





### Orientation par un champ B d'un cristal liquide nématique et de colloïdes allongés (nano-bâtonnets de goethite) : vers l'obtention d'un véritable cristal liquide ferronématique

#### Christelle Vatry, Ali Abou Hassan, Vincent Dupuis et Olivier Sandre

Lab. Physicochimie des Electrolytes, Colloïdes et Sciences Analytiques UMR 7195 CNRS / Université Pierre et Marie Curie / ESPCI 4, place Jussieu - case 51 75252 Paris cedex 05 France

### Plan de la présentation

- Motivation : les CL « ferronématiques » ou la quête du dopage d'un CL thermotrope par des nanoparticules inorganiques...
- Mesure de la biréfringence magnéto-optique pour étudier les propriétés d'orientation sous champ B
- Cas d'un ferrofluide : nanoparticules de maghémite
- Cas d'une suspension de nano-bâtonnets antiferromagnétiques (potentiellement CL nématique lyotrope) : la goethite

effet des paramètres de synthèse (choix de la base, de la température, du temps de réaction et du dopage par des cations paramagnétiques) sur la transition d'orientation en champ magnétique

 Cas d'un CL nématique thermotrope: effet du dopage par des nanoparticules de symétrique sphérique (maghémite) ou uniaxiale (goethite) sur le champ magnétique seuil de la transition de Fredericksz

### Nematic Liquid Crystals



### Fredericksz Transition: Elastic coupling (surface alignment) vs. Magnetic orientation (bulk energy)



F. Brochard and P.-G. de Gennes :

FIG. 1. — Effect of the grain magnetic field on the spatial configuration of the nematic molecules.

"Theory of magnetic suspensions in liquid crystals" (J. Phys. 1970)

 $\rightarrow$  H<sub>c</sub> should decrease with magnetic grains anchored strongly to the LC!

<u>"incorporation of the grains in the (non-polar) liquid crystal:</u> our hope is that this can be achieved with small grains coated by a suitable detergent"

- Lyotropic ferronematics: M. Veyssier, C. Quillet, L. Ramos, V. Ponsinet, S. Berejnov (Paris),

#### F.A. Tourinho, A.M. Figueiredo Neto (Brasilia)

- Thermotropic ferronematics: **P. Popcansky (Kosice), I. Potocova (Poznan)** but  $\Phi <<1!$ 

### Ferrofluids

- Magnetic fluids : colloidal suspension of magnetic nanoparticles
- Stabilization in an organic solvent by an appropriate surfactant coating :



- Core diameters :  $d_0=7$  nm,  $\sigma=0.4$  (could be lowered down to  $\sigma=0.15$ )
- Magnetization under weak champ magnetic : Superparamagnetism
- Remains mono-phasic in strong magnetic fields (and in gradients...)

### Preparing and observing a "ferronematic" sample

•  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + BNE / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at  $\phi$ =4,6 % + 5CB N=C-(--)-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

Solvent evaporation to reach \$\overline{-0,023 %}\$

Surface treatment : surfactant (SDS..) or organosilane (C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>-SiCl<sub>3</sub>)



### Nanoparticle – 5CB – surfactant system: Microscopic Observations



T<T<sub>(N-</sub> I)

Parallel polarizers: Magnetic liquid droplets in clear (non magnetic) 5CB phase.





<u>Crossed polarizers:</u> Droplets exhibit Malta crosses (hedgehog defects) Because Nematic outer phase is oriented (homeotropic)



**C. Da Cruz, O. Sandre, V. Cabuil**, Journal of Physical Chemistry B (2005) <u>109</u>, 14292-14299.

# Nanoparticle – 5CB – surfactant system: Thermodynamics



Analogy with water/DDAB micelles in 5CB: **T. Bellini et. al**, PRL2003 **G. Toquer et al**. Langmuir 2007

# Fredericksz Transition: observation in presence of a magnetic droplet

• Experimental setup



Observation

**J. Deseigne** 3<sup>rd</sup> year ESPCI 2006



• Fact:

Threshold field increases!

Ex:

Hc=500 Oe (pure 5CB) Ĥc=700 Oe (ferronematic)

### Fredericksz Transition: Tentative explanation of threshold field shift

 $\widetilde{H}_c \approx 700 \ Oe \ (H_c = 500 \ Oe \ for \ pure \ 5CB, \ L=200 \mu m)$ • Result :

Perpendicular anchoring of LC molecules onto droplets...



