Classification
Physics Abstracts

7.130 — 7.840 — 9.200

FILMS MINCES SMECTIQUES SYMÉTRIQUES ET ASYMÉTRIQUES

J. E. PROUST et E. PEREZ

Physicochimie des surfaces et des membranes, UER Biomédicale.

45, rue des Saints-Pères, 75270 Paris Cedex 06, France

(Reçu le 6 décembre 1976, révisé le 28 décembre 1976, accepté le 4 janvier 1977)

Résumé. — L'observation optique d'un film libre d'octylcyanobiphényle (8CB) permet de déterminer l'épaisseur de la couche smectique. Pour un film asymétrique du même cristal liquide déposé sur l'eau, on peut observer une transition de la structure qui, pour une épaisseur $h < h_c \simeq 1 \mu\text{m}$, devient homéotrope alors qu'à plus grande épaisseur, la différence d'orientation aux deux interfaces impose une structure en polygones. En phase nématique, le 8CB se comporte de façon comparable à son homologue 5CB, on retrouve en particulier l'existence d'une phase quasi-smectique quand le film libre est très mince.

Abstract. — The optical observation of a free octylcyanobiphenyl film allows the determination of the smectic layer thickness. The asymmetrical film made of the same liquid crystal deposited on water shows a structural transition : when the film thickness is less than $h_c \simeq 1 \mu\text{m}$, the film structure is homeotropic, whereas above h_c , the difference between the two interfacial orientations leads to a polygonal structure. In the nematic phase, 8CB has the same properties as those of one of the same homologous series 5CB ; chiefly, we find the existence of the same quasi-smectic phase again when the free film is very thin.

1. Introduction. — Nous avons étudié un cristal liquide qui présente une phase smectique à basse température : l'octylcyanobiphényle (8CB)

solide $\xrightleftharpoons{21^\circ}$ smectique $\xrightleftharpoons{32^\circ}$ nématique $\xrightleftharpoons{39^\circ}$ isotrope

Cette étude fait suite à d'autres travaux effectués sur l'homologue 5CB qui ne présente qu'une phase nématique [1, 2]. Elle concerne :

- 1) Le film libre entre deux interfaces CL-air.
- 2) Le film asymétrique formé entre les interfaces CL-air et CL-eau.

Dans le premier cas, on détermine optiquement l'épaisseur d'une couche smectique ; le résultat concorde avec celui obtenu par l'étude des rayons X [3].

Dans le deuxième cas, on trouve une transition de structure pour une épaisseur $h_c \simeq 1 \mu\text{m}$. Ce phénomène est analogue à celui que nous avons observé pour le 5CB [1, 2] et s'explique de la même façon par la compétition entre les forces superficielles et les contraintes élastiques imposées par deux ancrages différents aux deux surfaces.

2. Films libres. — On forme le film libre dans une cellule (Fig. 1) de diamètre 1 à 3 mm. Un piston à

mercure permet de pomper, dans la cellule, la goutte biconcave et de former en son centre un film mince. L'épaisseur d'un tel film est contrôlée, à l'équilibre, par l'égalité entre la pression de disjonction η et

FIG. 1. — Cellule pour l'étude des films symétriques ou asymétriques de cristal liquide. r , rayon du film ; R , rayon de la cellule cylindrique ; ϕ , angle de contact du ménisque avec la cellule ; θ , angle de contact du film avec le ménisque ; P_c , pression capillaire.

la pression capillaire dans le ménisque P_c [4]. Dans la cellule, la pression capillaire est :

$$P_c = \frac{2\gamma(R \cos \varphi - r \sin \theta)}{R^2 - r^2} = \eta$$

où R et r sont respectivement les rayons de la cellule et du film ; θ et φ sont les angles de raccordement du ménisque avec la cellule (Fig. 1).

La pression de disjonction η , qui doit être positive pour que le film atteigne un état d'équilibre, peut avoir son origine dans les forces de dispersion, les forces électrostatiques ou avoir une autre origine structurale [4] par exemple élastique dans le cas des cristaux liquides [5].

Observation du film. — La formation et l'amincissement du film sont observés au microscope ; en transmission et entre polariseurs quand l'épaisseur est suffisante ($h > 0,5 \mu\text{m}$) par réflexion dès que l'épaisseur est suffisamment petite ($h < 2 \mu\text{m}$).

L'épaisseur est déterminée par une méthode interférométrique classique. Dans les deux cas, on observe, en lumière blanche les couleurs caractéristiques de l'échelle de Newton à centre noir.

