



HAL
open science

Structures de couches smectiques, approche par l'étude RMN d'un mélange binaire

F. Barbarin, J.P. Chausse, C. Fabre, J.P. Germain, B. Deloche, J. Charvolin

► **To cite this version:**

F. Barbarin, J.P. Chausse, C. Fabre, J.P. Germain, B. Deloche, et al.. Structures de couches smectiques, approche par l'étude RMN d'un mélange binaire. *Journal de Physique*, 1983, 44 (1), pp.45-50. 10.1051/jphys:0198300440104500 . jpa-00209572

HAL Id: jpa-00209572

<https://hal.science/jpa-00209572>

Submitted on 4 Feb 2008

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

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

Classification
Physics Abstracts
61.30E

Structures de couches smectiques, approche par l'étude RMN d'un mélange binaire

F. Barbarin, J. P. Chausse, C. Fabre, J. P. Germain

Laboratoire d'Electronique et Résonance Magnétique(*), Université de Clermont II,
24, avenue des Landais, B.P. 45, 63170 Aubière, France

B. Deloche et J. Charvolin

Laboratoire de Physique des Solides(**), Université de Paris-Sud, 91405 Orsay Cedex, France

(Reçu le 7 juillet 1982, accepté le 10 septembre 1982)

Résumé. — Nous essayons de déterminer les rôles respectifs des cœurs aromatiques et des chaînes aliphatiques des molécules mésogènes dans le polymorphisme smectique. Nous proposons d'aborder cette question en créant des défauts de densité dans les sous-couches aliphatiques des couches smectiques ; ceci est obtenu en introduisant progressivement des molécules à chaînes courtes dans les phases de molécules à chaînes longues. L'étude macroscopique (diagramme de phase) montre que la phase S_B supporte mieux l'introduction des défauts que la phase S_A . L'étude microscopique (résonance magnétique du deutérium) montre que la séparation des sous-couches aromatiques et aliphatiques, peu nette en phase S_A , est fortement prononcée en phase S_B ; elle montre aussi que les défauts sont absorbés en phase S_B par la flexibilité des chaînes. Ceci illustre la prédominance des interactions entre cœurs et le faible rôle des interactions interchaînes en phase S_B .

Abstract. — The role of aromatic cores and aliphatic chains in the nature of liquid crystal polymorphism is studied using Deuterium Magnetic Resonance (D.M.R.) technique. The corresponding analysis is performed by a perturbation of the aliphatic part. Defects are introduced in the mesophase as follows : a liquid crystal having short chains is added to a liquid crystal having long aliphatic chains. Results obtained from macroscopic measurements (phase diagram) are compared with those obtained at a microscopic scale (D.M.R. experiments). They indicate that the separation between aromatic and aliphatic sublayers is not well defined in the S_A phase while it is in the S_B phase. In such a mixture the interactions between cores play an important role for the stability of the phase while interchain interactions do not. The S_B phase is much more insensitive to defects than the S_A phase ; in the S_B phase they are annihilated by chain flexibility.

1. **Introduction.** — Les molécules mésogènes sont, en général, composées de deux parties chimiques : le cœur aromatique et les chaînes aliphatiques latérales. Ces deux parties ont des affinités chimiques et des dynamiques conformationnelles différentes : le cœur aromatique est relativement rigide tandis que les chaînes sont flexibles. Cette dualité devrait jouer un rôle important, en particulier sur la nature du polymorphisme smectique pour lequel les molécules sont distribuées en couches avec des degrés d'ordres divers, puisque les évolutions différentes des états conformationnels de ces deux parties affectent portée et aniso-

tropie des potentiels intermoléculaires [1-5]. Si l'on dispose actuellement d'informations concernant les états de ces deux parties moléculaires dans différentes mésophases [2, 6, 7] on possède peu de données précises sur leurs rôles respectifs dans la stabilité d'une phase. Cette question peut être abordée en analysant l'influence de modifications de ces parties sur les structures des phases. Ici nous proposons une approche suivant laquelle nous avons choisi de perturber la partie aliphatique en introduisant dans un milieu de molécules à chaînes longues des molécules à chaînes courtes ; ceci revient à introduire des défauts de densité associés aux extrémités des molécules courtes.

Deux informations peuvent être extraites de l'étude de tels mélanges : au niveau macroscopique le dia-

(*) Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. n° 90.

