cercles bleues c et d) à 315K pour les valeurs de Q de $1,05\text{\AA}^{-1}$ courbes (a) et (c) ensuite $1,84\text{\AA}^{-1}$ courbes (b) et (d). La résolution de l'appareil est mesurée à l'aide du vanadium. La ligne en jaune foncé correspond à la contribution élastique au facteur de structure total, déduite à partir de l'ajustement. La ligne mauve correspond à la contribution quasi élastique au facteur de structure total. La ligne noire représente la résultante des deux contributions élastique et quasi élastique.

A partir du traitement réalisé, nous avons étudié, dans la Figure 4, l'évolution du paramètre correspondant à la demi-largeur à demi-hauteur Γ de la TF(SE) en fonction du carré du vecteur de diffusion. Pour des raisons d'ombre comme c'était le cas durant l'étude de la rocking curve du 12CB confiné (chapitre III), les détecteurs en dessous de 1\AA^{-1} ne sont pas utilisables.

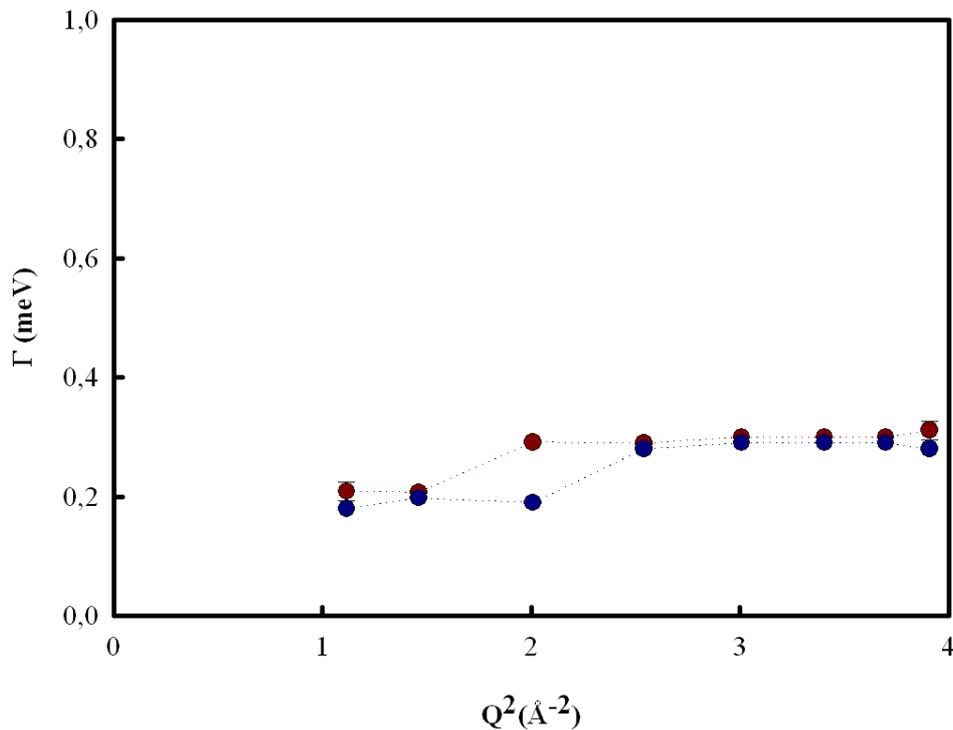


Figure 4 : Dépendance en Q^2 de la largeur de la Lorentzienne quasi élastique du facteur de structure du 12CB en volume de la phase isotrope (cercles rouges) et de la phase smectique (cercles bleus). Les lignes pointillées sont tracées pour guider l'œil.

Sur ce graphique, aucune dépendance n'est observée entre ces deux grandeurs. Le comportement est très peu dispersif contrairement au comportement d'une diffusion translationnelle. Cette diffusion est donc exclue de la fenêtre de Mibémol surtout avec la présence d'une composante élastique sur toute la gamme en Q . Cela suggère des modes localisés, associés à cette composante, comme la rotation de la molécule autour de son long axe ou bien des mouvements de bout de chaîne aliphatique tel que les vibrations ou les rotations des groupements CH_3 . Cela rejoint l'argumentation sur l'intensité élastique. Il est possible d'analyser, plus en détail, ces modes en étudiant l'EISF.

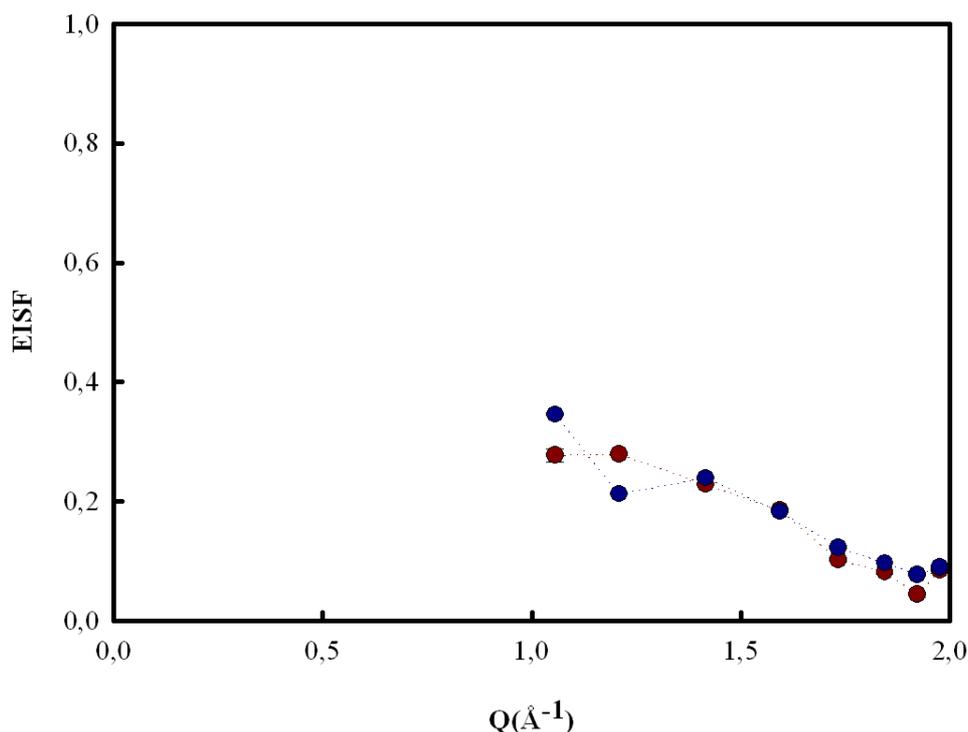


Figure 5 : Représentation de l'EISF en fonction de Q pour le 12CB en volume de la phase isotrope (cercles rouges) et de la phase smectique (cercles bleus). Les lignes pointillées sont tracées pour guider l'œil.

La Figure 5 montre l'EISF, calculé à partir du traitement réalisé, en fonction du vecteur de diffusion pour la phase isotrope (cercles rouges) et la phase smectique (cercles bleus). Il apparaît très peu modulé en Q ce qui empêche la modélisation de l'EISF.

Les résultats que nous avons analysés sur Mibémol sont tout à fait comparables à ce qui est observé sur le 8CB ^[9].

En comparant les spectres de la phase isotrope avec ceux de la phase smectique, nous remarquons que l'EISF ne varie pas beaucoup ce qui montre qu'on est dans un cas où la modulation de densité smectique ne modifie pas la dynamique sondée dans la fenêtre de Mibémol. Cela rejoint encore une fois nos observations sur le comportement de l'intensité élastique intégrée, où la transition SmA-I n'est pas très bien ressentie par la dynamique moléculaire sondée. Pour le 12CB, les modes de relaxation, responsables de la partie quasi élastique, ne peuvent donc être que des modes locaux.

En conclusion, la dynamique mesurée en temps de vol apparaît peu affectée par la nature de l'ordre smectique et nématique. Ce sont donc des modes de relaxation très localisés par rapport à la gamme de temps couverte par cet appareil, d'où la nécessité de sonder cette dynamique sur des échelles de temps plus grande de l'ordre de la nanoseconde. Dans cette perspective, nous avons réalisé des expériences complémentaires de diffusion quasi élastique de neutrons par la technique de l'écho de spin.

I.1.2. Diffusion quasi élastique de neutrons : spin écho

Cette technique sonde la dynamique moléculaire par diffusion quasi élastique de neutrons. Elle permet une mesure directe de la fonction intermédiaire de diffusion $I(Q,t)$ sur une échelle de temps arrivant jusqu'à la nanoseconde (chapitre II).

Les mesures de diffusion incohérente de neutrons à base de spin écho, ont été réalisées à l'aide du spectromètre IN11 à l'institut Laue Langevin à Grenoble.

Comme dans le cas des expériences de temps de vol, nous avons utilisé une cellule plate d'aluminium de 40 mm de longueur, 30 mm de largeur et 0,2 mm d'épaisseur. L'échantillon a été isolé thermiquement grâce à un cryostat. La résolution a été mesurée par un diffuseur isotrope et incohérent constitué d'un alliage de titane et de zirconium. Pour deux configurations du second bras du spectromètre, nous avons couvert la gamme de Q entre $0,5\text{\AA}^{-1}$ et $1,5\text{\AA}^{-1}$.

Dans la Figure 6 nous avons représenté la fonction intermédiaire de diffusion $I(Q,t)$ du 12CB en volume à différentes températures pour différents vecteurs de diffusion.

Dans la gamme des hautes températures, à 335K, les courbes rouges montrent une distribution large des temps caractéristiques. En abaissant la température, le système relaxe moins vite dans la phase smectique (courbes bleues) à 315K.

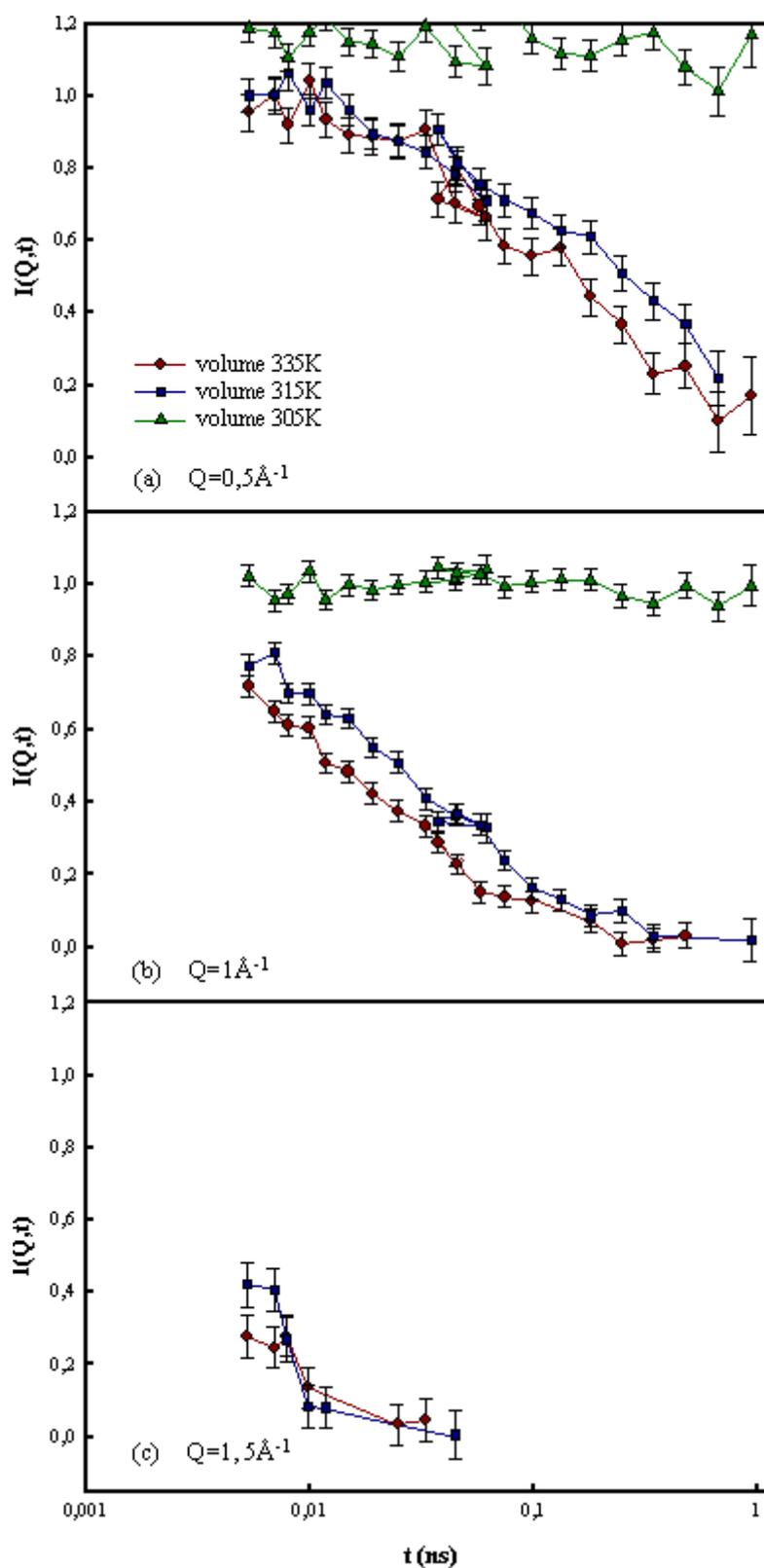


Figure 6 : Dépendance temporelle de la fonction de diffusion intermédiaire du 12CB en volume mesurée à 335K (cercles rouges), 315K (carrés bleus) et 305K (triangles verts) pour $0,5 \text{ \AA}^{-1}$ (a), 1 \AA^{-1} (b) et $1,5 \text{ \AA}^{-1}$ (c). Les mesures sont normalisées par rapport à $I(Q,0)$.

A 305K (courbes vertes), la fonction intermédiaire de diffusion ne présente pas de relaxation et reste non modulée en Q . Cette indépendance suivant le vecteur de diffusion suggère que les molécules sont figées, ce qui correspond à la cristallisation du cristal liquide, en accord avec le diagramme de phase obtenu à partir des données de diffraction de neutrons.

D'un autre coté, l'évolution de $I_{inc}(Q, t)$ en fonction du vecteur de diffusion montre que la dynamique individuelle sondée est dispersive puisqu'à $1,5\text{\AA}^{-1}$ le signal devient très faible et aucune relaxation n'est détectable.

De plus, les fonctions intermédiaires apparaissent très étalées sur toute la gamme temporelle (environ trois décades) et semblent alors incompatibles avec une simple décroissance exponentielle, ce qui exclu le fait d'avoir un seul mode de type Debye.

Dans la continuité des mesures de Mibémol, on voit que la dynamique sondée contient sans doute une combinaison de modes. Nous avons donc essayé de décrire $I(Q, t)$ par un produit d'une fonction exponentielle étirée SE et d'un facteur pré exponentiel dans le but de caractériser la dynamique sur IN11 :

$$I_{inc}(\vec{Q}, t) = e^{-\frac{\langle u^2 \rangle Q^2}{3}} \cdot e^{\left(\frac{-t}{\tau}\right)^\beta} \quad (5)$$

Le facteur pré exponentiel tient compte des mouvements de vibration de type Debye-Waller ainsi que des modes de relaxation locaux, pouvant exister dans la fenêtre d'IN11. Les valeurs des déplacements carrés moyens ont été estimées, pour chaque température, par des régressions linéaires du logarithme de la fonction intermédiaire de diffusion, à l'origine des temps $t=0$, en fonction du carré du vecteur de diffusion. Nous avons trouvé $1,26\text{\AA}^2$ et $1,05\text{\AA}^2$ respectivement pour les températures 335K et 315K.

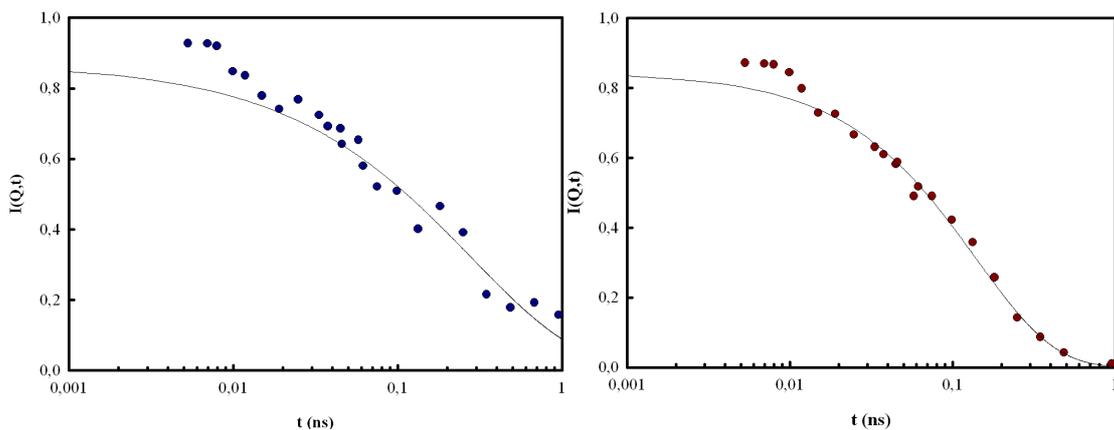


Figure 7 : Fonction intermédiaire de diffusion du 12CB en volume à 335K (cercles rouges) et à 315K (cercles bleus) mesurée à $0,6\text{\AA}^{-1}$ et ajustée par une exponentielle étirée (ligne grise).

Le traitement a été réalisé en ajustant les différents paramètres de l'équation (5) (le temps caractéristique moyen τ et l'exposant β) indépendamment pour chaque valeur de Q (Figure 7). Sachant que l'évolution de ces paramètres nous renseigne sur la nature de la dynamique sondée, nous avons analysé leurs comportements en fonction de la température et de Q .

En premier lieu, en passant de la phase isotrope à la phase smectique, nous étions obligés de baisser l'exposant β de 0,86 à 0,7. Cela correspond à un étalement plus important des modes de relaxation dans la phase mésomorphe.

En second lieu, nous avons analysé le comportement du temps de corrélation en traçant dans la Figure 8 l'évolution de $1/\tau$ en fonction de Q^2 .