H=0 G...competes with the bulk orientation:

compares with S.V. Burylov & Y. L. Raikher's model :

$$\widetilde{H}_c^2 = H_c^2 + G^2$$
 with  $G^2 = \frac{2W\phi}{\chi_a d}$ 

 $\chi_a$ : magnetic anisotropy *W*: anchoring energy  $\phi$ : volume fraction

*d* : "particle" diameter

 $W \longleftrightarrow \sigma$ and



### Birefringence measurement under H field



#### Mise en évidence de la transition de Fredericksz par mesure de biréfringence statique



## Influence de l'épaisseur



#### Influence du dopage en nanoparticules magnétiques : 5CB dopé par des nano-sphères de maghémite

On s'attendrait à une diminution du champ seuil...



### Perspectives for ferronematics

- Replace organics: surfactant: BNE  $\leftrightarrow$  DMOAP... LC: 5CB  $\leftrightarrow$  6CHBT, E7...
- Replace inorganic nanoparticles (maghemite):

Ferro-electric nanoparticles: BaTiO<sub>3</sub>, Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> (d ≈ 200nm)
Y. Reznikov et coll. (Kiev)
Applied Physics Letter 82, 1917 (2003)

Molecular Crystals and Liquid Crystals, 453:227-237 (2006)

- Organometallic complexes:  $[Cu(o-xyTQ)H_2O](NO_3)_2$ ,  $[Cu(DETQ)](ClO_4)_2$ or Metalloporphyrins: ZnTTP, MnTPPCI, FeTPPCI  $\rightarrow$  Hc=2000Oe (5CB 3500Oe at L=19µm) Li, Tao; Jin-Wang, Huang; Liang-Nian, Ji (Guang Zhou) Journal Applied Physics (2007), 101(3) Liquid Crystals 27, 211-214 (2000)

- Our choice:  $\alpha\text{-}\mathsf{FeOOH}$  (goethite) nano-laths  $\rightarrow$ 



Shape anisotropy improves dispersion in LC matrix?





### Propriétés magnétiques de la goethite

d'après B. Lemaire et al. EPJE 13, 291-308 (2004)

Antiferromagnétisme... mais avec l'existence d'un moment magnétique permanent « résiduel » selon le grand axe des bâtonnets





χ" H"

moment longitudinal

Anisotropie de susceptibilité magnétique  $\Delta \chi < 0 \rightarrow l'axe$  de facile aimantation est orthogonal au bâtonnets  $\rightarrow$  énergie magnétique minimale quand les moments induits s'orientent perpendiculairement au champ H

$$\mathsf{E}_{\mathsf{Induite}} = - \frac{V(\chi_{//} - \chi_{\perp}) \ \mathsf{B}^2 \cos^2\theta}{2 \ \mu_0}$$
  
Domine à champs plus élevés

Il existe une valeur du champ B<sub>c</sub> pour laquelle les deux contributions se compensent!

#### Biréfringence des suspensions isotropes de goethite

d'après **B. Lemaire et al**. EPJE 13, 291-308 (2004)

La goethite massive est un cristal biréfringent ( $\Delta n=0,14$ ), les suspensions concentrées le sont également car ce sont des cristaux liquides lyotropes en phase nématique.

Les suspensions faiblement concentrées sont en phase isotrope et pourtant on peut mesurer une biréfringence élevée si on applique un champ (biréfringence magnétique)



# Synthèse de la goethite

#### Précipitation de ferrihydrite



<sup>o</sup> Thèse J. Hernandez (UPMC 1998) : vieillissement 10 jours à 25°C à pH13

 $_{\circ}$  **S. Krehula et al.** (Mat. Lett. 2002) : base hydrophobe TAMOH étude de la durée du vieillissement basique (1j – 21 j) et de l'« hydrolyse forcée » par élévation de T (60° C / 160° C)

D. Thies-Weesie et al. (Chem. Mater. 2007)
Étude de la température, du nombre d'étapes de centrifugation



 Décomposition de Fe(III)-oléate : Taekyung Yu et al. (JACS 2007)



# Variation des courbes de biréfringence avec les tailles de bâtonnets de goethite



N° 5: TAMOH: bâtons plus courts, µ<sub>perm</sub> plus faible, H<sub>c</sub> ≈ 2000Oe

Synthèses **J-B Delsuc, K. Simoes** (TEP L3 UPMC 2007)