(**) Laboratoire Associé au C.N.R.S.

gramme des phases nous renseigne sur la stabilité d'une structure en présence de tels « défauts » de densité; au niveau microscopique des mesures par Résonance Magnétique Nucléaire de molécules deutérées (R.M.D.) nous renseignent sur la manière dont les molécules possédant des chaînes longues s'adaptent pour maintenir une structure donnée en dépit des défauts introduits par les molécules courtes.

Nous présentons dans cet article les premiers résultats de cette approche de la thermodynamique des phases liquides cristallines de molécules mésogènes. Dans le cas du système butyloxybenzylidène-octyl-aniline (40.8) où l'on introduit progressivement des molécules à chaînes plus courtes de butyloxybenzylidène-éthyl-aniline (40.2).

2. Méthodes expérimentales. — 2.1 MOLÉCULES MÉSOGÈNES (Fig. 1a). — Nos expériences sont réalisées sur des mélanges de deux cristaux liquides dérivés des bases de Schiff présentant tous les deux des phases nématiques et smectiques :

— le p-butyloxybenzylidène p-d₁₇ octyl 2-6 d₂ aniline : (40.8)_D,

— le p-butyloxybenzylidène p-éthyl aniline : (40.2).

La deutération partielle, nécessaire pour l'étude par R.M.D. du (40.8)_D, a été obtenue par échange catalytique avec D₂O suivant des méthodes décrites précédemment [6].

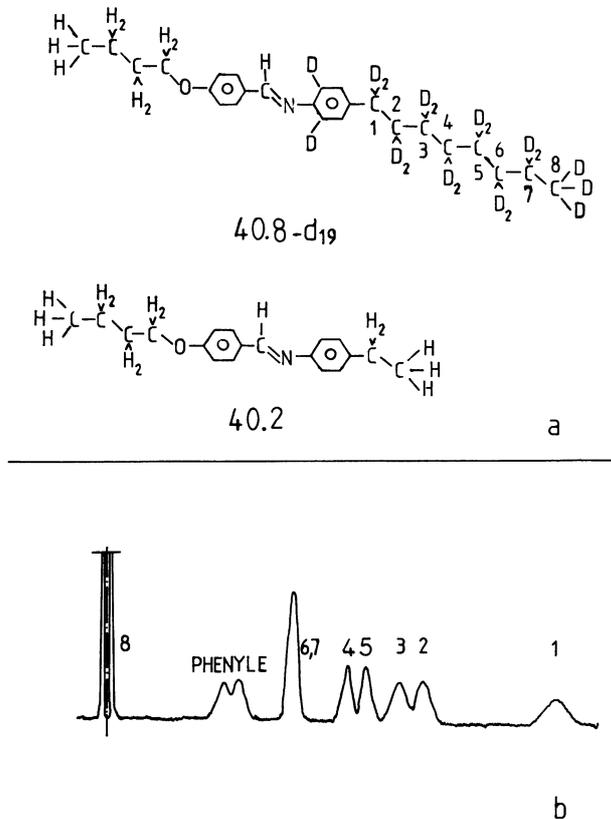


Fig. 1. — a) Cristaux liquides étudiés. b) Spectre de R.M.D. du 40.8 en phase nématique à $T = 75$ °C.

[a] Liquid crystals. b) D.M.R. spectra of 40.8; nematic phase $T = 75$ °C.]

2.2 DIAGRAMME DES PHASES. — Le diagramme isobare des phases relevé par la méthode de contact [8, 9] est donné figure 2.

2.3 RÉSONANCE MAGNÉTIQUE DU DEUTÉRIUM (R.M.D.) [7, 10-15]. — Dans une mésophase uniaxiale de directeur parallèle au champ magnétique le spectre d'un deutéron dans une liaison C—D_i est un doublet d'écart quadrupolaire :

$$\Delta \nu_i = \frac{3}{2} q^i S_{CD}^i,$$

où q^i est la constante quadrupolaire statique associée au site i .