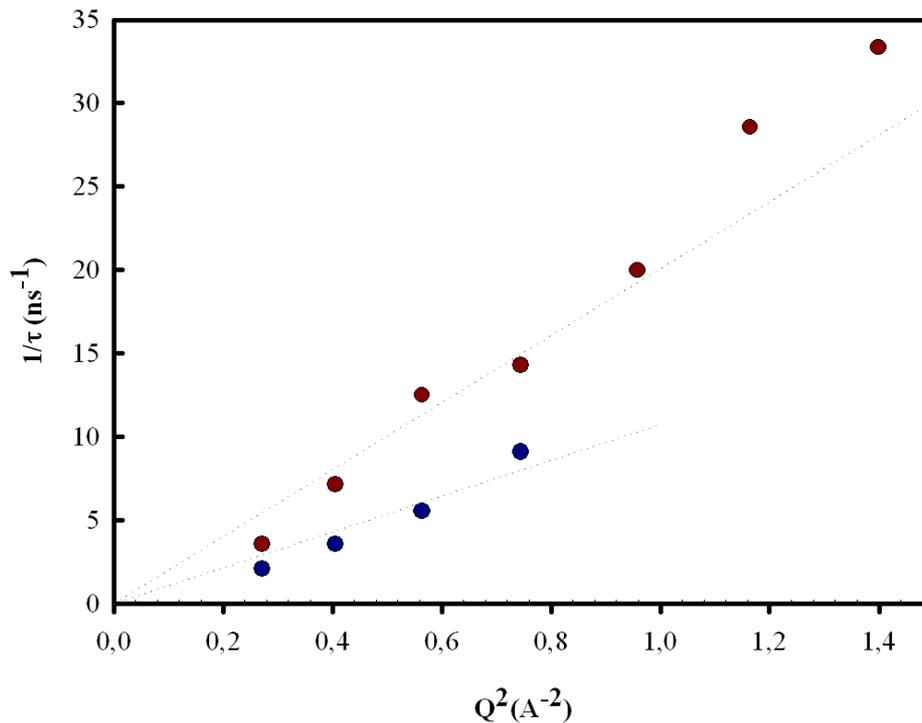


Figure 8 : Dépendance suivant le carré du vecteur de diffusion Q de l'inverse du temps de relaxation pour le 12CB en volume de la phase isotrope (cercles rouges) et de la phase smectique (cercles bleus). Les lignes pointillées représentent le résultat de deux régressions linéaires de ces deux courbes.

Sur cette figure, le comportement apparaît beaucoup plus dispersif que dans le cas de Mibémol. Cela implique que sur la fenêtre d'IN11 on commence à sonder une autre dynamique que celle observée en temps de vol. Dans ce cas, la loi la plus simple qu'on peut utiliser pour décrire l'évolution des temps de corrélation est une loi de diffusion.

En effet, cette évolution s'est montrée compatible avec une loi en DQ^2 et, par conséquent, avec une diffusion translationnelle. Nous avons donc pu tirer, des valeurs de coefficient de diffusion à partir des régressions linéaires numériques réalisées indépendamment pour chacune de ces deux courbes et nous avons trouvés des valeurs de $2,07 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ et de $1,07 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ respectivement dans la phase isotrope et la phase smectique. La diminution de

la valeur du coefficient de diffusion, observée à la transition I-SmA, reflète un ralentissement de la dynamique moléculaire, ce qui peut être interprété comme un effet de la structuration smectique qui empêche les molécules de se diffuser librement.

De plus, les coefficients de diffusion du 12CB en volume apparaissent supérieurs, en valeur absolue, à ceux trouvés dans le cas du 8CB. Guégan et al. ^[9,11] calculent un coefficient d'auto diffusion de $0,61 \cdot 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ pour le 8CB dans la phase isotrope à 315K et de $0,16 \cdot 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ dans la phase smectique à 296K. En fait, ils montrent que la dynamique moléculaire individuelle, entre la nanoseconde et la picoseconde, peut être décrite en termes de deux modes de type Debye bien découplés en ajustant les données de rétrodiffusion de neutrons par deux fonctions Lorentziennes dans l'espace (Q, ω) . Ils supposent alors l'existence d'un mouvement d'autodiffusion translationnelle et d'un mouvement de rotation.

Or dans notre cas, nous avons employé une fonction exponentielle étirée dans l'espace (Q, t) et nous avons supposé qu'il peut s'agir de plusieurs modes très proches en fréquence. Cela implique que les coefficients de diffusion mesurés pour le 12CB sont des grandeurs effectives reflétant une diffusion translationnelle moyenne. Ces modes proches restent difficilement modélisables par cette technique de mesure.

Le problème, dans ces expériences de diffusion incohérentes de neutrons, est qu'il apparait difficile de sélectionner les modes de relaxation, contrairement à la spectroscopie diélectrique. Cette dernière donne la possibilité de sonder la dynamique moléculaire, associée aux mouvements des dipôles moléculaires (modes orientationnels), allant jusqu'à des temps encore plus longs: la seconde. Pour cette raison, nous avons réalisé des mesures de spectroscopie diélectrique.

I.2. Spectroscopie diélectrique

Les mesures de spectroscopie diélectrique ont été réalisées à l'aide d'un système Novocontrol à l'institut de physique de Rennes.

Aucun traitement de surface n'a été appliqué sur les électrodes pour le 12CB en volume. Comme montré par Kralj et Zumer ^[12], l'absence de traitement favorise un faible ancrage à la surface et par conséquent le paramètre d'ordre smectique se met parallèlement au champ électrique appliqué. Nous avons utilisé des morceaux de téflon, de $\sim 390 \mu\text{m}$ d'épaisseur, afin de pouvoir séparer les électrodes et d'y insérer le cristal liquide, une fois en phase liquide, par capillarité. La correction de la contribution du téflon est assurée en le considérant comme une partie de la cellule vide.

I.2.1. Diagramme de phase du 12CB en volume

La dépendance en température de la partie réelle de la permittivité diélectrique du 12CB en volume est présentée dans la Figure 9. Elle a été mesurée à une fréquence fixe de 6,5 MHz en balayant la température de 350K jusqu'à 250K avec un pas de 2K.

Sur le graphique de la Figure 9, on observe, durant le refroidissement, une chute de ϵ' à 331K, qui correspond, d'après les mesures de la diffraction de neutrons, à la température T_{IS} de transition I-SmA.

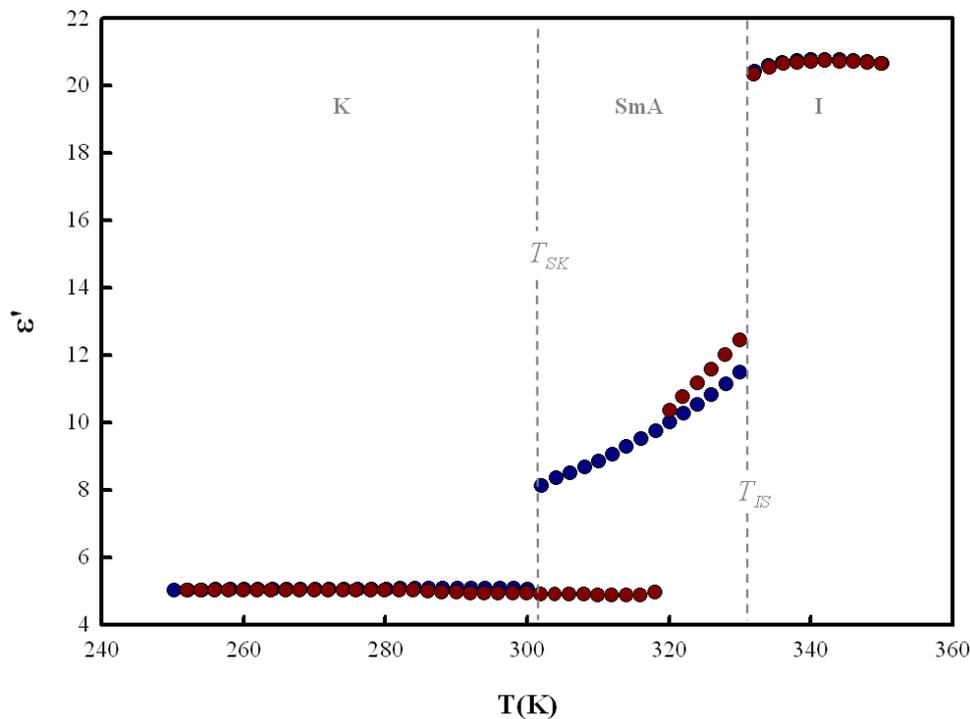


Figure 9 : Dépendance en température de la partie réelle de la permittivité diélectrique ϵ' du 12CB en volume mesurée à 6,5MHz. Les cercles bleus représentent le refroidissement alors que les cercles rouges le réchauffement. Ce graphique résume le diagramme de phase du 12CB en volume en montrant les différentes transitions mésomorphes I-SmA à 331 K et SmA-K à 302 K.

Ensuite, à plus basses températures, une seconde chute de ϵ' apparaît à 302K et correspond à la température de cristallisation T_{SK} du cristal liquide en volume. Pendant le réchauffement, un effet d'hystérésis est observé entre la fusion et la cristallisation reflétant le caractère premier ordre de la transition.

Ces observations renforcent les résultats obtenus par la diffusion neutronique et nous permettrons de mettre en évidence le diagramme des phases mésomorphes du 12CB en volume. Cette étude nous servira de référence pour les mesures du 12CB confiné dans des membranes de SiO_2 poreuses.

Après l'identification des domaines de stabilité des différentes phases du 12CB, nous avons commencé par étudier la dynamique moléculaire de relaxation dans ces phases. Dans ce but, nous avons analysé le spectre de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique relatif à chacune des phases du cristal liquide.

I.2.2. Identification des modes de relaxation

Le logarithme de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique mesurée à 336K est représenté en fonction de fréquence dans la Figure 10 (symboles bleus).

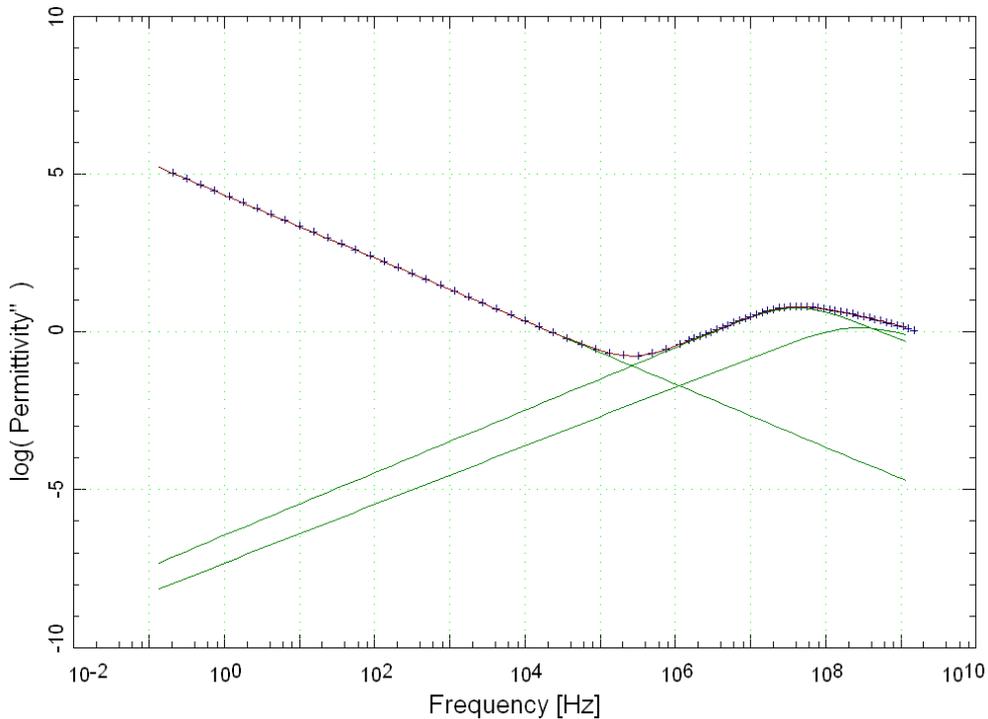


Figure 10 : Spectre diélectrique du 12CB en volume mesuré dans la phase isotrope à 336K. La ligne rouge montre l'ajustement à l'aide de l'équation (6). Les courbes bleues représentent la déconvolution de l'ajustement suivant les différents processus élémentaires : contributions des modes de relaxation et de la conductivité.

A 336K, le cristal liquide est dans la phase isotrope. Dans cette phase, nous avons observé une remontée dans la gamme des basses fréquences ($f < 0,2\text{MHz}$) qui est due à la conductivité. Quant à la zone des hautes fréquences ($f > 0,2\text{MHz}$), un pic large est observé autour de 100 MHz ; il sera analysé par la suite.

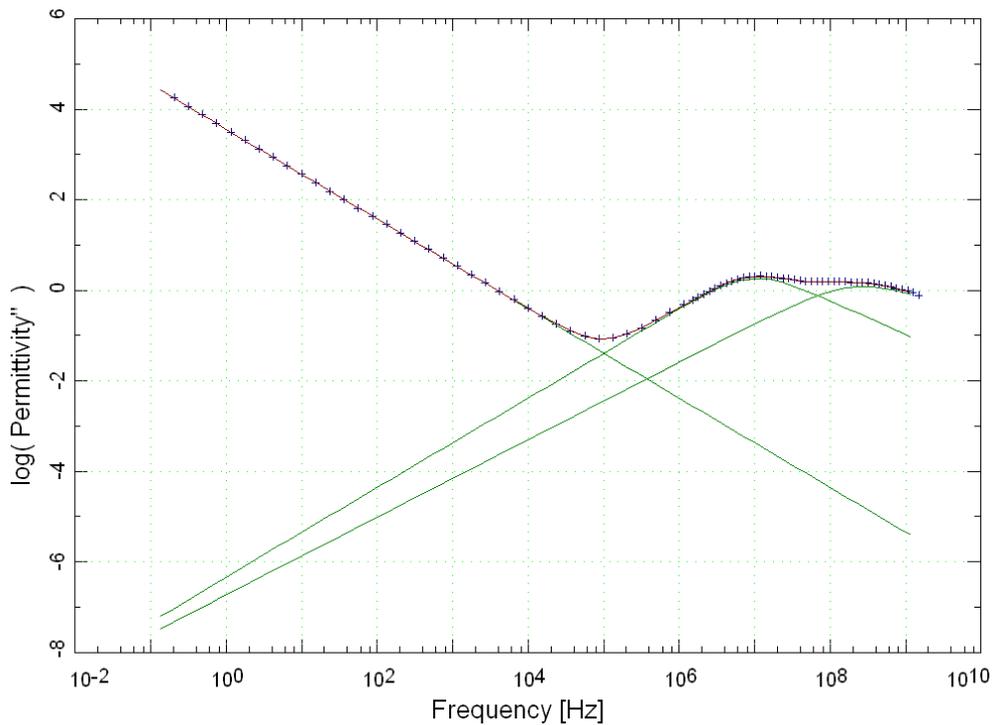


Figure 11 : Spectre diélectrique du 12CB en volume mesuré dans la phase smectique à 330K. La ligne rouge résume la résultante de l'ajustement à l'aide de l'équation (6). Les courbes bleues les différentes contributions : des modes de relaxation et de la conductivité.

A 330K, la Figure 11 illustre le premier spectre diélectrique de la phase smectique, atteint depuis les hautes températures, la transition I-SmA dans le 12CB en volume étant observée en dessous de 331K. A part la forte remontée de la permittivité imaginaire vers les basses fréquences, deux pics sont observés au dessus de 0,2 MHz.

L'analyse quantitative des spectres diélectriques a été réalisée à l'aide d'un ajustement comprenant plusieurs fonctions d'Havriliak-Negami ^[13] ainsi qu'un terme de conductivité:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} - i \frac{\sigma}{2\pi\varepsilon_0 f^n} + \sum_j \frac{\Delta\varepsilon_j}{[1 + (i2\pi f \tau_j)^{\alpha_j}]^{\beta_j}} \quad (6)$$

avec	{	ε_∞	Limite de la permittivité à haute fréquence.
		$\Delta\varepsilon_j$	Dispersion diélectrique du pic de relaxation j .
		f	Fréquence de relaxation.
		τ_j	Temps de relaxation du pic j .
		α_j	Paramètre reflétant le degré de symétrie du pic de relaxation.
		β_j	Paramètre reflétant la distribution du temps de relaxation.
		σ	Conductivité
		ε_0	Permittivité du vide.
		n	Paramètre de fit reflétant le poids de contribution de la conductivité à ε'' .

j étant le nombre de modes susceptibles d'être présent dans notre système.

Dans la phase smectique (Figure 11), l'ajustement des différents paramètres (courbe rouge) de l'équation (6), a permis de mettre en évidence l'existence de deux pics (pics verts) qui correspondent à deux modes de relaxation caractérisés par les temps de relaxation τ_j . Avec des exposants $\alpha = \beta = 1$, ces deux modes sont de type Debye. Un premier mode f_1^v dans la gamme de 100MHz, et un second mode principal f_2^v est situé dans la gamme de 10MHz.

Dans la phase isotrope, il est possible de décrire les données expérimentales soit par un seul mode très large, soit par deux modes proches en fréquence. Dans le premier cas, les exposants α et β sont très faibles ce qui correspond à de larges distributions de temps de corrélation. Dans le second cas, les exposants α et β sont égales à 1. Sachant que pour les cristaux liquides, on trouve généralement des modes de relaxation de type Debye en volume [2,4,14], nous avons supposé l'existence de deux modes dans la phase isotrope f_1^v et f_2^v .

Pour vérifier cette hypothèse, et dans le but de caractériser les processus de relaxation moléculaire associés à chacun des modes de relaxation, nous avons étudié le comportement de leurs dispersions diélectriques en fonction de la température.

1.2.3. Dépendance en températures des dispersions diélectriques

L'analyse des deux modes, f_1^v et f_2^v , par l'équation (6) nous a permis d'évaluer la dispersion diélectrique $\Delta\varepsilon$ de chaque pic de relaxation et d'étudier son évolution sur toute la gamme de température allant de 350K jusqu'à 250K représentée dans la Figure 12.

Les carrés bleus et rouges illustrent le comportement de la dispersion $\Delta\varepsilon_1^v$ du mode rapide f_1^v pour des acquisitions pendant la montée et la descente en température respectivement. Nous remarquons que pendant la descente, la dispersion ne varie pas beaucoup à la transition

entre les deux phases isotrope et smectique, et s'annule par contre à la cristallisation. Ce résultat montre que la géométrie de mouvement de relaxation, associée à ce mode, n'est pas affectée par l'ordre translationnel des centres des masses des molécules du cristal liquide suite à la transition I-SmA à la température T_{IS} .

En outre, pendant le réchauffement, un effet d'hystérésis caractérise la fusion du cristal liquide, ce qui est en accord avec les mesures de la partie réelle de la permittivité ainsi qu'avec les mesures de la diffusion neutronique du 12CB en volume, présentées dans le chapitre III.

En ce qui concerne le mode lent f_2^v , les cercles de la Figure 12 montrent que la dispersion $\Delta\epsilon_2^v$ est supérieure à $\Delta\epsilon_1^v$ sur les domaines de températures relatifs aux deux phases fluides du cristal liquide et s'annule dans la phase cristalline.

Pendant le refroidissement, $\Delta\epsilon_2^v$ diminue à la transition I-SmA, contrairement à $\Delta\epsilon_1^v$. Pendant le réchauffement, un effet hystérésis apparait à la fusion du cristal liquide où $\Delta\epsilon_2^v$ grimpe jusqu'à des valeurs supérieures à celles mesurées pendant le refroidissement dans la phase smectique. Cela peut être dû à des orientations préférentielles par des phénomènes d'ancrage, ce qui implique qu'on n'a pas tout à fait la même orientation du directeur smectique au refroidissement et au réchauffage.

