

Identification of long-range solid-like correlations in liquids and role of the fluid-substrate interactions

Abstract

Liquids differ from solids by a delayed response to a shear mechanical solicitation; i.e. they have no shear elasticity and exhibit a flow behaviour at low frequency (<1 Hz). This postulate might be not verified at the sub-millimeter scale. By optimizing the measurement, in particular by improving the liquid/substrate interactions (wetting), a low frequency shear elasticity has been found in liquids including molten polymers, glass-formers, H-bond polar, ionic or van der Waals liquids. This result implies that molecules in the liquid state may not be dynamically free but weakly elastically correlated.

Using the birefringent properties of the pretransitional fluctuations coexisting in the isotropic phase of liquid crystals, we show that it is possible to visualize these "hidden" shear-elastic correlations. We detect a synchronized birefringent optical response in the isotropic phase that is observable at frequencies as low as 0.01 Hz and at temperatures far away from any phase transition. The low-frequency birefringence exhibits a strain dependence similar to the low frequency elasticity: An optical signal that is in-phase with the strain at low strain amplitudes and in-phase with the strain-rate at larger strain amplitudes. The birefringent response is strong, defect-free, reversible and points out a collective response. This long-range ordering rules out the condition of an isotropic liquid and its synchronized response supports the existence of long-range elastic (solid-like) correlations. In the light of this, the strain dependence of the harmonic birefringent signal and the shear elasticity may correspond to an entropy-driven transition.

Key Words

Liquid state, shear elasticity, low frequency birefringence, isotropic phase of liquid crystals, interaction liquid-substrate, X-ray/neutron scattering

Identification des corrélations solides à longue portée dans les liquides et le rôle de l'interaction fluide-substrat

Résumé

Les liquides diffèrent des solides par une réponse retardée à la sollicitation en cisaillement; c'est-à-dire une absence d'élasticité de cisaillement et un comportement d'écoulement à basses fréquences (<1 Hz). Ce postulat pourrait ne pas être vrai à toutes échelles. A l'échelle submillimétrique, les mesures viscoélastiques (VE) réalisées en améliorant l'interaction entre le liquide et le substrat, montrent qu'une élasticité basses-fréquences existe dans des liquides aussi variés que les polymères, les surfondus, les liquides à liaison H, ioniques ou van der Waals. Ce résultat implique que les molécules à l'état liquide ne seraient pas dynamiquement libres, mais élastiquement corrélées.

En utilisant les propriétés biréfringentes des fluctuations prétransitionnelles qui coexistent dans la phase isotrope des cristaux liquides, nous montrons qu'il est possible de visualiser ces corrélations « cachées ». Dans des conditions similaires aux mesures VE, une biréfringence optique synchrone à la déformation est observée dans la phase isotrope à des fréquences aussi basses que 0.01 Hz et des températures éloignées de toute transition. Le comportement de la biréfringence basses-fréquences a des similitudes avec l'élasticité; elle est en phase avec la déformation à faibles amplitudes de déformation, puis en phase avec le taux de déformation à plus grandes amplitudes. La biréfringence basses-fréquences est forte, sans défaut et réversible. Elle indique un ordre à longue portée. La synchronisation de la réponse à la sollicitation en fréquence et l'état ordonné qu'elle produit ne sont pas compatibles avec un état liquide isotrope mais montrent qu'il s'agit d'un état élastique soumis à déformation (entropie élastique).

Mots clés

Etat liquide, élasticité de cisaillement, biréfringence basses-fréquences, phase isotrope des cristaux liquides, interaction liquide-substrat, diffraction des rayons X et diffusion des neutrons