Le tenseur d'interaction quadrupolaire est supposé être à symétrie cylindrique et S^i est le paramètre d'ordre caractérisant la i -ième liaison C—D. S_{CD}^i s'explicite différemment suivant que l'on suppose soit que l'ordre moléculaire est décrit par une seule matrice relative à une conformation moyenne, soit que l'on associe à chaque conformation une matrice d'ordre. Une théorie permettant d'expliciter les écarts quadrupolaires quel que soit le rapport entre le temps de réorientation moléculaire et le temps caractéristique des mouvements intramoléculaires est décrite par Boden *et al.* [7]. Compte tenu du nombre des paramètres accessibles expérimentalement par la seule R.M.D., il est difficile d'analyser les résultats expérimentaux par cette théorie dans laquelle les paramètres d'ordre associés à chacune des conformations ainsi que les probabilités correspondantes sont des incon-

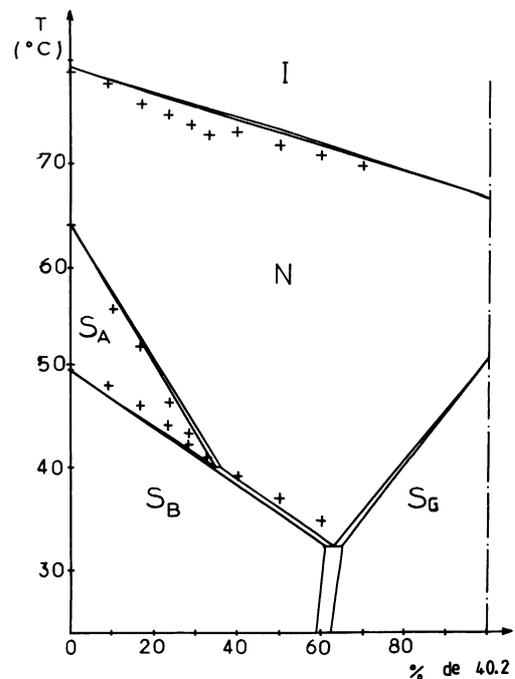


Fig. 2. — Diagramme isobare des phases du mélange 40.8-40.2. + : températures de transitions déterminées par R.M.D.

[Isobaric phase diagram of the mixture 40.8-40.2. + : transition temperatures measured by D.M.R.]

nues. Dans le cas où les mouvements intramoléculaires sont rapides vis-à-vis de ceux de la réorientation moléculaire globale, l'ordre moléculaire est décrit par une seule matrice et :

$$S_{CD}^i = \frac{1}{2} S_{zz} \langle 3 \cos^2 \theta_{cz}^i - 1 \rangle$$

S_{zz} est le paramètre d'ordre de l'axe moléculaire tandis que θ_{cz}^i est l'angle de la liaison CD^i par rapport à l'axe z . Cette analyse moins rigoureuse représente cependant une approximation raisonnable pour l'interprétation qualitative des résultats de R.M.D.

3. Résultats expérimentaux. Discussion. — 3.1 DIAGRAMME DES PHASES. — Le diagramme des phases (Fig. 2) montre que le mélange 40.2-40.8 possède toujours une phase smectique ordonnée : une phase S_B jusqu'à une concentration de 60 % en 40.2 puis une phase S_G . Il possède une phase S_A qui disparaît à 30 % en 40.2. Ceci suggère que la phase S_B supporte mieux l'introduction des défauts dans la structure que la phase S_A ; seule la température de transition $N-S_B$ ou S_A-S_B est abaissée par rapport à celle du 40.8 pur. Cependant dans chacun des cas la structure est néanmoins perturbée par l'introduction du défaut [16].

3.2 ANALYSE DES RÉSULTATS DE LA R.M.D. — Dans les divers mélanges les couplages quadrupolaires effectifs sont observés à 13 MHz. Les raies sont relativement étroites, de 0,5 kHz à 2 kHz, ce qui confirme que l'on est dans les conditions du mouvement rapide pour la R.M.D. L'assignation des doublets aux divers sites aliphatiques est faite par analogie avec celle proposée dans les travaux de Boden *et al.* [7, 17] (Fig. 1b).

La mesure des écarts quadrupolaires montre que S_{CD}^i reste faible puisque les Δv_i sont petits vis-à-vis de la constante quadrupolaire statique ($q^i \neq 168$ kHz) [18, 19].

Sur les figures 3 sont représentées les variations des Δv_i liés aux divers sites en fonction de la concentration en 40.2. Des comportements différents sont observés pour les variations des Δv_i en fonction de la concentration suivant la nature des phases. En phase S_A comme en phase nématique (Figs. 3a et 3b) nous avons analysé pour différentes valeurs de T/T_{NI} les courbes donnant la variation des écarts quadrupolaires en fonction de la concentration. Dans tous les cas (deutérons aliphatiques et aromatiques) on observe une décroissance monotone des Δv_i lorsque la concentration en 40.2 augmente.