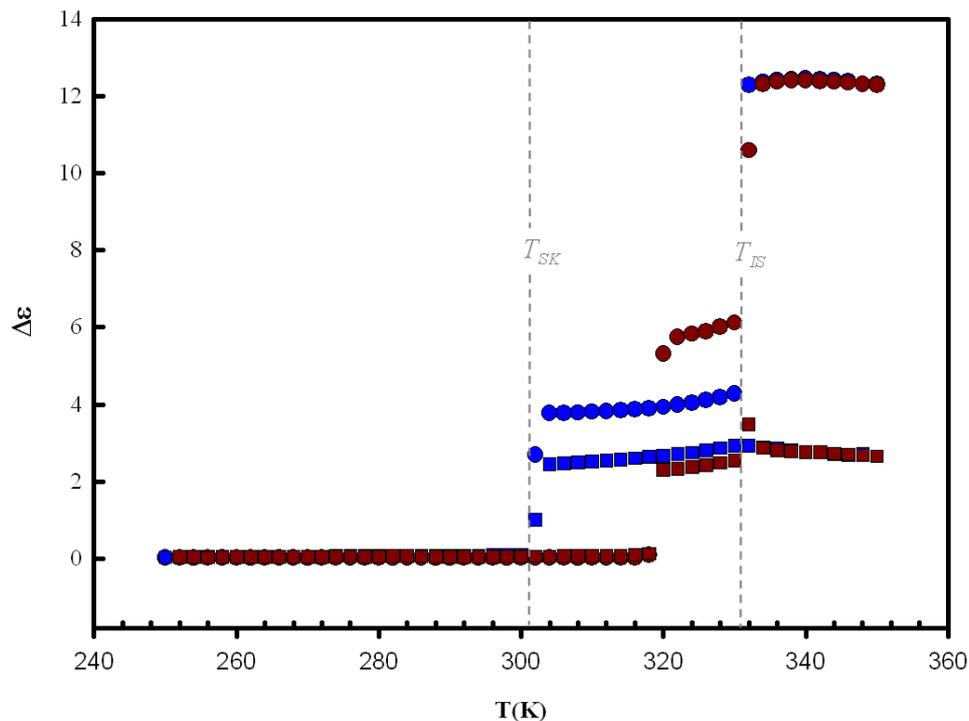


Figure 12 : Dispersion diélectrique du 12CB en volume $\Delta\epsilon_1^v$ du premier pic (carrés) et $\Delta\epsilon_2^v$ du second pic (cercles) en fonction de la température durant la montée représentée en couleur rouge et la descente en couleur bleue. Les traits verticaux représentent respectivement, de droite à gauche, la température de transition I-SmA et SmA K du 12CB en volume.

Pour le 10CB en volume, Leys et al. ^[2] n'ont détecté qu'un seul mode de relaxation dans la phase isotrope aux alentours de 50MHz. En revanche, dans la phase smectique, ils ont observé l'existence de deux modes de relaxation. Le premier, situé dans la gamme des MHz, correspond à des rotations des molécules autour de leur petit axe quant au second mode, situé dans la gamme de la 100MHz, il correspond à des mouvements de rotation sur un cône autour du directeur smectique, généralement plus rapide que la rotation autour du petit axe.

En revanche, Schönhals et al. ^[4] ont pu observer que les deux modes de relaxation, observés dans les phases anisotropes mésomorphes du 8CB en volume existaient déjà dans la phase isotrope. Comme pour les processus de relaxation des phases ordonnées, ils ont considéré que le mode de relaxation lent correspond à des mouvements de rotation moléculaire autour du petit axe alors que pour le mode rapide, ils ont considéré qu'il représente une contribution d'une population nématique perpendiculaire au champ électrique ^[5]. Ils attribuent donc à ce mode des mouvements de libration autour du directeur.

Dans notre étude, il est possible de considérer que le mode f_2^v , observé pour le 12CB en volume, reflète des mouvements de rotation moléculaire autour du petit axe, alors que pour le second mode f_1^v , le plus rapide, deux configurations sont envisageables : il reflète, soit des mouvements de libration autour du petit axe de la molécule mésogène, soit des mouvements de rotation sur un cône autour du directeur smectique ^[2].

I.2.4. Dépendance en température des temps de relaxation

Après avoir associé des modes de relaxation aux pics observés dans le spectre diélectrique, nous nous sommes intéressés à leurs dépendances en température.

A partir de l'équation (6), nous avons enregistré les différentes valeurs des temps de relaxation τ_1^v (carrés pleins) et τ_2^v (cercles pleins) correspondantes respectivement aux modes f_1^v et f_2^v sur toute la gamme en température (250K-350K). Le logarithme des temps de relaxation est représenté en fonction de l'inverse de la température dans la Figure 13.

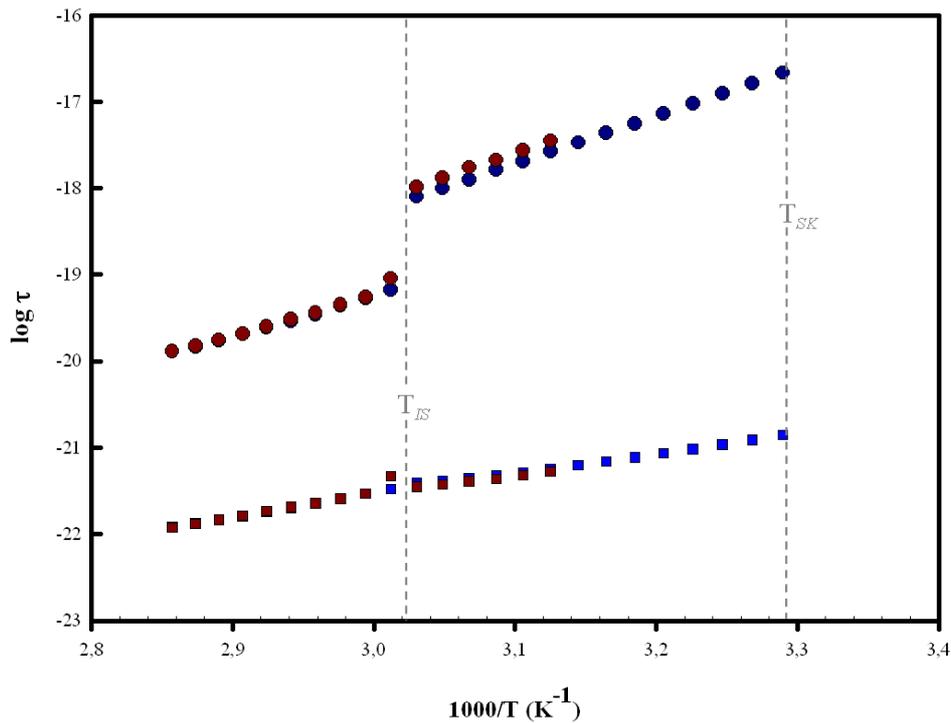


Figure 13 : Dépendance en température des temps de relaxation τ_1^v (carrés pleins) et τ_2^v (cercles pleins) correspondantes respectivement aux modes f_1^v et f_2^v . Les mesures pendant la descente en température sont représentées par la couleur bleu alors que celles prises pendant le réchauffement sont représentées par la couleur rouge.

Pour les rotations autour du petit axe, un saut vers des temps plus petits est observé à la température de transition I-SmA durant le réchauffement (cercles rouges). Ce saut reflète un ralentissement de la dynamique rotationnelle sous l'effet de l'ordre de position induit par la phase smectique. En revanche, un léger changement est observé dans le comportement du temps de relaxation du second mode f_1^v (carrés rouges). Les mouvements qui y sont relatifs semblent donc à peine affectés par la transition I-SmA.

De plus, le diagramme de la Figure 13 montre des comportements linéaires du logarithme de τ en fonction de $1000/T$ qui est caractéristique d'une loi d'Arrhenius:

$$\tau(T) = \tau_{\infty} e^{\frac{E_A}{k_B T}} \quad (7)$$

où E_A est l'énergie d'activation, k_B la constante de Boltzmann, T la température et τ_{∞} un facteur pré exponentiel. Cette loi permet donc de calculer l'énergie d'activation E_A de chacun de ces deux modes.

En ce qui concerne le mode le plus lent, son énergie d'activation passe de 38,9KJ/mol jusqu'à 45,4KJ/mol en transitant de la phase isotrope vers la phase smectique. Cette

augmentation montre que la rotation moléculaire est affectée par la structuration smectique et confirme les observations de la dispersion diélectrique en fonction de la température de ce mode.

En revanche, pour le mode le plus rapide, on observe une très faible cassure de pente à la transition I-SmA. L'énergie d'activation de ce mode n'évolue presque pas et reste proche de 24,5KJ/mol. Ce résultat rejoint la discussion sur la dépendance en température de la dispersion diélectrique relative à ce mode où on ne voit pas une grande variation à la transition I-SmA (Figure 12). Ce type de mouvement semble moins gêné par la structuration smectique qu'en présence du désordre de la phase isotrope. Cette discussion renforce l'hypothèse d'avoir deux modes dans la phase isotrope qui se séparent en fréquence lors de la transition vers la phase smectique.

En conclusion, nous avons enregistré un ralentissement de la dynamique au passage de la phase isotrope à la phase smectique sur la gamme temporelle couverte par le spin écho et la spectroscopie diélectrique. Cependant la dynamique reste beaucoup plus complexe dans le 12CB que dans le 8CB ^[9] dans la même gamme temporelle de la picoseconde à la nanoseconde couverte par les spectromètres de diffusion de neutrons, temps de vol et spin écho. Il apparaît une contribution plus complexe de mode de relaxation que celle pour le 8CB pour lequel on a pu scinder clairement une partie locale rotationnelle de la partie diffusionnelle. Les temps associés à ces processus dans le cas du 8CB sont bien séparés en fréquence contrairement au cas du 12CB ce qui a empêché de modéliser d'une manière aussi poussée la dynamique moléculaire. Visiblement la chaîne aliphatique dans le cas du 12CB est plus longue et laisse donc plus de place à des modes locaux de bout de chaîne qui contribuent fortement dans la fenêtre dynamique sondée par le temps de vol et de spin écho.

Pour des fenêtres temporelles plus grandes (ns-s), nous avons vu que deux modes de relaxation de type Debye ont été observés dans la phase isotrope ainsi que dans la phase smectique. Le comportement Arrhénien de ces deux modes de relaxation montre que la dynamique du 12CB en volume rejoint la dynamique des cyanobiphényles qui est une dynamique non vitreuse. Les modifications, observées à la transition I-SmA, des caractéristiques des modes de relaxation apparaissent comme une traduction d'un couplage entre la nature du mouvement et les propriétés structurales du cristal liquide.

Dans cette première partie, nous avons caractérisé la dynamique en volume sur une large gamme de temps et nous avons identifié un certains nombre de modes en particulier en spectroscopie diélectrique. Nous allons maintenant nous intéresser à la dynamique du 12CB confiné et regarder, dans la deuxième partie de ce chapitre, le comportement de ces modes en confinement.

II. Dynamique du 12CB confiné

Nous avons vu dans l'introduction de ce chapitre que la dynamique des cyanobiphényles devient hétérogène sous l'effet d'un nanoconfinement et s'apparente à une dynamique vitreuse. Pour certains cristaux liquides comme le 8CB^[15], on a montré que la dynamique dans les pores du silicium poreux suit fortement l'évolution structurale. Afin de savoir si l'ensemble de ces résultats sera observé pour le 12CB confiné, nous avons étudié la dynamique moléculaire de ce cristal liquide dans les pores de silicium.

En fait, le 12CB est un cristal liquide qui présente une transition directe I-SmA du premier ordre. Sous l'effet du désordre gelé et du nanoconfinement dans le silicium poreux, nous avons mis en évidence des changements structuraux particuliers (chapitre III partie II). Par conséquent, si un couplage existe entre la dynamique et la structure, on s'attend à ce qu'il soit particulier surtout avec l'élasticité anormale qu'on a observé en diffraction de neutrons.

Dans le but de répondre à cette problématique, nous avons étudié la dynamique du 12CB confiné dans le silicium poreux.

Pour réaliser cette étude, nous avons repris la stratégie expérimentale employée dans la première partie qui nous servira de référence.

II.1. Diffusion de neutrons du 12CB confiné dans du silicium poreux

Nous avons imprégné le cristal liquide dans les nanopores de silicium en suivant les mêmes procédures de remplissage que pour l'étude structurale. Neuf matrices de silicium poreux, remplies de cristal liquide, ont été placées dans une cellule plate d'aluminium.

II.1.1. Diffusion quasi élastique de neutrons : temps de vol

II.1.1.1. Intensité intégrée élastique

La dépendance en température de l'intensité intégrée élastique du 12CB confiné (cercles rouges vides), comparée à celle du 12CB en volume (cercles pleins) est présentée dans la Figure 14. Les données expérimentales ont été corrigées en prenant en compte la contribution de la cellule vide et des plaques de silicium poreux vides. Elles ont été ensuite normalisées par rapport à la plus basse température.

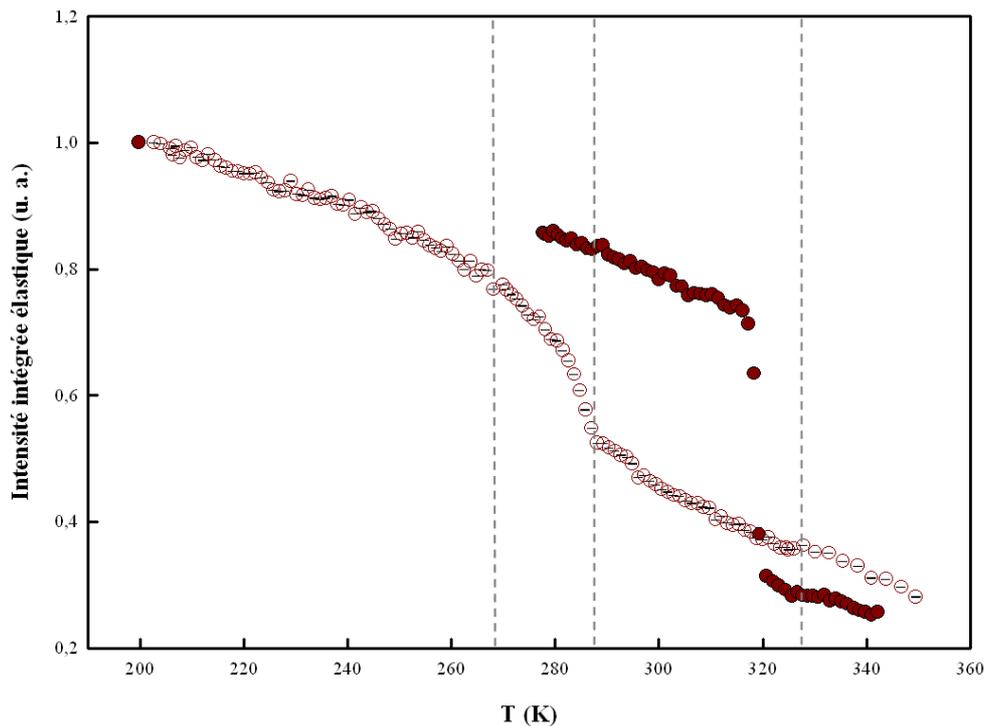


Figure 14 : Intensité intégrée élastique en fonction de la température du 12CB confiné dans du silicium poreux (cercles vides), comparée à celle du 12CB en volume (cercles pleins). Les mesures ont été réalisées pendant un processus de réchauffement (rouge) sur le spectromètre G6.2. L'intensité est corrigée de la contribution de la cellule vide et des matrices de silicium vides et ensuite normalisée par rapport à la plus basse température.

Pour mieux analyser ce résultat, nous allons scinder la courbe en quatre parties.

Dans une première partie, dans la gamme des basses températures ($T < 270\text{K}$), l'intensité intégrée élastique diminue progressivement en augmentant la température. Cette décroissance apparaît linéaire et s'écarte légèrement du comportement observé en volume avec une pente légèrement supérieure. A ces valeurs de température, l'intensité élastique résulte de la contribution des mouvements de vibration ainsi que des mouvements très localisés comme ceux du bout de la chaîne aliphatique. Sachant que la pente est supérieure en valeur absolue de celle du volume, il est possible de supposer que ces modes locaux sont plus libres dans le confinement ou bien tout simplement qu'ils prédominent par rapport aux vibrations de type Debye-Waller. Nous avons vu dans le chapitre III que le cristal liquide confiné cristallise dans une phase différente de celle obtenue en volume. Cela suggère que la phase cristalline dans les pores laisse plus d'espace pour la mobilité de bout de chaîne.

Dans une deuxième partie, située dans la gamme de température allant de 270K jusqu'à 288K, l'intensité continue de diminuer en s'écartant de la linéarité et du comportement observé en volume. Elle diminue d'une façon progressive et ne présente aucun saut brutal. Il faut noter que la valeur 288K correspond à la température de fusion du 12CB confiné dans le silicium poreux, mesurée par diffraction de neutron (chapitre III). Cette décroissance continue peut être due au fait qu'on est dans une zone de coexistence de phase: cristalline et smectique.

Une troisième partie allant de 288K jusqu'à 326K où l'intensité du 12CB confiné reprend une décroissance linéaire comme celle de la première partie.

Finalement, nous avons supposé l'existence d'une quatrième partie pour les températures supérieures à 326K où nous observons une légère cassure de pente de l'intensité intégrée élastique avant de reprendre une décroissance similaire à la partie précédente. Cette variation peut correspondre à la transition SmA-I puisqu'elle apparaît à la même température.

Les mêmes observations pour la dépendance thermique de l'intensité intégrée ont été observées dans le cas du 8CB confiné dans le silicium poreux. Toutefois, aucune signature pour les transitions mésophases n'a été détectée^[10,16].

Notons par ailleurs qu'au dessus de 320K, dans la phase liquide, l'intensité intégrée élastique du 12CB confiné est supérieure à celle du 12CB en volume. Cela suggère un ralentissement des modes locaux sous l'effet du confinement.

Dans cette analyse, nous avons observé des évolutions linéaires de l'intensité intégrée élastique en fonction de la température et nous avons supposé qu'il existe de la dynamique vibrationnelle couplée à des modes locaux. L'étude des déplacements carrés moyen permet une meilleure vision de cette dynamique restreinte.

II.1.1.2. Déplacement carré moyen

Nous avons tracé dans la Figure 15 le déplacement carré moyen des molécules du 12CB confiné dans le silicium poreux (cercles vides) en fonction de la température, tout en le comparant avec celui du volume (cercles pleins).

Durant le réchauffement, $\langle u^2 \rangle$ suit une augmentation linéaire proche de celle observée en volume jusqu'à 277K. A partir de cette température, la croissance de cette grandeur sort de la linéarité et aucun saut brutal n'est observé.