#### Nano-précipitation en canal microfluidique





#### Microfluidics enables to separate nucleation...

### Mixing Fe<sup>3+</sup> and OH<sup>-</sup> by flow focusing at room temperature: Qout/Qin=10; Q tot=100µl/min



#### 2 lines ferrihydrite

With 3±2 nm 2.5 Å consistent with both ferrihydrite and goethite

A. Abou-Hassan, O. Sandre, S. Neveu, V. Cabuil, Angew. Ch. 48 1-5 (2009)

### After ageing under laminar flow at 60° C for 25 min

**Goethite nanorods** 



A. Abou-Hassan, O. Sandre, S. Neveu, V. Cabuil, Angew. Ch. 48 1-5 (2009)

#### **HRTEM : goethite**



## After ageing under laminar flow at 60° C for 25 min

After ageing 1 week

A. Abou-Hassan, O. Sandre, S. Neveu, V. Cabuil, Angew. Ch. 48 1-5 (2009)

# Magneto-orientational behavior of a suspension of antiferromagnetic nanoparticles (NAF)

J. Phys.: Condens. Matter 20 (2008) 204120 Yu L Raikher, V. I. Stepanov (Perm, Russia) :



#### Magnétométrie SQUID à température ambiante\*

### Goethites non dopées



\*mesures effectuées à l'INSP (UPMC)

# Analyse pour extraire $\chi_{AF}$ et $\mu$

- Fit linéaire de la partie haut champ  $M/\Phi = \chi_{AF}/\Phi * H$
- Soustraction de la contribution linéaire aux données brutes
- Fit Langevin (1<sup>er</sup> ordre) des données soustraites à bas champ  $M/\Phi=c_1 * L_1(c_2 * H)$  $- c_2 = \mu_0 \mu/k_b T d'où \mu$



# Autre analyse

En regardant les données soustraites de la contribution linéaire sur la pleine échelle, on voit quelque chose qui ressemble à un  $S_1$  avec d'abord une phase d'orientation du moment permanent puis une phase de désorientation.

Le champ correspondant au max peut être comparé aux mesures de birefringence.



# Aimantation rémanente à 250K

Pour le témoin 2'



On refroidit sous champ pour figer l'orientation des bâtonnets puis on regarde la rémanence (de sorte de  $\chi_{AF}H = 0$ )

### Dopage de la goethite par des cations M

U. Schwertmann & R.M. Cornell, Iron Oxides in the Laboratory (1991) B. Sing et al., Clay Minerals 2002  $\rightarrow$  Cr<sup>3+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, Nl<sup>4+</sup>

M. Mohapatra et al., Hydromelallurgy 2002  $\rightarrow$  Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mat. Chem. Phys. 2005

#### Conditions de vieillissement choisies: 24h - Etuve 70° C - pH=11-12

Ech	pH <sub>vieill</sub> .	Ni/Fe	Φν/ν	Z <sub>ave</sub> ,nm	Ech	pH <sub>vieill</sub> .	Co/Fe	Φ ν/ν	Z <sub>ave</sub> ,nm
T T	11.1	0	0.21%	205	1	11.1	0	0.21%	205
1Ni	11	0.6%	0.19%	198	1Co	12	1.0%	0.25%	284
5Ni	11.9	2.4%	0.17%	142	5Co	12.2	2.6%	0.15%	169
10Ni	12	2.8%	0.10%	168	10Co	12.2	9.6%	0.02%	238



### Dopage de la goethite par Ni<sup>2+</sup> – Taille des bâtonnets



Le dopage au Ni<sup>2+</sup> fait chuter la longueur moyenne des bâtonnets





#### Magnétométrie SQUID à température ambiante\*

### Goethites dopées Ni<sup>2+</sup>



\*mesures effectuées à l'INSP (UPMC)

### Biréfringence des goethites dopées Nickel

En théorie le fit des courbes expérimentales par le modèle de B. Lemaire doit permettre de trouver les paramètres magnétiques et géométriques caractérisant les bâtonnets : le moment permanent  $\mu$ , l'anisotropie de susceptibilité magnétique  $\Delta \chi$  et les 3 dimensions L, l et e, qui jouent à la fois sur le volume et sur la biréfringence spécifique  $\Delta n_{spe}$ ...

En pratique, les tailles sont polydisperse et n'ont pas été mesurées suffisamment précisément.. On arrive néanmoins à ajuster le champ d'inversion avec des paramètres raisonnables...



- Le dopage au Nickel décale le maximum de biréfringence vers les plus hauts champs
- Evolution non monotone en fonction du taux de dopage? Non car 10Ni1est dopé à 2.8% seulement!