En phase S_B où, pour un site donné, les écarts quadrupolaires ne varient pratiquement pas avec la température, les Δv_i associés aux deutérons du cycle phényle ne dépendent pas de la concentration en 40.2. En revanche une forte décroissance est observée pour ceux associés aux diverses paires de sites de la chaîne ; cette décroissance est plus importante pour les paires de sites 4-5 et 6-7 que pour la paire 2-3 (Fig. 3c).

Nous allons analyser cette différence de comporte-

ment (cœur et chaînes affectés en phases N et S_A ; chaînes seules affectées en phase S_B) en tenant compte des particularités des structures microscopiques caractéristiques de chacune de ces phases.

En phase nématique où il n'y a pas d'ordre de distribution des centres de gravité des molécules le milieu reste homogène lorsque la concentration en 40.2 varie ; ceci explique la perturbation simultanée des cœurs aromatiques et des chaînes aliphatiques. La faible décroissance de tous les Δv_i s'explique par une légère modification, pour une même température réduite, du potentiel orientationnel lorsque l'on passe du 40.8 pur au 40.2 pur. (Ces résultats sont confirmés par des mesures de paramètres d'ordre effectuées par R.P.E. sur ce mélange [20].)

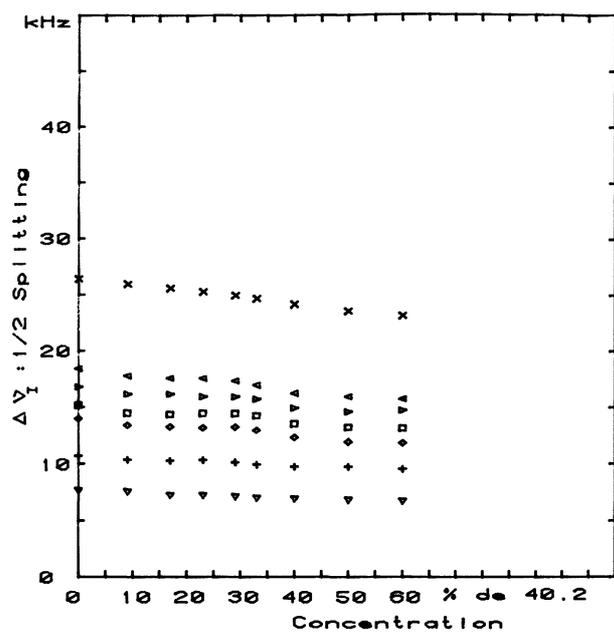
Une estimation de la variation de la dynamique conformationnelle de la chaîne, indépendamment des fluctuations orientationnelles, est fournie par l'analyse des rapports $\Delta v_i/\Delta v_1$. En fonction de la concentration en 40.2 ces rapports restent sensiblement constants, tout du moins pour les 7 premiers maillons de la chaîne (Fig. 4a). Ces résultats montrent que dans cette phase on n'a pas de variation notable de la dynamique conformationnelle de la chaîne.

En phase S_B les écarts quadrupolaires associés aux cœurs aromatiques restent constants ; la dynamique de ces derniers reste donc inchangée lorsque la concentration en 40.2 varie. En revanche l'évolution (Fig. 4c) des rapports $\Delta v_i/\Delta v_1$ pour les chaînes aliphatiques montre que leur dynamique moléculaire est largement perturbée par l'introduction de molécules à chaînes courtes.

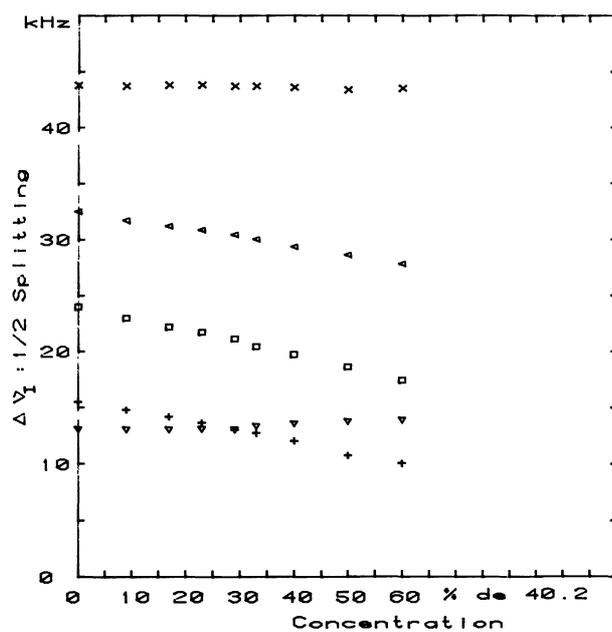
On peut donc admettre qu'en phase S_B l'environnement microscopique des cœurs est insensible aux perturbations apportées dans le milieu aliphatique. Les cœurs forment une sous-couche aromatique bien définie, ceci est en accord avec l'importance des interactions latérales entre cœurs caractéristiques de ce type de phases qui se manifeste par l'existence d'un ordre hexagonal dans le plan des couches.