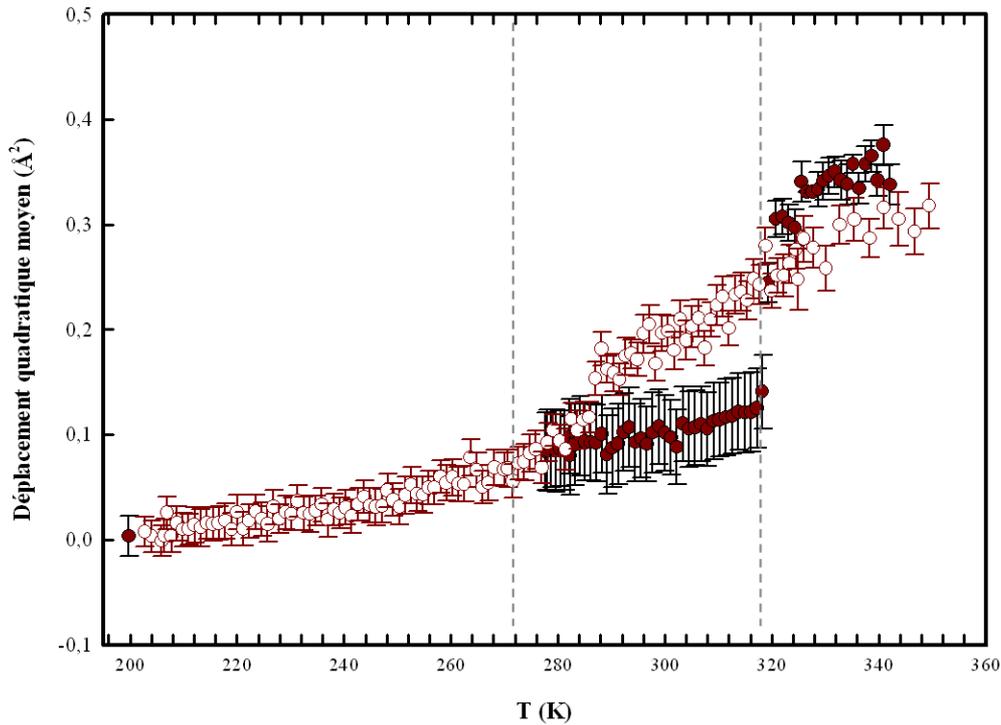


Figure 15 : Dépendance en température du déplacement carré moyen des molécules du 12CB confiné dans du silicium poreux (cercles vides) mesurée durant un processus de réchauffement sur le spectromètre G6.2 et comparée à celle du volume (cercles pleins)

Vers les hautes températures, le déplacement $\langle u^2 \rangle$ continue de croître mais d'une façon beaucoup plus modérée et atteint des valeurs inférieures à celles observées en volume. Dans cette gamme de température, aucune signature de la transition SmA-I n'est observée. Tout cela suggère que la dynamique moléculaire associée aux modes de relaxation dans la phase isotrope est de plus faible amplitude et donc restreinte sous l'effet du confinement anisotrope dans le silicium poreux.

II.1.1.3. Etude du quasi élastique

La Figure 16 présente les facteurs de structure du 12CB en volume (cercles pleins verts) et du 12CB confiné (cercles vides) mesurés dans la phase smectique à $1,05 \text{ \AA}^{-1}$. La résolution de l'appareil, mesurée par un diffuseur élastique isotrope (vanadium), est représentée par le pic plein, normalisé par rapport au pic le plus intense. La largeur de $S_{inc}(Q, \omega)$ dans les pores sort de la résolution de l'appareil mettant en évidence l'existence d'une contribution quasi élastique. En comparant avec le facteur de structure du cristal liquide en volume, nous n'observons quasiment pas de différence.

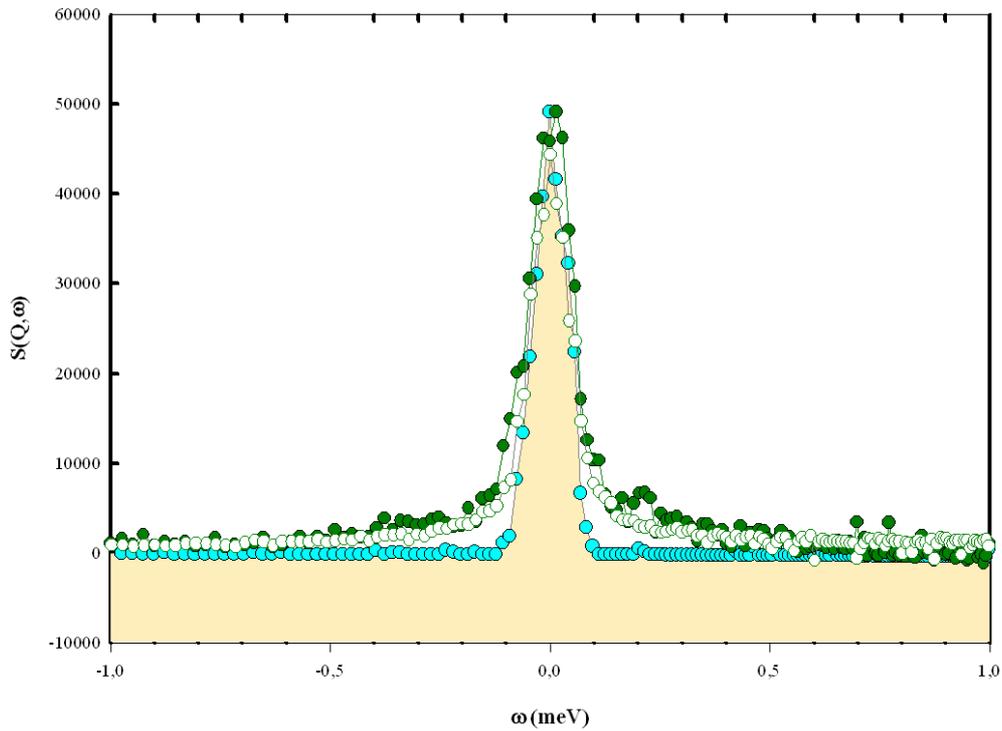


Figure 16 : Facteur de structure dynamique incohérent $S_{inc}(Q, \omega)$ du 12CB en volume (cercles pleins) et confiné dans le silicium poreux (cercles vides) mesuré à 316K et 315K respectivement et à $1,05 \text{ \AA}^{-1}$. La résolution est représentée par le pic plein.

Afin de caractériser la contribution quasi élastique, nous avons analysé les données expérimentales en réalisant des ajustements numériques du même modèle utilisé en volume (équation (1)). Nous avons donc utilisé une fonction gaussienne pour décrire la contribution élastique et une autre fonction (TF(SE)) (cf. équation (4)) pour décrire la contribution quasi élastique au facteur de structure dynamique. En fait, nous avons vu que, pour la dynamique en volume, il était difficile de discerner les différents modes de relaxation contribuant au pic quasi élastique. C'est pour cette raison que le choix a été porté sur une fonction TF(SE).

La Figure 17 montre le facteur de structure dynamique incohérent du 12CB confiné dans du silicium poreux pour les deux vecteurs de diffusion $1,05 \text{ \AA}^{-1}$ ((a) et (c)) et $1,41 \text{ \AA}^{-1}$ ((b) et (d)).

Pour comparer avec le 12CB en volume, nous avons réalisé ces mesures à différentes températures : tout d'abord à 331K (courbes rouges) dans la phase isotrope du 12CB confiné, puis à 315K dans l'état de mise en ordre smectique et finalement à 289K (courbes vertes) dans le but d'aller plus profondément dans l'ordre smectique.

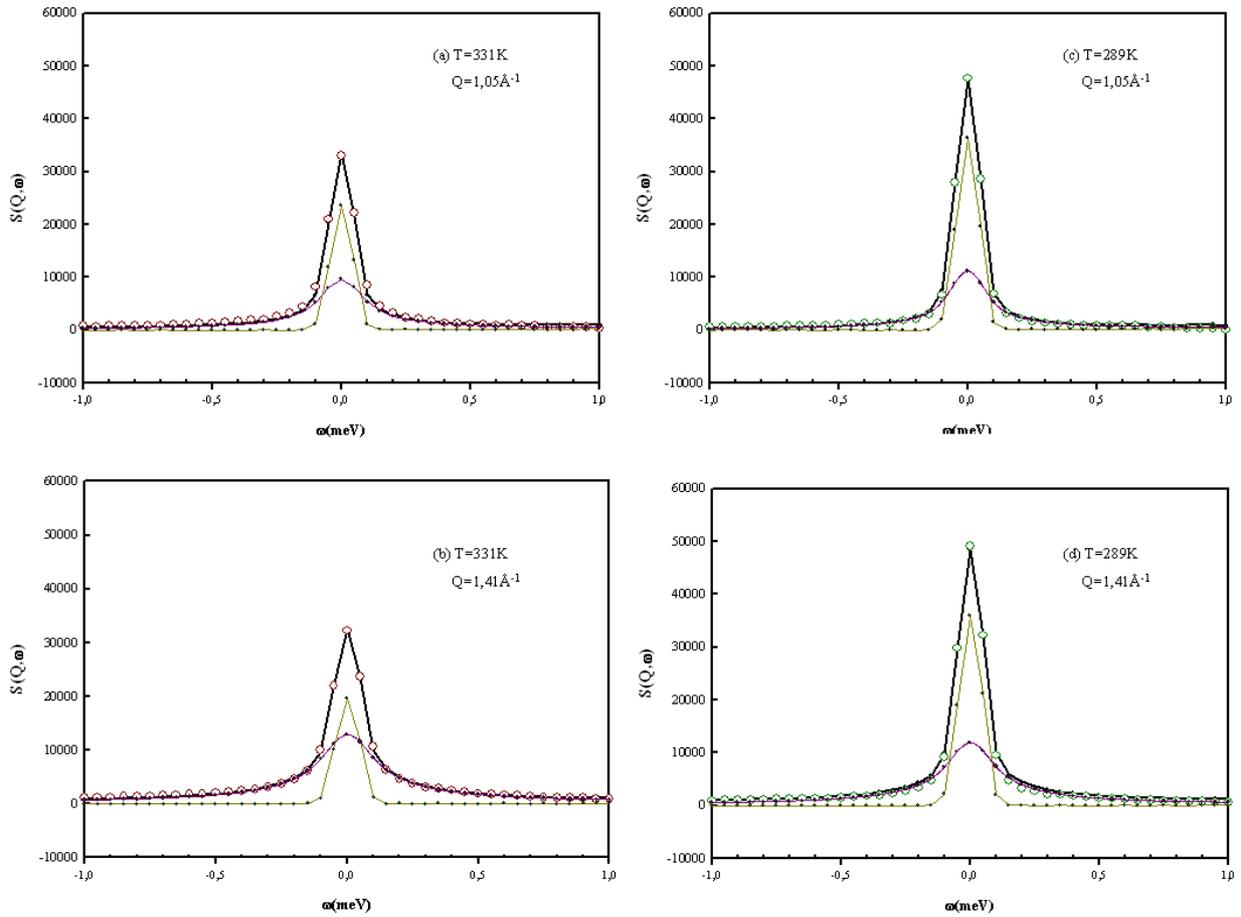


Figure 17 : Facteur de structure dynamique incohérent du 12CB confiné dans du silicium poreux dans la phase isotrope (cercles rouges a et b) à 331K et dans la phase smectique (cercles bleues c et d) à 289K pour les valeurs de Q de $1,05\text{\AA}^{-1}$ courbes (a) et (c) ensuite $1,41\text{\AA}^{-1}$ courbes (b) et (d). La résolution de l'appareil est mesurée à l'aide du vanadium. La ligne en jaune foncé correspond à la contribution élastique au facteur de structure total déduite à partir de l'ajustement. La ligne mauve correspond à la contribution quasi élastique au facteur de structure total. La ligne noire représente la résultante des deux contributions élastique et quasi élastique.

Nous avons montré dans la Figure 18 l'évolution de la demi-largeur à demi-hauteur Γ de la contribution quasi élastique du 12CB confiné à 331K (cercles rouges vides), à 315K (cercles bleus vides) et à 289K (cercles verts vides) comparée à celle du 12CB en volume (cercles pleins). Nous avons remarqué que Γ reste relativement monotone sur toute la gamme de Q . De plus, les valeurs de ce paramètre restent très proches de celles du volume, ce qui rejoint nos observations sur les données brutes (Figure 16). Par conséquent, nous n'avons pas détecté, sur Mibémol, un ralentissement remarquable de la dynamique moléculaire dans les pores.

Sachant que les modes de relaxation à très courtes portées sont les seuls susceptibles d'être peu modifiés par la présence d'un désordre ou d'une surface, les observations sur Γ nous laissent supposer que la contribution quasi élastique peut être dominée par ces modes très

locaux. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons analysé le comportement de l'EISF (équation (2)).

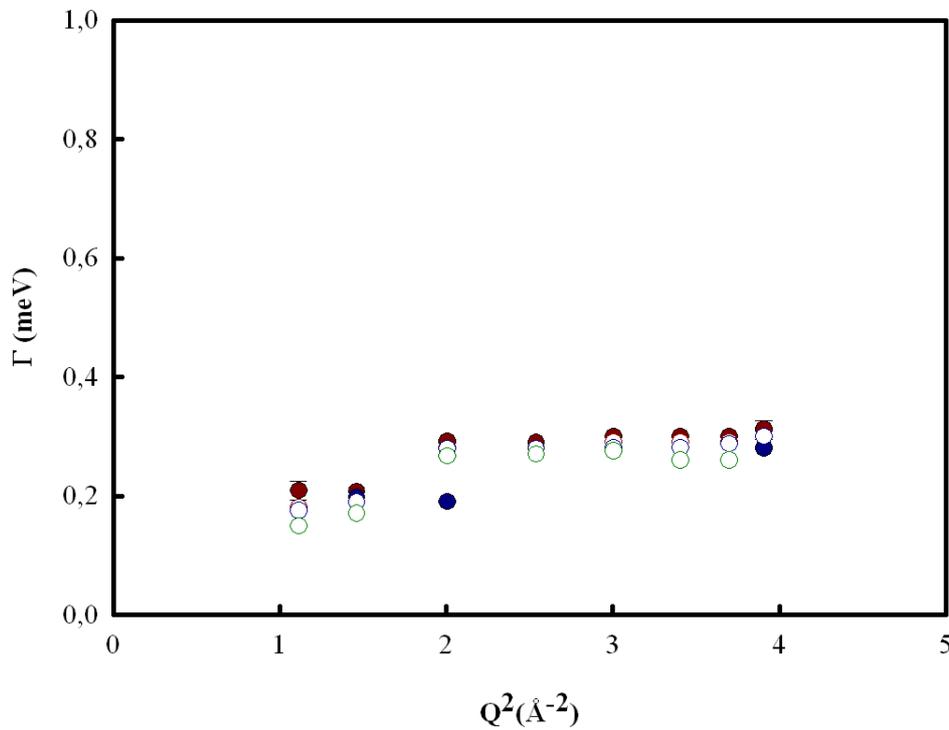


Figure 18 : Dépendance en Q^2 de la largeur de la Lorentzienne quasi élastique du facteur de structure du 12CB confiné dans le silicium poreux, dans la phase isotrope (cercles rouges vides) et dans la phase smectique (cercles bleus vides à 315K et cercles verts vides à 289K). Les cercles pleins représentent le résultat du 12CB en volume tracés pour la comparaison.

La Figure 19 représente l'EISF déduit à partir du traitement à 331 K (cercles rouges vides), à 315 K (cercles bleus vides) et à 289 K (cercles verts vides). Comme dans le cas de l'EISF en volume, aucune loi claire ne peut être déduite de cette allure. Cela dit, la dépendance en Q ne semble pas très différente de celle du volume. Ceci suggère que la géométrie de la dynamique en volume est probablement similaire à la géométrie de la dynamique du 12CB confiné dans les pores.

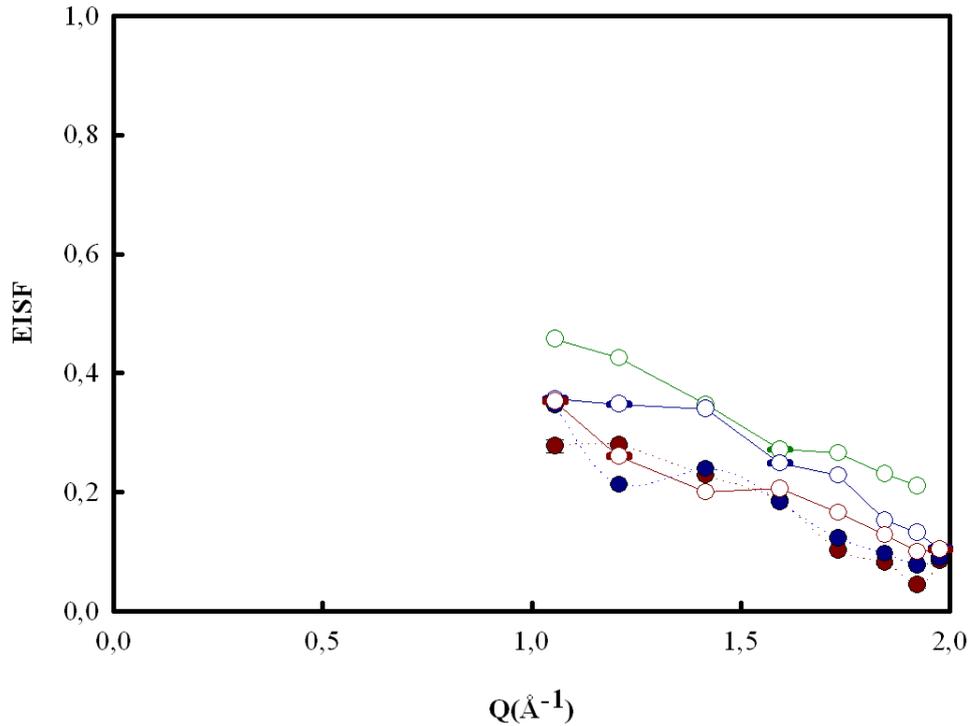


Figure 19 : Représentation de l'EISF en fonction de Q pour le 12CB confiné dans le silicium poreux de la phase isotrope (cercles rouges vides) et de la phase smectique (cercles bleus vides à 315K et cercles verts vides à 289K) comparé à celui du volume (cercles pleins). Les lignes pointillées et pleines sont tracées pour guider l'œil.

Cependant, pour les mêmes températures, nous observons des EISF plus grands dans le confinement que dans le volume (courbes rouges et courbes bleues). Dans l'espace direct, cela correspond à des trajectoires plus petites suggérant que la dynamique sondée devient restreinte sous confinement et plus locale que celle du volume, en accord avec nos observations sur les valeurs des $\langle u^2 \rangle$.

En volume, nous avons mis en évidence, sur une échelle de temps plus longue (1ns) une diffusion translationnelle par la technique de spin écho. Dans le but d'étudier les effets de confinement sur cette dynamique, nous sommes allés sonder la dynamique du 12CB confiné dans le silicium poreux avec cette technique.

II.1.2. Diffusion quasi élastique de neutrons : spin écho

En ce qui concerne la diffusion incohérente de neutrons par spin écho du 12CB confiné dans le silicium poreux, la configuration expérimentale est similaire à celle du temps de vol. Neufs plaques de silicium ont été placées dans une cellule plate en aluminium.

La fonction intermédiaire de diffusion du 12CB confiné, mesurée dans la phase isotrope à 335K (cercles rouges), durant la mise en ordre smectique à 315K (carrés bleus), à 305K (triangles verts) et finalement à 290K (losanges violets) pour $0,5\text{\AA}^{-1}$ (a), 1\AA^{-1} (b) et $1,5\text{\AA}^{-1}$ (c), est présentée dans la Figure 20.