Compétition entre aimantations permanente et induite : les deux paramètres jouent sur le champ d'inversion

### Dopage de la goethite par Co<sup>2+</sup> – Taille des bâtonnets



Diamètre hydrodynamique = 284 nm Longueur moyenne en TEM = 715 nm



L'effet du dopage Co est non monotone :



Propriétés magnétiques intéressantes (échantillon 1Co1)



#### Magnétométrie SQUID à température ambiante\*

#### Goethites dopées Co<sup>2+</sup>



\*mesures effectuées à l'INSP (UPMC)

### Biréfringence des goethites dopées Cobalt



### Magnétométrie SQUID\* à l'état gelé

L'échantillon (suspension concentrée par sédimentation) est gelé sous différents champs (H<sub>gel</sub>): pour chaque valeur de H<sub>gel</sub>, on applique un cycle et on mesure l'aimantation rémanente.



\*mesures effectuées à l'INSP (UPMC)

### Anisotropic small-angle neutron scattering PAXY (LLB CEA-Saclay)



# Synthèse des résultats



### Retour à la transition de Fredericksz: 5CB dopé par des bâtonnets de goethite



### Interprétation de l'effet du dopage en particules magnétique



Augmentation du champ seuil de la transition de Fredericksz avec le dopage

Phénomène de démixtion : le ferrofluide se concentre dans des gouttelettes aux formes diverses, en général concentrées au niveau des défauts



Ancrage homéotrope du 5CB sur la gouttelette : s'oppose à l'orientation des bâtonnets suivant le champ

Gouttelette de ferrofluide déformée sous champ

Augmentation du champ seuil de la transition de Fredericksz avec le dopage goethite – Effets attendus d'une meilleure dispersion

 Dans le cas d'une mauvaise dispersion l'explication est la même que pour le dopage ferrofluide: il y a ancrage homéotrope du 5CB à la surface de gouttelettes ou d'agrégats concentrés en goethite

• Si les bâtonnets sont bien dispersés, deux cas de figure peuvent se présenter (B> B<sub>F</sub>):



 $\mathsf{B}_{\!_{\mathsf{F}}}$  = Champ seuil de la transition de Fredericksz



**B**<sub>goethite</sub> = Champ d'inversion de la biréfringence

#### Nano-bâtonnets de taille + proche de celle des mésogènes



#### Akaganéite Fe<sub>8</sub>O<sub>8</sub>OH<sub>8</sub>CI<sub>1.35</sub>



Biréfringence de E7 dopé avec l'akaganéite (e=500µm)

Purement anti-ferromagnétique d'après magnétométrie SQUID

GUEDJ Jérémie GONZALEZ DIAZ Michaël Stagiaires L3PC 2008/2009

#### Perspectives en vue de l'obtention d'un vrai « ferronématique »

#### Chimie et synthèse : améliorer la dispersion

- Essayer d'autres tensioactifs pour le coating de la goethite et l'ancrage du 5CB
- Optimiser les conditions opératoires pour obtenir des bâtonnets de plus petite taille

Biréfringence et magnétométrie : valider le modèle du fit de la biréfringence

Etudier la dynamique de retournement de la goethite par biréfringence dynamique

• Unifier les paramètres de fit des courbes de magnétométrie ( $\mu$  et  $\chi_A$ ), de biréfringence ( $\Delta n_{spe}$ ,  $V_p$ ,  $\mu$  et  $\chi_A$ ), et de diffusion de rayonnement isotrope ( $V_p = L^*I^*e$ ) et anisotrope ( $S_2$ )

#### **Cristal liquide**

- Contrôler les ancrages  $\rightarrow$  Collaboration E. Lacaze et H. Ayeb (INSP)
  - » Sur les lames de verre et sur les nanoparticules
- Planaire (polymère) et Homéotrope (DMOAP)  $H_2C$   $OCH_2(CH_2)_4CH_2O$  CN

### Mieux contrôler les ancrages...



Interactions of micro-rods in a thin layer of a nematic liquid crystal U. Tkalec, M. Škarabotab, I. Muševic *Soft Matter* **4**, 2402–2409 (2008)

"the general properties of the interactions of cylindrical particles could be determined on relatively large, µm-sized particles, and then their properties could be extrapolated down to the nanoscale"

Co-linear / Side-by-side attraction potential
Dipolar (hedgehog defect) / Quadrupolar (Saturn ring)