Dans cette phase, où les sous-couches aromatiques et aliphatiques sont bien définies, la perturbation conformationnelle des chaînes s'explique par la variation de l'aire latérale qui leur est accessible : 24 \AA^2 dans le 40.8 alors qu'elle est statistiquement doublée pour une concentration de 50 % en 40.2 [21].

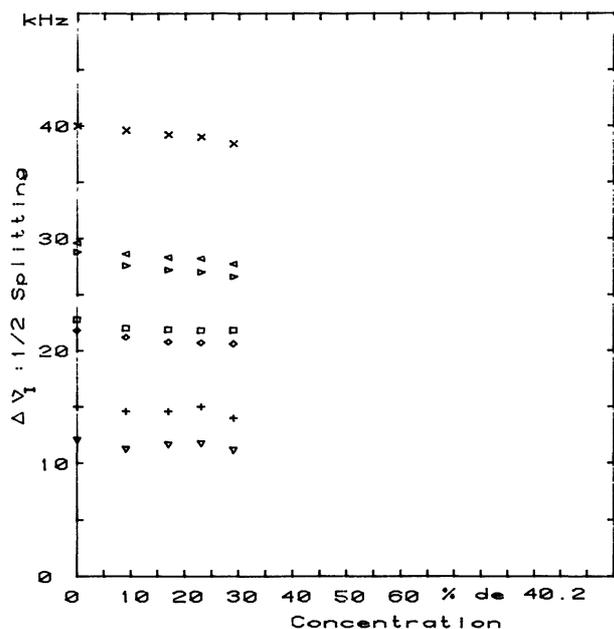
En phase S_A le comportement microscopique est semblable à celui observé pour la phase nématique. Ceci montre que dans cette phase la distribution des centres de gravité moléculaires, suivant le directeur, est beaucoup plus large qu'en phase S_B . Cette propriété n'est pas particulière aux mélanges : les études de diffraction X [2] montrent par exemple que la décroissance de l'intensité des réflexions de Bragg associées à la distribution périodique des centres de gravité moléculaires est sensiblement plus lente en phase S_B qu'en phase S_A révélant une fonction de distribution plus piquée en S_B qu'en S_A . Cependant cette propriété due à l'existence d'interactions latérales entre cœurs



a)



c)



b)

Fig. 3. — Variations en fonction de la concentration en 40.2 des $\Delta\nu_i/2$ pour les divers sites de la molécule.

a) Phase nématique : $T/T_{NI} = 0,995$.

× : site 1; < : site 2; > : site 3; ◇ : site 4; □ : site 5; + : sites 6 et 7; ∇ : sites phényles.

b) Phase smectique A : $T/T_{NI} = 0,92$.

La légende est identique à celle de la figure 3a.

c) Phase smectique B : $T = T_{SB} - 5^\circ\text{C}$.

× : site 1; < : sites 2 et 3; □ : sites 4 et 5; + : sites 6 et 7; ∇ : sites phényles.

[$\Delta\nu_i/2$ for various sites in the molecule versus the concentration of 40.2.

a) Nematic phase : $T/T_{NI} = 0.995$.

× : site 1; < : site 2; > : site 3; ◇ : site 4; □ : site 5, + : sites 6 and 7; ∇ : phenyl sites.

b) Smectic A phase : $T/T_{NI} = 0.92$.

Same legend as in 3a.

c) Smectic B phase : $T = T_{SB} - 5^\circ\text{C}$.