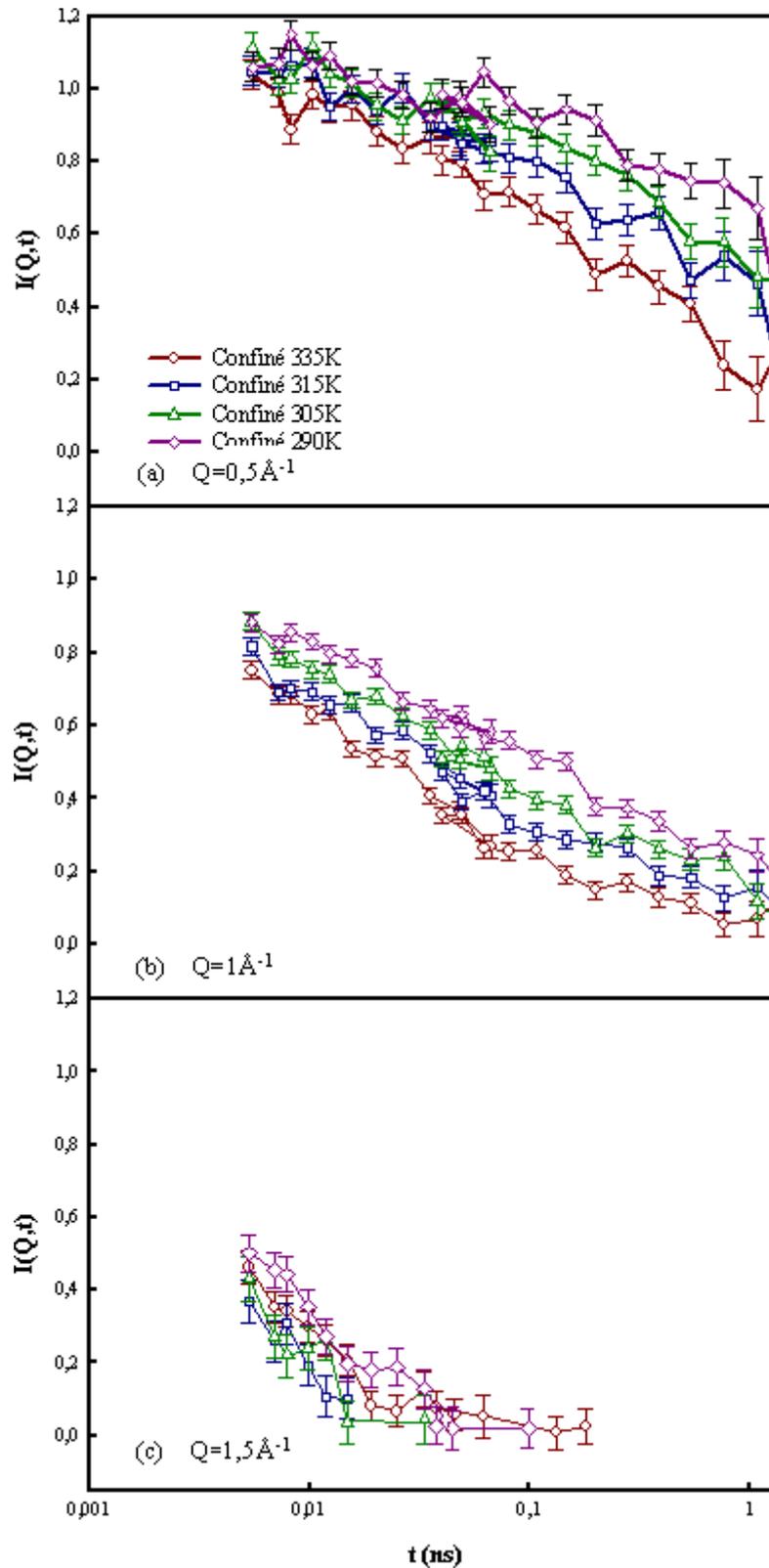


Figure 20 : Dépendance temporelle de la fonction de diffusion intermédiaire $I_{inc}(Q,t)$ du 12CB confiné dans une matrice de silicium poreux mesurée à 335K (cercles rouges), 315K (carrés bleus), 305K (triangles verts) et 290K (losanges violets) pour $0,5 \text{ \AA}^{-1}$ (a), 1 \AA^{-1} (b) et $1,5 \text{ \AA}^{-1}$ (c). Les mesures sont normalisées par rapport à $I(Q,0)$. Les lignes continues sont tracées pour guider l'œil.

Sur ce graphique, nous avons remarqué que pour un module de Q donné, l'allure de $I_{inc}(Q,t)$ est plus étalée dans la phase smectique (courbe bleue) que dans la phase isotrope (courbe rouge) indiquant une dynamique plus lente dans la phase mésomorphe. Par ailleurs, en descendant vers des plus basses températures, $I_{inc}(Q,t)$ devient de plus en plus étalée sans qu'aucune signature de cristallisation n'apparaisse dans la gamme de température sondée. ce qui est cohérent avec les observations de diffraction de neutrons (chapitre III).

Dans la partie précédente II.1.1, nous avons vu que le quasi élastique est difficilement modélisable et ne présente pas des modes de Debye. De plus, la dynamique sondée par le spin écho pour le 12CB en volume a montré que les fonctions intermédiaires de diffusion ne suivent pas de simples exponentielles. Pour ces raisons, et afin de caractériser la dynamique observée sous confinement, nous avons ajusté la fonction intermédiaire de diffusion par le même modèle mathématique utilisé en volume (équation (5)).

Concernant le facteur pré exponentiel de Debye-Waller, calculé sur la base des déplacements carrés moyens $\langle u^2 \rangle$, nous l'avons fixé pour tous les modules de Q pour une température donnée. Les valeurs sont présentées dans le tableau 1. Dans ce tableau nous remarquons que les $\langle u^2 \rangle$ diminuent avec la température et sont inférieurs à ceux du volume pour les mêmes températures ce qui est en bon accord avec les résultats de Mibémol (Figure 15).

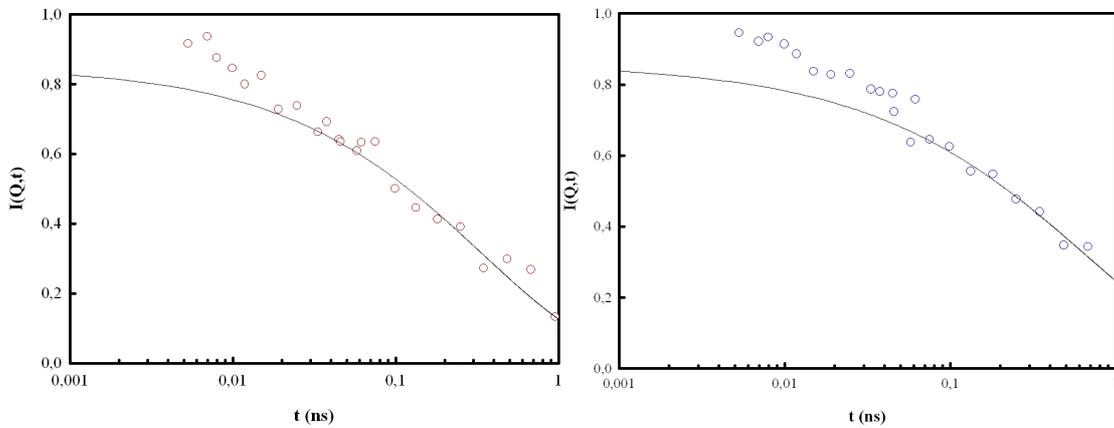


Figure 21 : Fonction intermédiaire de diffusion du 12CB confiné à 335K (cercles rouges) et à 315K (cercles bleus) mesurée à $0,6\text{\AA}^{-1}$ et ajustée par une exponentielle étirée (ligne noire).

Nous avons représenté dans la Figure 21 un exemple d'ajustement (ligne noire) de la fonction intermédiaire de diffusion pour une valeur de Q donnée dans la phase isotrope (a) et pendant la mise en ordre smectique (b). L'écart entre l'ajustement et les données expérimentales (cercles vides) au alentour de la dizaine de la picoseconde, est dû au facteur de Debye-Waller.

Les différents paramètres et grandeurs qu'on peut mesurer et déduire à partir de ce traitement (Figure 21) nous permettrons de caractériser la dynamique moléculaire.

En premier lieu, nous avons remarqué que l'exposant β diminue avec la température (tableau 1) ce qui montre que la distribution des temps de corrélation devient de plus en plus large et suppose la présence d'un mélange très complexe de mode de relaxation. De plus ces exposants sont inférieurs à ceux du 12CB en volume ce qui peut être expliqué par une hétérogénéité de la dynamique qui apparaît sous l'effet du confinement.

En second lieu, l'inverse du temps caractéristique de relaxation est tracé en fonction de Q^2 dans la Figure 22 pour les différentes températures. Nous remarquons que pour une valeur de Q donnée, les temps de relaxation augmentent quand on passe de 290K (cercles violets) à 335K (cercles rouges) ce qui suggère un ralentissement de la dynamique, sur une distance fixe, par refroidissement. Ce résultat confirme nos observations sur les fonctions intermédiaires de diffusion (Figure 20).

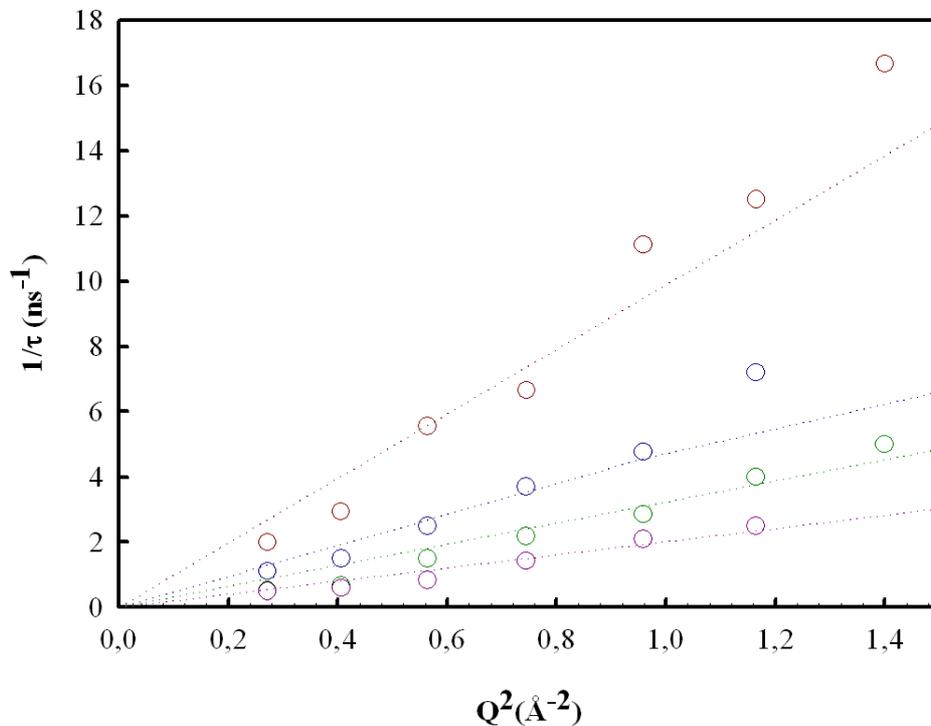


Figure 22 : Dépendance suivant le carré du vecteur de diffusion Q de l'inverse du temps de relaxation pour le 12CB confiné, mesuré dans la phase isotrope (cercles rouges) à 335K et dans la phase smectique à 315K (cercles bleus), à 305K (cercles verts) et à 290K (cercles mauves). Les lignes pointillées représentent le résultat des régressions linéaires réalisées indépendamment pour chaque courbe.

Par ailleurs, une dépendance linéaire est observée sur cette figure, pouvant être interprétée, comme dans le cas en volume, par une loi de diffusion translationnelle en DQ^2 avec D le coefficient de diffusion.

12CB	$\langle u^2 \rangle (\text{\AA}^2)$	β moyen	$D (.10^{-10} m^2 s^{-1})$
Volume 335K (isotrope)	1,26	0,86	2,07
Volume 315K (smectique)	1,05	0,7	1,07
Confiné 335K (isotrope)	1,2	0,58	0,9
Confiné 315K (smectique)	1,14	0,6	0,48
Confiné 305K (smectique)	1,05	0,56	0,32
Confiné 290K (smectique)	0,81	0,55	0,2

Tableau 1 : récapitulatif des déplacements carrés moyens, des exposants β et des coefficients de diffusion D trouvés à partir de l'ajustement pour le 12CB en volume et confiné dans le silicium poreux.

Premièrement, ces coefficients diminuent en passant de la phase isotrope vers la phase smectique et même avec le refroidissement jusqu'à 290K (tableau 1) ce qui reflète un ralentissement de la dynamique d'auto diffusion. Deuxièmement, ces valeurs sont inférieures à celles calculées en volume pour les mêmes températures et par conséquent, le nanoconfinement anisotrope induit un ralentissement de la dynamique moléculaire mais reste relativement faible par rapport à ce qui a été observé pour le 8CB ^[15].

En conclusion, l'évolution en température de la dynamique du 12CB dans les nanopores de silicium apparait beaucoup plus continue par rapport au 8CB, pour lequel on a mis en évidence un ralentissement remarquable ^[15] et une hétérogénéité spatiale dans la direction perpendiculaire à l'axe des pores. Dans notre cas, l'utilisation d'une fonction SE pour décrire les données de diffusion de neutrons suggère l'existence d'un mélange de modes de relaxation très proches en fréquence dans cette fenêtre temporelle. Il reste donc difficile de pouvoir distinguer et modéliser les différents modes de relaxation. Malgré les faibles effets entre la dynamique du confiné et celle du volume, la cristallisation disparaît dans la gamme de température appliquée.

L'ensemble de ces observations va dans le sens d'une dynamique dominée par des modes très locaux. Nous sommes donc dans une condition moins favorable avec cette échelle de temps pour étudier l'effet du confinement sur la dynamique moléculaire. Il faut donc élargir la fenêtre temporelle et aller par exemple vers la seconde avec la spectroscopie diélectrique.

II.2. Spectroscopie diélectrique

II.2.1. Utilisation de SiO₂ poreux

Des premières mesures de diélectrique du 12CB confiné dans le silicium poreux montrent une très grande conductivité (Figure 23) qui perturbe la détection et la caractérisation des modes du cristal liquide.

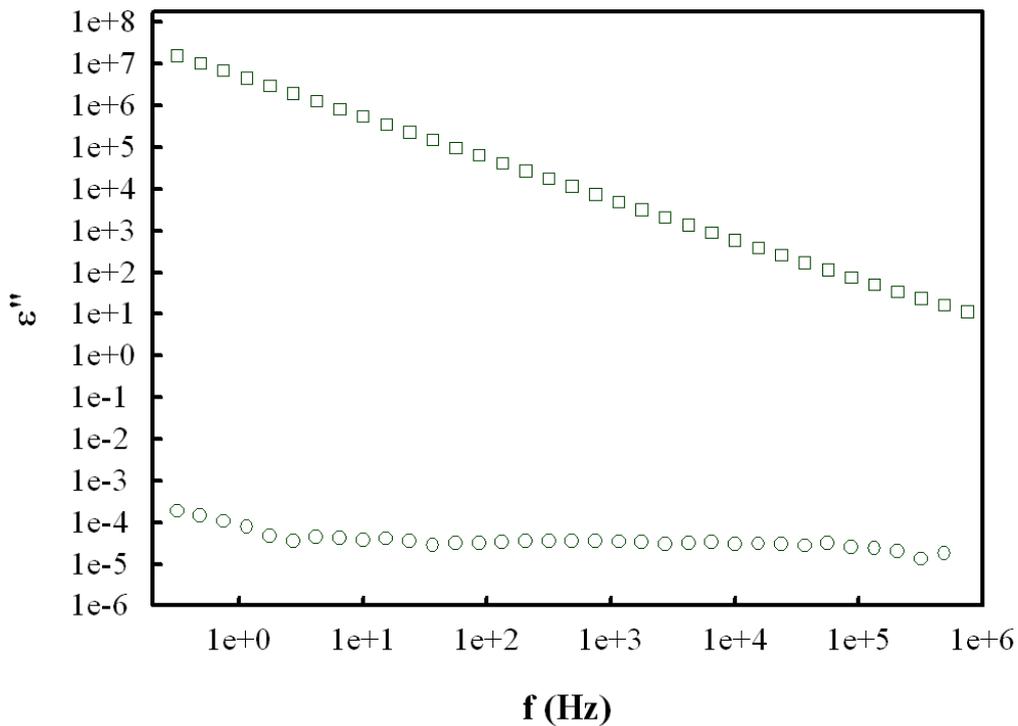


Figure 23 : Dépendance en fréquence de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique mesurée à température ambiante pour les matrices vides de silicium poreux (carrés) et de silice poreuse autosupportée (cercles). Ces mesures ont été réalisées après plusieurs cycles de séchage et de pompage.

Nous avons donc utilisé une membrane de silicium poreux totalement oxydée. C'est une membrane autosupportée qui est poreuse à travers toute l'épaisseur. L'avantage de cette membrane c'est qu'elle présente un spectre diélectrique très propre sur toute la gamme en température allant de 200K jusqu'à 350K avec une faible contribution de la conductivité même vers les plus basses fréquences (Figure 23).

En supposant que cette membrane est composée d'un mélange de pores cylindriques remplis d'air et séparés par des murs de silice, la permittivité diélectrique effective mesurée $\langle \varepsilon'_{\text{exp}} \rangle$ peut être exprimée dans le cadre de l'approximation de Bruggeman des milieux effectifs^[17] par :

$$\langle \varepsilon'_{\text{air}} \rangle = P \langle \varepsilon'_{\text{air}} \rangle + (1 - P) \langle \varepsilon'_{\text{SiO}_2} \rangle \quad (8)$$

Cette équation nous permet d'estimer la porosité P , en prenant $\langle \varepsilon'_{\text{SiO}_2} \rangle = 4,2$ ^[18] et la valeur trouvée est de l'ordre de ~60% pour une mesure réalisée à température ambiante.

Après cette caractérisation, nous avons rempli la membrane de silice avec du cristal liquide en utilisant la même technique de remplissage que celle du silicium poreux. Cette membrane est totalement transparente ce qui offre l'avantage de mieux vérifier remplissage. En fait le cristal liquide est imprégné dans les nanopores de la membrane par capillarité dans la phase

isotrope. Une fois l'excès est bien essuyé, nous laissons la membrane pleine se refroidir. A la température ambiante, le cristal liquide présente un ordre smectique qui apparaît comme une phase laiteuse. L'homogénéité de cette couleur indique le bon remplissage des pores. A cette température, aucune couche cristalline sur la surface de la membrane n'a été observée, ce qui indique l'absence de tout excès de cristal liquide en volume.