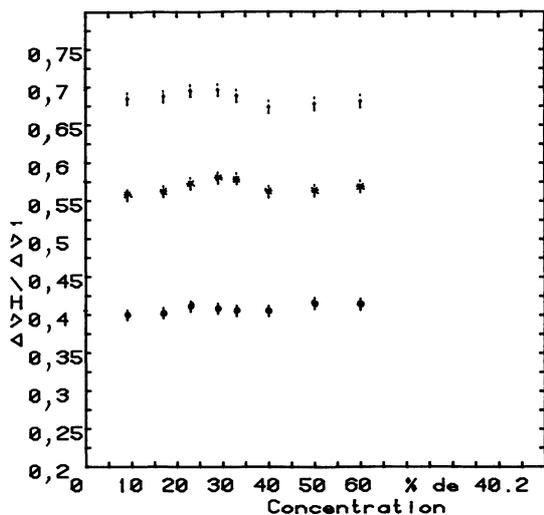
× : site 1; < : sites 2 and 3; □ : sites 4 and 5; + : sites 6 and 7; ∇ : phenyl sites.]

moins importantes en phase S_A qu'en phase S_B est sans doute amplifiée dans le cas du mélange considéré. En effet les molécules de 40.2, plus courtes, ont la possibilité de diffuser dans les couches de la matrice où elles sont introduites.

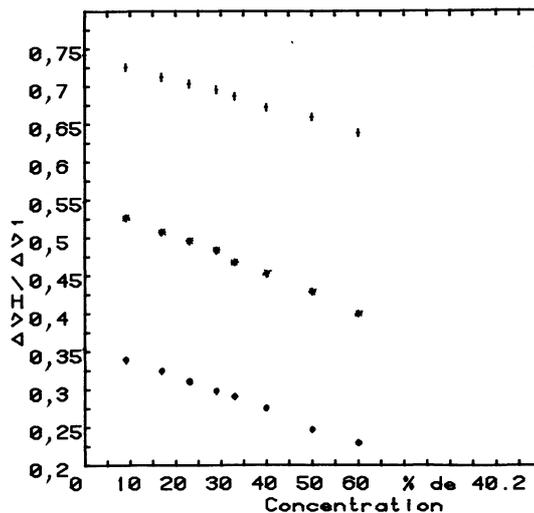
4. Conclusion. — La discussion précédente montre que la perturbation par défauts de densité permet d'obtenir des informations qualitatives sur la distribution des molécules dans les couches smectiques et sur les interactions dominantes dans ces phases. Nous

remarquons que la séparation entre sous-couches aliphatiques et aromatiques peu nette en phase S_A est fortement prononcée en phase S_B .

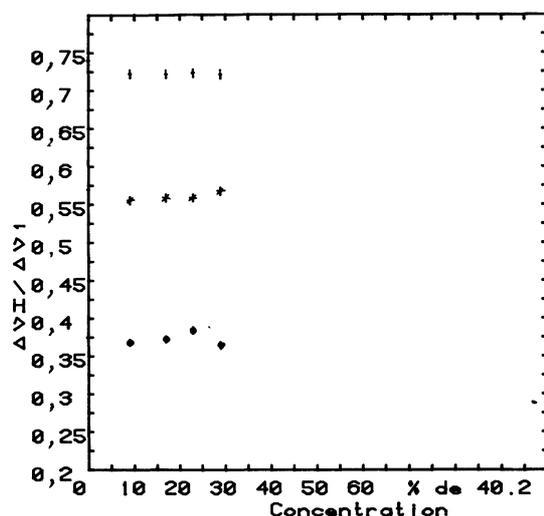
L'absence de variation de l'ordre des cœurs en phase S_B , qui ne sont pas affectés par les défauts de densité alors que les chaînes le sont, révèle la prédominance des interactions entre cœurs dans la détermination de la structure de la phase et le faible rôle joué par les interactions entre chaînes. A l'échelle macroscopique l'étude du diagramme des phases montre que la phase S_A « supporte plus mal » l'introduction de défauts dans les chaînes que la phase S_B plus ordonnée.



a)



c)



b)

Fig. 4. — Variation en fonction de la concentration en 40.2 des rapports $\Delta v_i/\Delta v_1$.

a) Phase nématique : $T/T_{NI} = 0,995$.

† : $\Delta v_2/\Delta v_1$; ‡ : $\Delta v_5/\Delta v_1$; ◆ : $\Delta v_6/\Delta v_1$ (les amplitudes verticales représentent les marges d'erreur).

b) Phase smectique A : $T/T_{NI} = 0,92$.

La légende est identique à celle de la figure 4a.

c) Phase smectique B : $T = T_{SB} - 5^\circ\text{C}$.

La légende est identique à celle de la figure 4a.

[$\Delta v_i/\Delta v_1$ versus the concentration in 40.2.]

a) Nematic phase : $T/T_{NI} = 0.995$.

† : $\Delta v_2/\Delta v_1$; ‡ : $\Delta v_5/\Delta v_1$; ◆ : $\Delta v_6/\Delta v_1$.

b) Smectic A phase : $T/T_{NI} = 0.92$.

Same legend as for 4a.

c) Smectic B phase : $T = T_{SB} - 5^\circ\text{C}$.

Same legend as for 4a.]

Ceci s'explique par l'existence en phase S_A d'une large distribution des centres de gravité dans la couche smectique contrariant l'établissement d'interactions fortes entre cœurs qui pourraient stabiliser la phase. En revanche en phase S_B l'agitation thermique diminuant, les cœurs se localisent dans une sous-couche bien définie et la structure supporte alors les défauts

de densité qui sont absorbés par la flexibilité des chaînes.

Remerciements. — Les auteurs expriment toute leur gratitude au Professeur J. Billard pour la réalisation du diagramme des phases et les nombreuses discussions qu'ils ont eues avec lui.

Bibliographie

- [1] DE GENNES, P. G., *The Physics of Liquid Crystals* (Clarendon Press) 1974.
- [2] DOUCET, J., Thèse, Université de Paris-Sud (1978).
- [3] LEADBETTER, A. J., NORRIS, E. K., *Mol. Phys.* **38** 3 (1979) 669.
- [4] MC MILLAN, W. L., *Phys. Rev. A* **4** (1971) 1238.
- [5] BARBARIN, F., BOULET, E., CHAUSSE, J. P., FABRE, C., GERMAIN, J. P., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **69** (1981) 245.
- [6] DELOCHE, B., Thèse, Université de Paris-Sud (1978).
- [7] BODEN, N., CLARK, L. D., BUSHBY, R. J., EMSLEY, J. W., LUCKHURST, G. R., STOCKLEY, C. P., *Mol. Phys.* **42** 3 (1981) 565.
- [8] Ce diagramme des phases a été réalisé par BILLARD, J. (Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Collège de France).
- [9] KOFFLER, L. A., *Thermo. Mikro. Methoden* (Weinheim, Verlag, Chemie) 1954.

- [10] BOS, P. J., PIRS, J., UKLEJA, P., DOANE, J. W., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **40** (1977) 59.
- [11] EMSLEY, J. W., LUCKHURST, G. R., STOCKLEY, C. P., *Mol. Phys.* **38** 5 (1979) 1687.
- [12] VOLINO, F., DIANOUX, A. J., *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **49** (1979) 153.
- [13] SAMULSKI, E. T., *Ferroelectrics* **30** (1980) 83.
- [14] DELOCHE, B., CHARVOLIN, J., *J. Physique Lett.* **41** (1980) L-39.
- [15] DELOCHE, B., CHARVOLIN, J., *J. Physique* **37** (1976) 1497.
- [16] La divergence de comportement du polymorphisme entre le mélange (67 % de 40.8 et 33 % de 40.2) et le 40.6 peut traduire la perturbation introduite sur la structure, par le défaut de densité. Le 40.6 présente en effet une longueur de chaîne identique à la longueur moyenne du mélange précédent et possède une phase S_A relativement importante, alors que le mélange n'en a pas. Les chaînes ne se comportent donc pas comme des chaînes de mélanges idéaux comme c'est le cas dans les alcanes.
- [17] BODEN, N., BUSHBY, R. J., CLARK, L. D., *Mol. Phys.* **38**, 5 (1979) 1683.
- [18] BURNETT, L. J., MULLER, B. H., *J. Chem. Phys.* **55** (1971) 5829.
- [19] Description des spectres (Fig. 1b) : en phase nématique les doublets correspondant aux divers sites sont résolus, sauf pour les sites 6 et 7. Les caractéristiques principales des spectres demeurent inchangées à la transition $N-S_A$. Au passage en phase S_B les doublets liés aux sites 2-3 d'une part et 4-5 d'autre part se regroupent par paires.
- [20] BARBARIN, F., CHAUSSE, J. P., GERMAIN, J. P., Résultats non publiés.
- [21] GUILLON, D., SEURIN, P., SKOULIOS, A., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **51** (1979) 149.
-