II.2.2. Diagramme de phase du 12CB confiné dans du SiO₂ poreux

Les mesures de la permittivité diélectrique de la membrane de SiO₂ remplie de 12CB ont été réalisées sous un champ électrique parallèle à l'axe des canaux pendant un cycle de refroidissement/réchauffement. En se basant sur l'approximation de Bruggeman (modèle (8)), nous avons pu estimer la contribution de la permittivité du cristal liquide confiné. $\langle \epsilon'_{air} \rangle$ a été remplacée par $\langle \epsilon'_{12CB} \rangle$ et la porosité a été fixée à 60%. Les résultats sont présentés dans la Figure 24 qui reflète le diagramme de phase du 12CB confiné. On remarque que la permittivité décroît de façon continue à partir de 326K signant une mise en ordre smectique avec un décalage de 5K. Cette mise en ordre repousse la cristallisation vers de très basses températures autour de 275K.

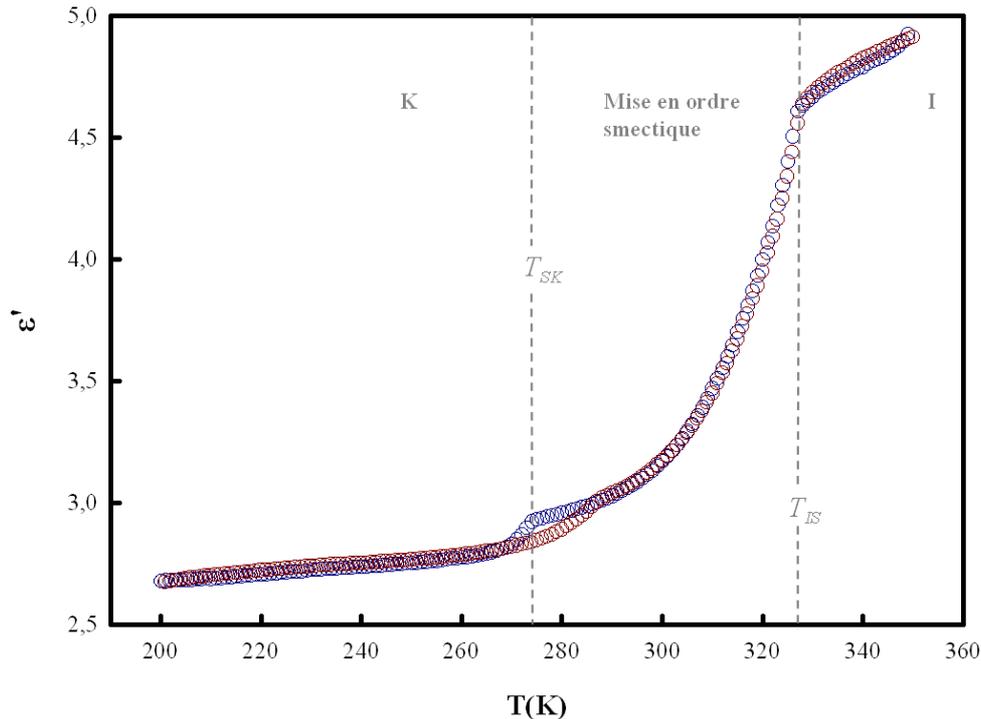


Figure 24 : Dépendance en température de la partie réelle de la permittivité électrique ϵ' du 12CB, confiné dans une membrane autosupportée de SiO₂ poreux, mesurée à 6,5 MHz. Les cercles bleus représentent le refroidissement alors que les cercles rouges le réchauffement.

D'une part, par comparaison au diagramme du 12CB en volume (Figure 9), ces résultats mettent en évidence le bon confinement du cristal liquide dans la membrane autosupportée. D'autre part, ils renforcent les observations par diffraction de neutron sur les effets du confinement et du désordre gelé induits par le silicium poreux sur le 12CB. La transition directe est remplacée par une mise en ordre continue du paramètre smectique et devient continue sans aucun effet d'hystérésis.

II.2.3. Partie imaginaire de la permittivité diélectrique

Comme pour la partie réelle de la permittivité diélectrique, le spectre de la partie imaginaire est modifié pour le 12CB une fois confiné dans la membrane poreuse de SiO₂.

La Figure 25 représente la fonction $\varepsilon''(f)$ à 337K dans la phase isotrope du cristal liquide confiné. Nous avons identifié, dans cette phase, à l'aide de l'expression d'Havriliak-Negami quatre zones de dispersion réparties de la façon suivante: un processus f_1^c dans les 100MHz, un deuxième f_2^c dans les 10MHz, un troisième f_3^c dans la gamme du MHz et un dernier relativement lent f_4^c dans la gamme de 100Hz.

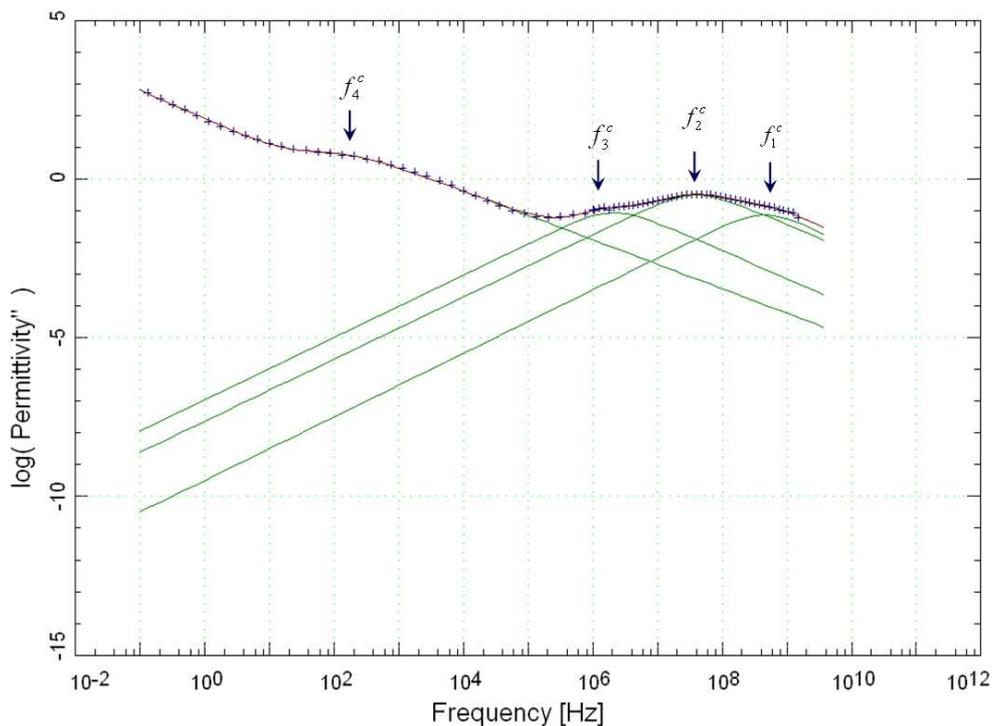


Figure 25 : Spectre diélectrique du 12CB confiné, dans une membrane autosupportée de SiO₂, mesuré dans la phase isotrope à 337K. La ligne rouge résume la résultante de l'ajustement à l'aide de l'équation (6). Les courbes bleues représentent les différentes contributions : des modes de relaxation et de la conductivité. Quatre modes sont observés : f_1^c , f_2^c , f_3^c et f_4^c .

A 306K, dans la phase smectique, les quatre modes se maintiennent avec quelques décalages en fréquence (Figure 26).

Les deux derniers modes, f_3^c et f_4^c , n'apparaissent pas dans le 12CB en volume, ce qui met en évidence l'effet du confinement. Les deux modes les plus rapides sont situés dans la même gamme en fréquence que ceux du volume f_1^v et f_2^v . Nous associons donc à f_2^c des mouvements de rotation autour du petit axe, quand à f_1^c , des mouvements de rotation sur un cône autour du directeur smectique. En fait la distribution angulaire de l'intensité intégrée du pic smectique du 12CB confiné dans le silicium poreux centré à 0° ainsi que le fort couplage entre les deux paramètres d'ordre, discutés dans le chapitre III, excluent l'orientation perpendiculaire à l'axe des pores et par suite au champ électrique. Par déduction, les mouvements de libration, caractéristiques d'un directeur perpendiculaire au champ appliqué, ne peuvent pas être présents dans notre système.

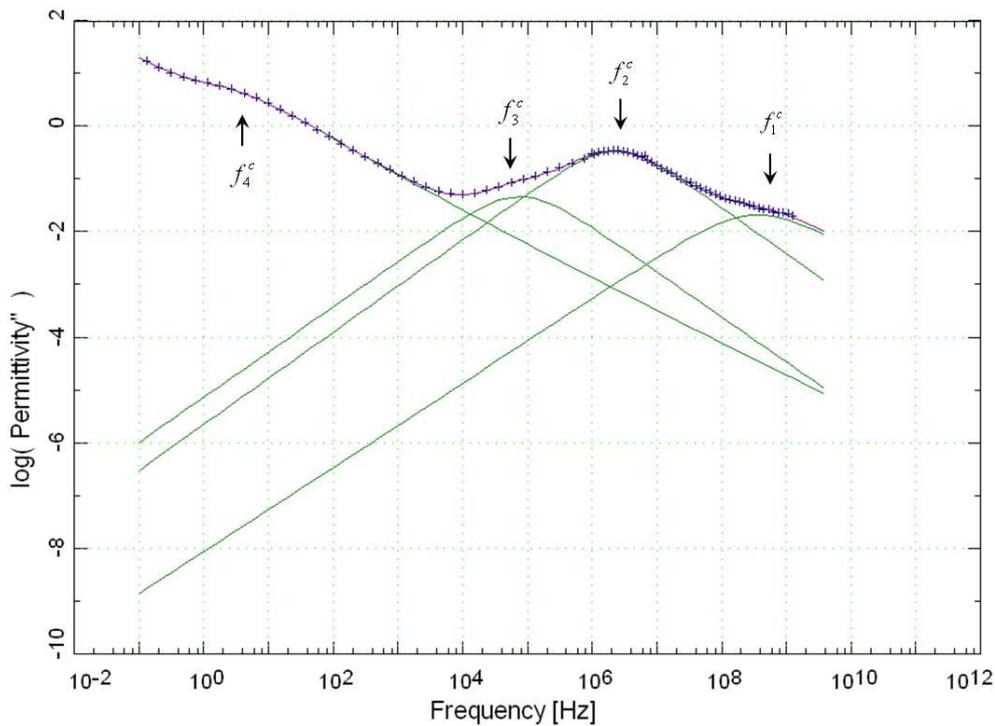


Figure 26 : Spectre diélectrique du 12CB confiné, dans une membrane autosupportée de SiO_2 , mesuré dans la phase smectique à 306K. La ligne rouge résume la résultante de l'ajustement à l'aide de l'équation (6). Les courbes bleues représentent les différentes contributions : des modes de relaxation et de la conductivité. Quatre modes sont observés : f_1^c , f_2^c , f_3^c et f_4^c .

La recherche de l'origine des deux autres modes f_3^c et f_4^c est un peu plus complexe. Commençons par le mode le plus rapide des deux, c'est-à-dire f_3^c .

Ce mode a été observé pour différents cristaux liquides confinés. Sinha et al. ^[19] l'ont observé dans des mélanges de CB15/aérosils. Aliev et Sinha ^[6] l'ont observé dans le cas du 8CB confiné dans deux matrices de silice ayant des pores interconnectés et orientés

aléatoirement avec des diamètres moyens de 100Å et 1000Å respectivement. Ils ont montré que ce mode est plus intense quand la taille des pores est plus petite. Frunza et al. [7] l'ont observé pour le 8CB et le 5CB confinés dans des AlMCM-41 ayant des diamètres de 25Å.

Dans le cas du 8CB confiné dans le silicium poreux, la dynamique moléculaire au voisinage des parois des pores est ralentie par rapport au centre de ces pores où les molécules retrouvent la dynamique du volume [15]. Pour l'étude de cette dynamique, il est nécessaire d'ajouter une longueur caractéristique qui décrit une couche moléculaire dans laquelle la dynamique est affectée par la surface. D'un autre côté, les simulations moléculaires [20,21] montrent qu'au voisinage de l'interface solide, un ordre local peut se former ce qui augmente la viscosité de cette région. Un ordre para nématique a été mesuré pour le 12CB confiné dans des matrices de SiO₂ poreux [22] interprété comme un effet de la forte anisotropie des pores de la matrice de confinement.

Ces études montrent donc qu'il existe une couche, au voisinage des parois solide de la matrice de confinement, caractérisée par une densité supérieure à celle aux centres des pores et donnant lieu à une hétérogénéité spatiale de la viscosité. Ajoutons le fait que le mode f_3^c est très proche de f_2^c en fréquence, il est alors possible de supposer que le mode f_3^c n'est qu'une version ralentie du mode f_2^c et ayant lieu dans cette couche interfaciale. Nous lui avons donc associé des mouvements de rotation autour du petit axe des molécules situées au voisinage de la surface.

En ce qui concerne le mode de relaxation le plus lent f_4^c , il est présent pour toute la gamme de température mais difficilement mesurable aux valeurs très basses puisqu'il évolue vers les basses fréquences ($f < 10^{-3}$ Hz) et sort de la gamme que couvre cet appareil. Ce mode a été observé par Sinha et Aliev [6,23] qui proposent une explication qualitative de cette relaxation. Ils suggèrent qu'une couche se forme sur les parois internes des pores avec un ordre polaire résultant d'une interaction entre les dipôles des molécules du cristal liquide avec l'interface solide. L'origine de ce processus peut donc être la relaxation de la polarisation interfaciale qui se crée à l'interface particule-cristal liquide, connu sous le nom de l'effet Maxwell-Wagner.

Les nouveaux modes observés sont donc dus aux effets de surface et du fort confinement qui entraîne un grand rapport surface/volume et ralenti par la suite la dynamique moléculaire.

Afin d'avoir plus d'information sur la dynamique observée, nous avons étudié la dépendance en température des dispersions diélectriques des différents modes de relaxation.

II.2.4. Dépendance en température des dispersions diélectriques

Nous avons tracé dans la Figure 27 l'évolution en température des dispersions diélectriques des trois premiers pics mis en évidence dans le spectre diélectrique du 12CB confiné dans la silice poreuse.

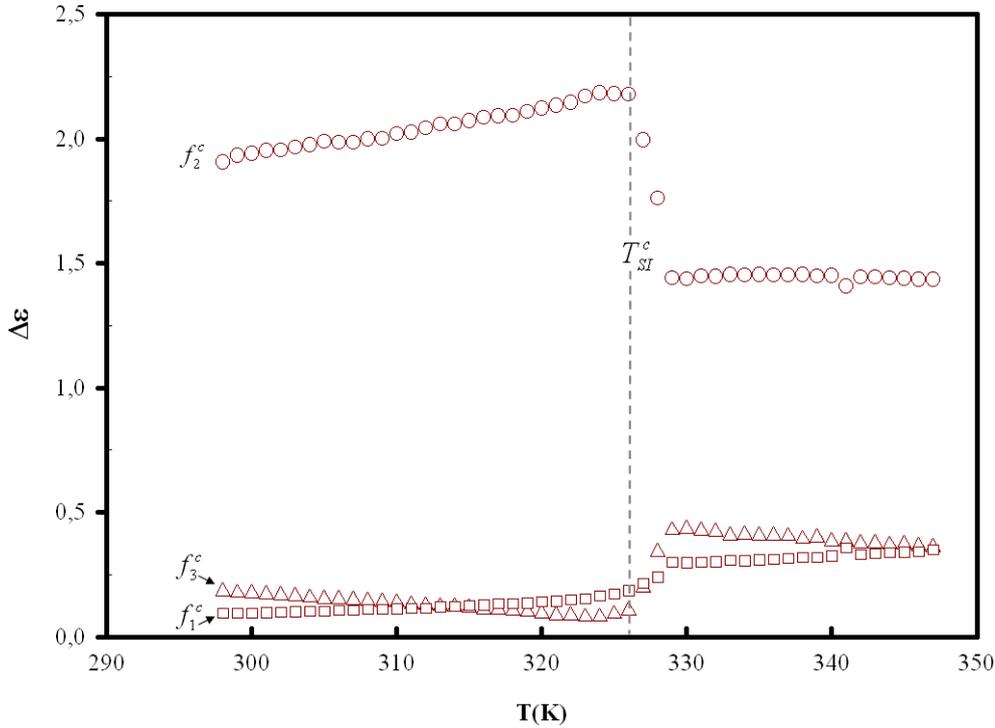


Figure 27 : Dispersion diélectrique du 12CB confiné en fonction de la température, pendant le réchauffement, du premier mode $\Delta\epsilon_1^c$ (carrés), du second mode $\Delta\epsilon_2^c$ (cercles) et du troisième mode $\Delta\epsilon_3^c$ (triangles). Les traits verticaux représentent de gauche à droite la température de transition SmA-I du 12CB confiné.

Le calcul de cette grandeur a été réalisé en se basant sur l'approximation de Bruggeman (modèle (8)) à partir duquel on obtient :

$$\Delta\epsilon_{CL} = \frac{\Delta\epsilon_{calculée}}{P} \quad (9)$$

$\Delta\epsilon_{CL}$ étant la dispersion diélectrique du cristal liquide et $\Delta\epsilon_{calculée}$ étant la dispersion diélectrique déduite de l'ajustement des données expérimentales.

En ce qui concerne le premier pic f_1^c , dans la gamme des hautes fréquences, la dispersion diélectrique $\Delta\epsilon_1^c$ augmente à la transition de l'état smectique à courte portée vers l'état isotrope. Un comportement similaire est observé pour le troisième mode f_3^c . En revanche, le deuxième mode, $\Delta\epsilon_2^c$ diminue suite à cette transition. Ce mode semble être le plus affecté par le confinement avec un comportement atypique de $\Delta\epsilon_2^c$, radicalement différent de celui de $\Delta\epsilon_2^v$.

Par ailleurs, pour les modes f_1^c et f_2^c existant initialement en volume, le comportement à la transition paraît continu, contrairement au volume. Cela rejoint nos observations de

diffraction de neutrons où le paramètre d'ordre smectique croît de façon continue à la transition (chapitre III).

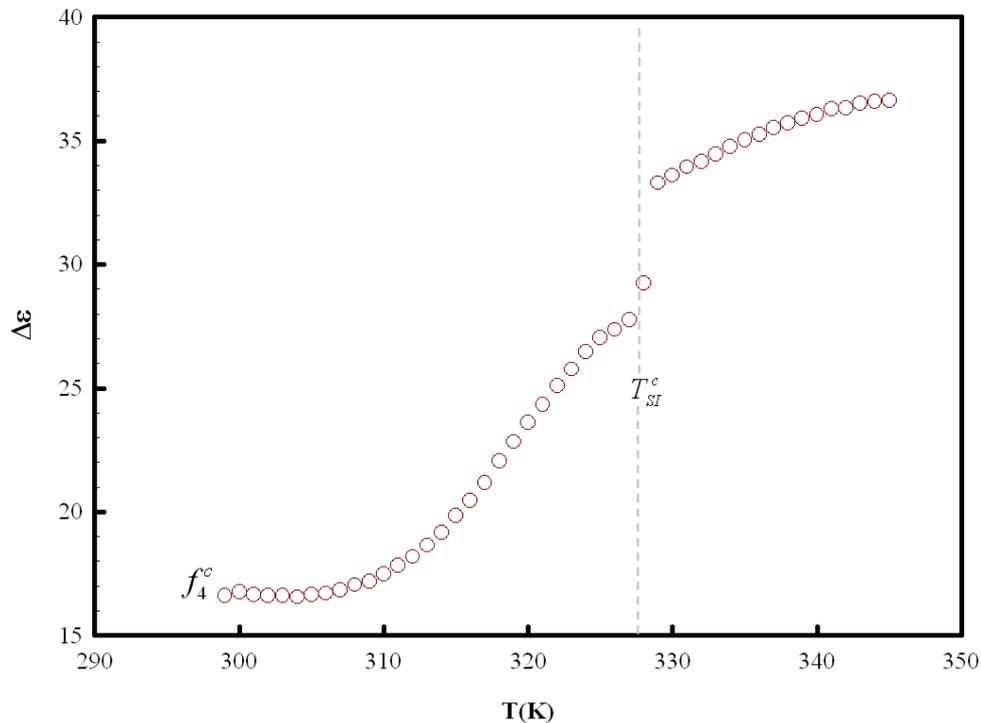


Figure 28 : Dispersion diélectrique du quatrième pic $\Delta\epsilon_4^c$ du 12CB confiné en fonction de la température durant un processus de réchauffement. Les traits verticaux représentent de gauche à droite la température de transition SmA-I du 12CB confiné.

En ce qui concerne le dernier mode f_4^c , son apparition dans la gamme des basses fréquences donne lieu à une forte corrélation entre la conductivité et la dispersion $\Delta\epsilon_4^c$. En conséquent, une forte interaction entre les paramètres de l'ajustement liés à la conductivité et à la dispersion diélectrique rend difficile l'interprétation correcte du comportement en température de cette dispersion diélectrique (Figure 28). Toutefois, nous remarquons une augmentation de $\Delta\epsilon_4^c$ à la transition SmA-I ce qui rejoint le comportement observé pour les modes f_3^c et f_1^c .

II.2.5. Dépendance en température des temps de relaxation

Dans la Figure 29, nous avons représenté le logarithme des temps de relaxation τ_i^c relatifs aux quatre modes f_1^c (carrés), f_2^c (cercles), f_3^c (triangles) et f_4^c (losanges) du 12CB confiné dans du SiO_2 poreux en fonction de l'inverse de la température durant le réchauffement.

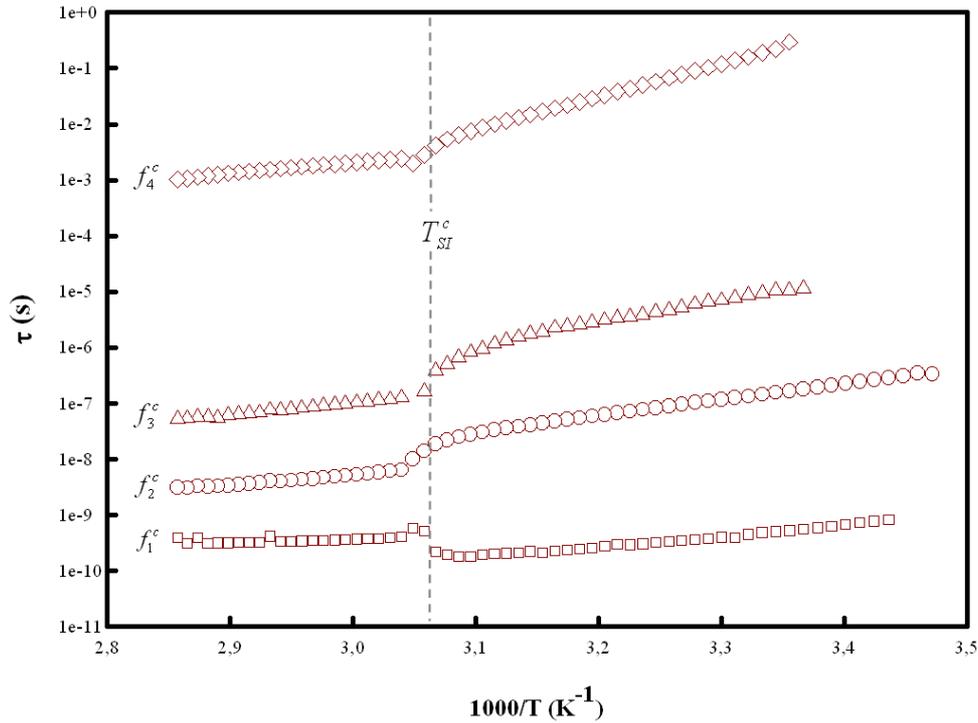


Figure 29 : Logarithme des temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température pendant le réchauffement des quatre modes de relaxation f_1^c (carrés), f_2^c (cercles), f_3^c (triangles) et f_4^c (losanges) du 12CB confiné dans une membrane autosupportée de SiO_2 poreux. T_{SI}^c correspond à la température à laquelle le cristal liquide confiné quitte la phase ordonnée smectique vers la phase isotrope. Elle est été déduite de l'étude de la partie réelle de la permittivité.

Pour le premier mode, les fortes fluctuations viennent du fait qu'il sortait partiellement de la fenêtre spectrale de l'appareil, ce qui rendait l'ajustement délicat. Ce mode montre sur la Figure 29 (carrés), une légère accélération à la transition alors que dans le volume, ce mode ne montre aucune réelle modification à la transition (cf. Figure 13).

Pour les autres modes, un ralentissement est observé avec l'abaissement en température. De plus, un comportement continu est mis en évidence à l'approche de la transition pour l'ensemble de ces modes.

En comparant avec le volume, nous avons détecté premièrement un décalage de 5K vers les basses températures de la température de transition SmA-I, pour le second mode, durant le réchauffement (Figure 30). Deuxièmement, le saut observé au niveau des rotations autour du petit axe des molécules du 12CB en volume à la transition SmA-I, disparaît et est remplacé par une augmentation progressive qui semble suivre la mise en ordre smectique déduite de l'étude structurale (chapitre III).

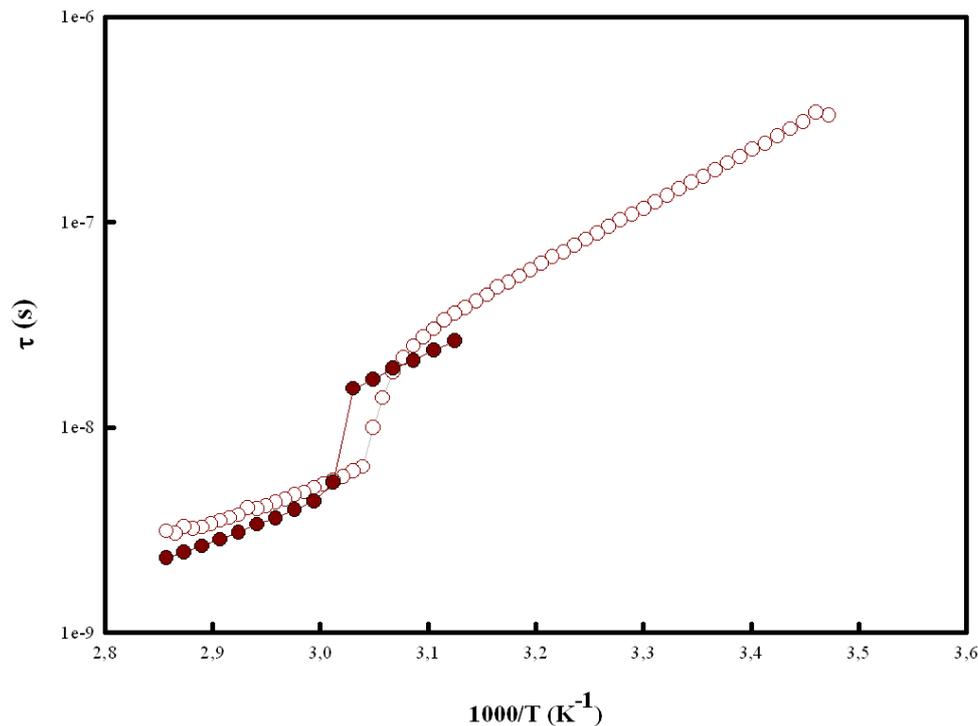


Figure 30 : Logarithme des temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température du mode f_2^c (cercles vides) du 12CB confiné dans une membrane autosupportée de SiO_2 poreux, comparé à f_2^v (cercles pleins) du 12CB en volume. La couleur rouge reflète des acquisitions durant le réchauffement.

Dans cette région, la dépendance du logarithme des temps de relaxation des quatre modes en $1000/T$ sort de la linéarité et suit l'évolution de l'état de mise en ordre smectique avant de rejoindre une simple loi d'Arrhenius une fois transité vers la phase isotrope.

Un comportement similaire a été observé pour la transition I-N du 5CB et du 8CB confinés dans des aérosils ^[24]. Dans les Anopore, Leys et al. ^[2] montrent que, la transition I-SmA du 10CB se maintient. Ils trouvent que le changement brutal du logarithme du temps de relaxation des mouvements de rotation à la transition reste similaire à celui du volume, en accord avec le saut brutal du paramètre d'ordre smectique que nous avons mesuré pour le 12CB confiné dans les Anopore. Par contre, dans les vycors, ils ont observé un comportement continu, à la transition I-SmA du 10CB, de la fonction $\ln(\tau) = f(1/T)$ des temps de relaxation des modes de rotation, de libration et de surface, ce qui est en accord avec nos observations pour le 12CB confiné.

Par ailleurs, les limites des paramètres α_i et β_i des différents modes de relaxation sont présentées dans le tableau suivant :

Mesures de spectroscopie diélectrique		modes 12CB confiné dans la silice poreuse				modes 12CB en volume	
		f_1^c	f_2^c	f_3^c	f_4^c	f_1^v	f_2^v
Phase isotrope	α_i	$\alpha_1=1$	$\alpha_2=0,87$	$\alpha_3=0,9$	$\alpha_4=0,8$	$\alpha_1^v=1$	$\alpha_2^v=1$
	β_i	$\beta_1=1$	$\beta_2=1$	$\beta_3=1$	$\beta_4=1$	$\beta_1^v=1$	$\beta_2^v=1$
	E_A^I (KJ/mol)	11,6	30,3	38,9	28,7	24,5	38,9
Phase smectique	α_i	$\alpha_1=0,78$	$\alpha_2=0,83$	$\alpha_3=0,8$	$\alpha_4=0,8$	$\alpha_1^v=1$	$\alpha_2^v=1$
	β_i	$\beta_1=0,78$	$\beta_2=1$	$\beta_3=1$	$\beta_4=1$	$\beta_1^v=1$	$\beta_2^v=1$
	E_A^{SmA} (KJ/mol)	36,9	49,1	78,3	120	24,5	45,4

Tableau 2 : Limites des paramètres α_i et β_i des quatre modes de relaxation f_1^c , f_2^c , f_3^c et f_4^c . E_A^I et E_A^{SmA} représentent les énergies d'activation des différents modes dans la phase isotrope et dans la phase smectique respectivement. Dans les deux dernières colonnes, nous avons représenté les valeurs de ces paramètres et grandeurs déduites de l'étude de la dynamique du 12CB en volume pour faciliter la comparaison.

Les exposants α_1 et β_1 du premier mode de relaxation f_1^c , passe de 1 vers 0,78 en transitant de la phase isotrope vers la phase smectique. Ce mode étant initialement de type Debye en volume, la variation de β_1 met en évidence un élargissement de ce mode suite au confinement et au changement structural à T_{IS} où un ordre smectique commence à pousser.

En ce qui concerne le deuxième mode existant déjà en volume f_2^c , β_2 reste égal à 1 et ne varie pas à la transition tandis que α_2 , inférieur par rapport à celui du volume, décroît de 0,87 à 0,83 à la transition I-SmA. Ce comportement en température est aussi observé pour les exposants α_i et β_i des modes de surfaces f_3^c et f_4^c . La décroissance des exposants met en évidence une distribution des temps de relaxation suggérant une hétérogénéité sous l'effet du confinement.

A part ça, les paramètres α_i et β_i des modes f_2^c et f_3^c ainsi que les temps de relaxation correspondants suivent le même comportement en température, ce qui renforce le fait d'attribuer le même type de mouvement de rotation à ces deux modes de relaxation. Toutefois, les dispersions diélectriques de ces deux modes ne présentent pas le même comportement en température.

D'un autre coté, les énergies d'activation, de tous les modes, augmentent à la transition. La structure smectique influe donc sur la dynamique moléculaire et la rend plus difficile et plus lente par rapport à la phase isotrope. Par comparaison au volume, l'énergie d'activation des

modes f_2^c et f_1^c apparaît plus grande sous l'effet du confinement ce qui reflète encore une fois les effets de ce confinement anisotrope sur la dynamique du 12CB.

Pour les nCB ($5 < n < 8$) confiné dans des aérosils, le mode de surface montre un comportement vitreux^[25]. Notre système présente des courbes qui suivent la loi d'Arrhenius loin de la température de transition. En revanche, au voisinage de cette température elles sortent de la linéarité sur une gamme de 5K.

III. Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre la dynamique moléculaire du 12CB en volume et confiné dans le silicium et silice poreuse.

En volume, nous avons montré que la dynamique moléculaire du 12CB est dominée par des modes locaux. Ces modes apparaissent très proches en fréquence et très complexes à modéliser et à distinguer par la diffusion incohérente quasi élastique de neutron. En revanche, à l'aide de la spectroscopie diélectrique, nous avons montré que la dynamique du 12CB rejoint celle de la famille des cyanobiphényles. Nous avons mis en évidence l'existence de deux modes de relaxation de type Debye dans la phase isotrope et smectique.

Ensuite dans le silicium poreux, nous avons montré que le confinement induit des effets de ralentissement dans la gamme de la nanoseconde alors que pour la gamme de la picoseconde cet effet reste faible. Cette dynamique reste dominée par des modes locaux même si on voit quelques légers effets qui vont dans la tendance d'un élargissement de distribution de mode et d'augmentation de l'hétérogénéité comme pour le 8CB confiné. Ces effets ont été observés plus clairement par spectroscopie diélectrique, où les modes de rotations et de libration, observés initialement en volume, montrent un élargissement dans les nanopores, ce qui va dans le sens d'une augmentation de l'hétérogénéité de la dynamique sondée sur la fenêtre nanoseconde-seconde. Ces effets ont été aussi observés sur deux nouveaux modes supplémentaires de relaxation, induits par le confinement et qui mettent en évidence la dynamique particulière des couches interfaciales.

Références

- ¹ S.J. Rzoska, M. Paluch, A. Drozd-Rzoska, J. Ziolo, P. Janik, and K. Czuprynski, Glassy and fluidlike behavior of the isotropic phase of n-cyanobiphenyls in broad-band dielectric relaxation studies, *European physical journal E*, **7**, 387–392 (2002).
- ² J. Leys, G. Sinha, C. Glorieux and J. Thoen, Influence of nanosized confinements on 4-n-decyl-4'-cyanobiphenyl (10CB): A broadband dielectric study, *Physical review E* **71**, 051709 (2005).
- ³ G. Sinha, J. Leys, C. Glorieux, J. Thoen, Broadband dielectric study of liquid crystal 4-n-decyl-4'-cyanobiphenyl (10CB) dispersed with hydrophilic aerosil particles, *Journal of Non-Crystalline Solids* **351**, 2780–2785 (2005).
- ⁴ A. Schönhals, H.-L. Zubowa, R. Fricke, S. Frunza, L. Frunza and R. Moldovan, On the Dielectric Behaviour of Unaligned Samples of 4-n-Octyl-4'-cyanobiphenyl (8CB), *Cryst. Res. Technol.* **34**, 10, 1309–1314 (1999).
- ⁵ L. Frunza, H. Kosslick, S. Frunza, A. Schönhals, Molecular dynamics of 4-n-octyl-4'-cyanobiphenyl in partially filled nanoporous SBA-type molecular sieves, *Microporous and Mesoporous Materials* **90**, 259–270 (2006).
- ⁶ G. P. Sinha and F. M. Aliev, Dielectric spectroscopy of liquid crystals in smectic, nematic, and isotropic phases confined in random porous media, *Physical review E* **58**, 2001 (1998).
- ⁷ S. Frunza, L. Frunza, A. Schoenals, H-L. Zubowa, H. Kosslick, H-E. Carius and R. Fricke, On the confinement of liquid crystals in molecular sieves : dielectric measurements, *Chemical physics letters* **307**, 167-176 (1999).
- ⁸ H. Cang, J. Li, V. N. Novikov and M. D. Fayer, Dynamical signature of two ‘‘ideal glass transitions’’ in nematic liquid crystals, *Journal of chemical physics*, **119**, 19 (2003).
- ⁹ R. Lefort, D. Morineau, R. Guégan, C. Ecolivet, M. Guendouz, J-M. Zanotti and B. Frick, Incoherent quasielastic neutron scattering study of molecular dynamics of 4-n-octyl-4'-cyanobiphenyl, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **10**, 2993-2999 (2008).
- ¹⁰ R. Guégan, D. Morineau, R. Lefort, A. Moréac, W. Béziel, M. Guendouz, J.-M. Zanotti and B. Frick, Molecular dynamics of a short-range ordered smectic phase nanoconfined in porous silicon, *The Journal of Chemical Physics*, **126**, 064902 (2007).

- ¹¹ R. Guégan, Etude des propriétés d'un cristal liquide (8CB) confiné dans des nanopores unidirectionnels, thèse de doctorat, Institut de Physique de Rennes, (2006).
- ¹² S. Kralj and S. Zumer, Smectic-A structures in submicrometer cylindrical cavities, *Physical review E*, **54**, 1610 (1996).
- ¹³ S. Havriliak, S. Negami, *Polymer* **8**, 101, (1961).
- ¹⁴ F.M. Aliev, Molecular and collective relaxation in deeply supercooled confined liquid crystal, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **307–310**, 489–494(2002).
- ¹⁵ R. Lefort, D. Morineau, R. Guégan, M. Guendouz, J-M. Zanotti and B. Frick, Relation between static short-range order and dynamic heterogeneities in a nanoconfined liquid crystal, *Physical review E* **78**, 040701(R) (2008)
- ¹⁶ R. Guégan, R. Lefort, W. Béziel, D. Morinea, M. Guendouz and B. Frick, Dynamics of 8CB confined into porous silicon probed by incoherent neutron backscattering experiments, *The European Physical Journal Special Topics*, **141**, 29–34 (2007).
- ¹⁷ D. A. G. Bruggeman, *Annals of Physics*, **416**, 636 (1935).
- ¹⁸ J. Vitiello, étude des matériaux diélectriques à très faibles permittivité déposé par voie chimique en phase vapeur développés pour l'isolation des interconnexions cuivre des circuits intégrés pour les générations technologiques 45nm et 32nm, thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliqués de Lyon, (2006).
- ¹⁹ G. Sinha, C. Glorieux and J. Thoen, Broadband dielectric spectroscopy study of molecular dynamics in the glass-forming liquid crystal isopentylcyanobiphenyl dispersed with aerosils, *Physical review E*, **69**, 031707 (2004).
- ²⁰ Q. Ji, R. Lefort, D. Morineau, Influence of pore shape on the structure of a nanoconfined Gay–Berne liquid crystal, *Chemical Physics Letters* **478**,161–165 (2009).
- ²¹ Q. Ji, R. Lefort, A. Ghoufi, D. Morineau, Pore dimensionality effects on the dynamics of a nanoconfined liquid-crystal, *Chemical Physics Letters* **482**, 234–238 (2009).
- ²² A. V. Kityk, M. Wolff, K. Knorr, D. Morineau, R. Lefort and P. Huber, Continuous Paranematic-to-Nematic Ordering Transitions of Liquid Crystals in Tubular Silica Nanochannels, *Physical review Letters*, **101**, 187801 (2008).

²³ F.M. Aliev, Z. Nazario and G.P. Sinha, Broadband dielectric spectroscopy of confined liquid crystals, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **305**, 218–225 (2002).

²⁴ J. Leys, C. Glorieux, and J. Thoen, Accelerated dielectric relaxation in the isotropic phase of associating liquid crystals dispersed with aerosils, *Physical review E*, **77**, 061707 (2008).

²⁵ S. Frunza, L. Frunza, M. Tintaru, I. Enache, T. Beica, and A. Schoenhals, Dynamics of the surface layer in cyanobiphenyl-aerosil nanocomposites with a high silica density, *Liquid Crystals* **31**, 913 (2004).

Chapitre V

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Chapitre V

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

La compréhension des fluides complexes confinés présente d'énormes intérêts technologiques et pose des questions fondamentales depuis de nombreuses années. A l'échelle nanométrique, de nouveaux effets apparaissent tels que des effets de taille finie, des effets interfaciaux ou même des effets du désordre gelé qui altère la physique qu'on connaît sur les mêmes systèmes à l'échelle macroscopique ou même microscopique. Ils apparaissent sous forme d'effets thermodynamiques comme le déplacement des transitions de phase ou sous forme d'une modification du mécanisme de transition. Bien que ces effets aient été mis en évidence sur les transitions de phase continues, ils demeurent encore mal compris, en particulier les effets du désordre gelé, sur les transitions discontinues ayant un caractère premier ordre. Dans ce cadre là, les cristaux liquides qui présentent des formes moléculaires anisotropes avec des propriétés d'auto-organisation orientationnels et translationnels sont apparus comme un système modèle extrêmement important pour l'étude des effets du désordre gelé sur les transitions de phase.

En outre, pour ces fluides complexes, le nanoconfinement induit des modifications sur la dynamique moléculaire qui devient hétérogène et s'apparente à une dynamique vitreuse. Des relations de couplage entre des grandeurs dynamiques et des grandeurs statiques ont été établies pour certains cristaux liquides qui présentent initialement des transitions continues en volume, soumis à un confinement anisotrope.

Sachant qu'il existe très peu d'études sur les effets de confinement et de désordre gelé sur une transition directe du premier ordre, nous avons choisi les cristaux liquides 12CB et 10CB. Ils sont caractérisés par une longue chaîne aliphatique induisant un fort couplage N-S et une transition mésomorphe directe I-SmA. Nous avons tout d'abord étudié les effets du désordre gelé et du confinement anisotrope sur les propriétés structurales de ces deux cristaux liquides

confinés dans du silicium poreux. Puis, nous avons étudié la dynamique moléculaire du 12CB en volume et confiné dans le silicium poreux.

Nous avons commencé par une caractérisation structurale de la transition directe I-SmA du 12CB en volume puis confiné dans l'alumine poreuse (200 nm) et enfin confiné dans le silicium poreux (10 nm). L'utilisation de l'alumine poreuse nous a servi de référence pour les observations dans les pores de silicium.

Nous avons montré à l'aide des expériences de diffraction de neutron que le caractère de cette transition reste du premier ordre dans les membranes d'alumine poreuse. Les longueurs de corrélations smectiques gardent le même comportement thermique avec un saut à la température de transition mais saturent, sous les effets de taille finies, à des valeurs plus faibles qu'en volume. De plus, nous avons remarqué que la valeur vers laquelle convergent ces longueurs de corrélations statiques dépend de l'histoire thermique de l'échantillon. Pour cela, nous avons étudié les orientations possibles du directeur smectique afin de caractériser cette différence. En combinant plusieurs techniques de mesures complémentaires (diffraction de neutrons, de spectroscopie diélectrique et de biréfringence optique), nous avons observé l'existence d'une transition entre deux configurations possibles du directeur smectique dans les Anopore. La première configuration est obtenue en partant de la phase isotrope et est caractérisée par un directeur smectique perpendiculaire à l'axe des pores. La deuxième configuration est obtenue lors du réchauffement à partir de la phase cristalline. Elle est caractérisée par un directeur smectique perpendiculaire à l'axe des canaux.

La transition entre ces deux configurations apparaît donc après un cycle de cristallisation et de fusion du 12CB confiné, ce qui nous mène à supposer que la cinétique de cristallisation peut être responsable d'une croissance d'un ordre lamellaire dans une direction privilégiée. En prenant compte de la symétrie du confinement et du faible ancrage moléculaire et en supposant que la configuration smectique non axiale a pour origine un ordre cristallin qui se maintient après fusion, il est possible de considérer que le mécanisme de cristallisation en question s'apparente à un mécanisme de Bridgman.

Cette transition entre les deux configurations du directeur smectique n'a pas été observée dans le silicium poreux. Dans cette seconde matrice, nous avons démontré à l'aide des mesures de diffraction de neutron que l'organisation smectique se forme essentiellement suivant l'axe des pores.

Dans le silicium poreux, les résultats de diffraction de neutron montrent des écarts au niveau des propriétés structurales par rapport à ce qui a été observé dans les alumines. La transition de phase I-SmA du 12CB confiné apparaît à des températures plus basses par rapport à celles du volume et présente de nouvelles propriétés structurales particulières. Nous avons montré par la diffraction de neutron que le facteur de structure met en évidence la

domination des effets de désordre gelé. L'étude de ce facteur de structure montre que le paramètre d'ordre smectique et les longueurs de corrélations associés évoluent d'une façon continue à la transition I-SmA. Cette transition, directe en volume est donc remplacée par une mise en ordre smectique vers des courtes portées.

D'autre part, à l'aide des expériences de biréfringence optique, le paramètre d'ordre nématique et ses longueurs de corrélation montrent un comportement continu similaire.

Nous avons essayé de comprendre ces nouvelles observations par un modèle phénoménologique qui modélise la forte anisotropie des pores de silicium par un champ unidirectionnel. Cependant, l'absence d'ordre para smectique et le caractère continu de la transition, observés par la technique de diffraction de neutron, impliquent qu'un tel modèle phénoménologique est insuffisant pour décrire la transition de la phase isotrope vers l'état de mise en ordre smectique.

De plus, l'absence remarquée de fluctuations thermiques pré transitionnelles montre que le caractère premier ordre de la transition ne disparaît pas complètement. Ce contraste entre les propriétés d'un caractère premier ordre et d'un caractère second ordre de la transition est également apparu dans l'étude des intensités intégrées du facteur de structure et de la biréfringence optique.

En effet, nous avons déduit une loi d'échelle en température des paramètres d'ordre orientationnel et translationnel caractéristique d'une transition critique. Il se trouve que ces deux paramètres d'ordre suivent la même loi d'échelle et apparaissent à la même température. Cela montre que le fort couplage N-S, caractéristique d'un mécanisme de premier ordre, se maintient dans les pores de silicium. En fait les valeurs des exposants critiques associés au paramètre d'ordre smectiques restent très basses et ceci ne suit pas la discussion de Garland et al. concernant les effets de l'amplitude du désordre gelé sur le couplage N-S. En fait, la valeur très basse des exposants critiques est comparable à celles des systèmes caractérisés par des modèles de spin sous champs aléatoires. Or contrairement à ces systèmes, le 12CB développe une mise en ordre smectique qui reste à courte portée vers les basses températures. Cela suggère la présence d'un régime de fluctuations statiques qui gouverne le passage entre la phase isotrope et l'état de mise en ordre smectique. La théorie de Radzihovsky et Toner semble être le modèle théorique le plus proche pouvant expliquer certaines observations telles que l'instabilité de la transition et la présence d'un ordre smectique à courte portée.

Un autre effet apparaît sous forme d'un écart de la linéarité de la proportionnalité entre l'intensité intégrée et la longueur de corrélation. D'après cette théorie, ce nouveau comportement reflète une élasticité anormale. Nous avons montré que cette anomalie augmente avec les cyanobiphényles ayant une chaîne plus longue. Or cette théorie est développée sur la base d'une transition du second ordre tel que la transition N-SmA et traite le cas d'un faible désordre isotrope. Dans notre étude nous appliquons un fort désordre gelé fortement anisotrope sur une transition directe I-SmA. Le cadre théorique existant ne permet

donc pas de rendre compte du type de transition de premier ordre puisqu'on ne part pas d'un ordre nématique saturé. Il reste donc important à présent d'établir un cadre théorique capable d'interpréter les effets d'un fort désordre gelé anisotrope sur une transition directe présentant un fort couplage nématique-smectique.

Toutefois, le mécanisme de la transition reste toujours mal compris. Bien que le comportement devienne continu, des propriétés, réminiscentes d'un mécanisme de nucléation et de croissance se maintiennent. L'importance de ce mécanisme pourrait être évaluée grâce à des mesures de microscopie optique, dans le but de voir si la transition apparaît de manière homogène dans le milieu poreux. Ces mesures peuvent être couplées à des expériences de diffraction de rayon X à haute résolution. Avec cette technique, il est possible de réaliser une analyse plus poussée de la forme de la raie smectique au voisinage de la transition dans le but de définir plus précisément le comportement des longueurs de corrélations à l'approche de la transition. Nous pouvons aussi proposer une autre approche de l'importance des effets de couplage nématique-smectique, au travers de phases smectiques de topologie différente (SmC, SmB...), pour lesquelles les directeurs nématiques et smectiques ne sont pas confondus.

La deuxième partie de ce travail s'est basée sur l'étude de la dynamique moléculaire individuelle du 12CB en volume ensuite confiné dans le silicium poreux et la silice poreuse.

Nous avons couplé plusieurs techniques de mesures afin de couvrir la gamme temporelle la plus large possible allant de la picoseconde avec le temps de vol, passant par la nanoseconde avec le spin écho et arrivant jusqu'à la seconde avec la spectroscopie diélectrique.

Pour le 12CB en volume, nous avons démontré que dans la fenêtre couverte par Mibémol, des modes de relaxation très localisés dominent la dynamique moléculaire. En allant vers des temps plus longs, nous avons caractérisé une diffusion translationnelle moyenne à l'aide du spin écho. En effet, la description des données nécessitait l'utilisation d'une fonction exponentielle étirée dans l'espace (Q,t). Nous avons supposé l'existence de plusieurs modes, très proches en fréquence. Ces modes restent difficilement modélisables par cette technique de mesure. Globalement, la dynamique du 12CB reste plus complexe que celle du 8CB dans la même gamme temporelle. Nous avons supposé que la chaîne aliphatique du 12CB, plus longue que celle du 8CB, laisse plus de place à des modes locaux de bout de chaîne qui contribuent fortement à la dynamique dans la fenêtre sondée par la diffusion de neutron. Il était très compliqué de pouvoir distinguer ces différents modes. Pour cela, nous avons élargi la fenêtre temporelle en utilisant la spectroscopie diélectrique capable de sonder des modes locaux.

Dans la fenêtre (ns-s), nous avons démontré à l'aide des mesures de spectroscopie diélectrique qu'il existe deux modes de type Debye dans la phase smectique et qui restent présents dans la phase isotrope. La transition semble affecter surtout le mode le plus lent

auquel nous avons attribué des mouvements de rotation autour du petit axe moléculaire. En revanche le second mode (mouvements de libration) ne montre pas de vrai changement. La dépendance Arrhénienne en température des temps de relaxation montre que la dynamique du 12CB en volume s'écarte de celle des fluides formateurs de verre.

En confinement, nous avons mis en évidence un effet de ralentissement de la dynamique du 12CB confiné dans le silicium poreux et dans la silice poreuse à l'aide de la diffusion de neutron (spin écho) et de la spectroscopie diélectrique respectivement. En revanche, ces effets n'apparaissent pas clairement sur les données de temps de vol. Comme en volume, une fonction exponentielle étirée était nécessaire pour la description des données de diffusion de neutron. L'exposant de cette fonction apparaît plus petit pour le 12CB confiné ce qui suggère une hétérogénéité de la dynamique qui apparaît sous l'effet de confinement mais qui reste faible.

Par ailleurs, à l'aide des mesures de spectroscopie diélectrique, nous avons observé deux nouveaux modes supplémentaires de relaxation. Le plus rapide d'entre eux (rotation autour du petit axe) met en évidence des couches interfaciales et montre un élargissement de la distribution des temps de relaxation reflétant un caractère hétérogène de la dynamique moléculaire. En revanche, nous n'avons pas pu attribuer au mode le plus lent un type de mouvement précis. En outre, les temps de corrélation de l'ensemble des modes suivent un comportement Arrhénien à distance de la transition et suivent la mise en ordre structurale à la transition.

Globalement, la dynamique du 12CB dans les nanopores de silicium apparaît beaucoup plus continue par rapport au 8CB. Nous avons pourtant pu caractériser quelques modes de relaxation locaux par la spectroscopie diélectrique et nous avons sondé une dynamique translationnelle avec le spin écho. Il serait donc intéressant d'aller caractériser la dynamique translationnelle à plus grande distance dans les pores en utilisant la RMN à gradient de champ et observer comment cette dynamique va se coupler à l'anisotropie et évoluer à la transition de phase. De plus il serait intéressant d'étudier les fluctuations élastiques des couches smectiques qui apparaissent de manière cohérente autour des valeurs de Q proches du pic de Bragg. Cela est possible en réalisant des expériences de diffusion cohérente de neutrons pour des cristaux liquides deutérés.

Par ailleurs, sachant qu'il a été mis en évidence une hétérogénéité dans ces systèmes confinés, il serait intéressant d'étudier la relation susceptible d'exister entre la taille caractéristique des hétérogénéités dynamiques et la structure du cristal liquide confiné.

Bien que nombre d'effets du nanoconfinement anisotrope sur les propriétés de cristaux liquides modèles restent encore mal compris, nos travaux ont contribué à souligner la

balance subtile qui existe entre les effets d'origine topologique, interfaciale, de désordre gelé, ou d'hétérogénéités dynamiques. La compréhension de l'ensemble de ces phénomènes relève à présent d'un véritable verrou scientifique à l'élaboration et l'intégration de fluides complexes dans des nanomatériaux actifs et dispositifs, comme en témoigne l'explosion récente de nouveaux procédés technologiques visant à l'élaboration de nanotubes, nanofils ou nanocomposites à base de cristaux liquides fonctionnels ^[1,2], pour des applications dans des domaines aussi variés que la nanofluidique, les dispositifs photovoltaïques ou l'électronique moléculaire. Les enjeux dans ces domaines nécessitent d'aller au-delà de la simple compréhension des effets de confinement, mais également d'aborder le contrôle effectif de ses effets afin de pouvoir piloter les propriétés des fluides confinés. D'un point de vue fondamental, il apparaît donc aujourd'hui crucial d'étendre une telle approche scientifique à d'autres fluides que les simples cristaux liquides calamitiques, vers des systèmes dont la complexité est pertinente au regard de propriétés plus fonctionnelles, comme c'est le cas par exemple des cristaux liquides discotiques ^[1,2,3] qui présentent des phases colonnaires à forte conjugaison électronique, et apparaissent comme des challengers sérieux des polymères photoconducteurs.

Références

¹ M. Steinhart, S. Zimmermann, P. Goring, AK. Schaper, U. Gosele, C. Weder, JH. Wendorff, Liquid crystalline nanowires in porous alumina: Geometric confinement versus influence of pore walls, *Nano Letters*, **5**, 429-434 (2005).

² M. Steinhart, S. Murano, AK. Schaper, T. Ogawa, M. Tsuji, U. Gosele, C. Weder, JH. Wendorff, Morphology of polymer/liquid-crystal nanotubes: Influence of confinement, *Advanced functional materials*, **15**, 1656-1664 (2005).

³ A. Bates and G.R. Luckhurst, Computer simulation studies of anisotropic systems. XXVI. Monte Carlo investigations of a Gay-Berne discotic at constant pressure *Journal of Chemical Physics*, **104**, 6696 (1996).

Résumé :

Les effets de désordre gelé ont été largement étudiés sur des transitions du second ordre de fluides complexes confinés, tel que les cristaux liquides, mais restent cependant mal compris pour des transformations du premier ordre. Dans ce travail de thèse, nous étudions les propriétés structurales et dynamiques du 12CB en volume et confiné dans des matrices à porosité unidirectionnelle. Nous montrons que le confinement dans l'alumine poreuse n'affecte pas le caractère premier ordre de la transition isotrope-smectique (I-SmA) bien qu'une transition de configuration smectique apparait après un cycle de cristallisation/fusion. En revanche, nous mettons en évidence des effets du désordre gelé, induits par la rugosité interne des pores de silicium qui affectent la transition I-SmA des deux cristaux liquides 10CB et 12CB. Cette transition est remplacée par une mise en ordre smectique à courte portée. Toutefois, ce fort désordre anisotrope n'éteint pas complètement le caractère premier ordre de la transition vu le maintien d'un fort couplage nématique-smectique, qui induit de manière originale un caractère anormal de l'élasticité smectique.

La dynamique du 12CB sera tout d'abord étudiée en volume et ensuite sous confinement dans le silicium poreux à l'aide d'expériences de diffusion de neutrons et de spectroscopie diélectrique. Nous montrons que pour le système en volume, une dynamique locale domine dans la fenêtre temporelle sondées (ps-s). Pour les pores de silicium et de silice, nous mettons en évidence des légers effets de ralentissement et d'hétérogénéité de la dynamique moléculaire qui est influencée surtout par des effets interfaciaux.

Abstract :

The effects of quenched disorder have been widely studied on second-order transitions of confined complex fluids such as liquid crystals. Meanwhile they are still poorly understood in the case of first order transitions. In this work, we have studied the structural and dynamical properties of bulk and confined 12CB in matrices with unidirectional porosity. We have shown that confinement in porous alumina does not affect the first order isotropic-smectic transition (I-SmA); although, a transition of smectic configuration appears after a crystallization/melting cycle. On the contrary, we have demonstrated that the effects of quenched disorder, induced by the roughness of silicon pore surface, affect the I-SmA transition of the two liquid crystals 10CB and 12CB. The transition is replaced by a continuous growth of a short range ordered smectic phase. However, this strong anisotropic disorder does not switch off completely the first order character of the transition. The nematic-smectic remains strong, which induces an anomalous character of smectic elasticity.

The dynamics of 12CB are studied in bulk and confined in porous silicon matrix by neutron scattering experiments and dielectric spectroscopy. We have shown that in the bulk, the local dynamics dominate in the probed time window (ps-s). In silicon and silica pores, we have revealed weak effects of slowing down and heterogeneity of molecular dynamics which are mainly influenced by interfacial effects.