La différence de marche observée par transmission et entre polariseurs croisés est $\delta = h \Delta n$ si h est l'épaisseur de l'échantillon et Δn l'anisotropie optique efficace qui tient compte de l'orientation moyenne du directeur.

La différence de marche observée par réflexion est $\delta' = 2h\bar{n}$ les couleurs sont caractéristiques pour δ (respectivement δ') plus petit que $1,5 \mu\text{m}$.

Introduite en phase isotrope ou nématique, la goutte de 8CB peut être pompée soit en phase nématique, soit en phase smectique. Dans les deux cas, le film obtenu est immédiatement homéotrope. La photo de la figure 2 représente un tel film observé entre polariseurs. On remarque dans le ménisque la structure *en perles* caractéristique des gouttes à gradins de Grandjean [6] quand la variation d'épaisseur dans le profil de la goutte est suffisamment forte.

FIG. 2. — Film libre de 8CB observé entre polariseurs croisés. Au centre, le film est plan parallèle et homéotrope, dans le ménisque, on observe les gradins *décorés* en perles.

Contrairement au film nématique qui s'amincit de façon continue jusqu'à une épaisseur $h_{c,bl}$ caractéristique de formation de *tache noire* [4], nous observons, pour le 8CB smectique une épaisseur minimale d'équilibre qui dépend de la pression capillaire. Par exemple pour $P_c \simeq 550 \text{ ergs.cm}^{-3}$, l'épaisseur d'équilibre obtenue est $h \simeq 0,35 \mu\text{m}$.

Epaisseur d'une couche smectique. — En phase nématique, le processus d'amincissement du film est analogue à celui que l'on peut observer sur n'importe quel liquide ou solution, du moins tant que l'épaisseur h est supérieure à $h_{c,bl}$. En particulier l'amincissement du film se produit par l'apparition de canaux (zones où l'épaisseur est de quelques centaines d'angströms inférieure à celle du film).

Un refroidissement rapide de la température du film en dessous de la température de transition fige le film qui, smectique, garde quelque temps le même profil d'épaisseur. Il est alors possible d'observer des gradins élémentaires (Fig. 3) (sauts d'épaisseur

FIG. 3. — Gradins élémentaires (film libre). a) Observation par réflexion d'un film mince d'épaisseur minimale $0,2 \mu\text{m}$; a') gradins élémentaires. b) Schéma de raccordement des gradins. c) 2 molécules de 8CB forment une couche smectique. $h_g \simeq 58 \text{ \AA}$ est l'épaisseur du gradin ; $h_{sm} \simeq 28 \text{ \AA}$ est l'épaisseur de la couche smectique bimoléculaire.

minimale observés) et d'en déterminer l'épaisseur. Sur un grand nombre d'observations (> 20) correspondant à des variations d'épaisseur pouvant aller de 300 à 1 000 Å, on trouve pour l'épaisseur du gradin élémentaire h_g :

$$55 \text{ Å} < h_g < 60 \text{ Å}.$$

Cette valeur s'explique si on admet, pour le gradin élémentaire une structure telle que celle de la figure 3b, structure par ailleurs classique pour un tel gradin [7], mais à notre connaissance non encore observé directement ⁽¹⁾. La figure 3b est très schématique ; il est possible, comme le suggère l'auteur de la référence [7] qu'une couche recouvre le gradin afin d'assurer la continuité de la surface. L'épaisseur de la couche smectique déduite de nos mesures

$$h = 28,5 \pm 1,5 \text{ Å}$$

est en très bon accord avec celle déterminée par Lydon et Coakley [3] par l'étude aux rayons X du 8CB (ils trouvent 29 Å) et confirme un modèle de couche bimoléculaire pour le smectique avec pénétration des chaînes C_8H_{17} (Fig. 3c). L'observation des limites des gradins élémentaires, assez bien contrastés, ainsi que le fait que ceux-ci prennent très rapidement une forme circulaire, (ce qui montre qu'il existe au bord du gradin une tension de ligne) sont en faveur du schéma (Fig. 3b) indiqué.

Phase quasi-smectique. — A propos des films libres de 8 CB, on peut noter que, de façon analogue à ce que nous avons observé pour le 5 CB, ce cristal liquide présente, en phase nématique et assez loin de la transition ($T \simeq 36^\circ\text{C}$ par exemple), une phase quasi-smectique, pour des épaisseurs de film inférieures à 700 Å, en équilibre avec un ménisque nématique.

Nous appelons phase *quasi-smectique* une structure en couche avec des sauts d'épaisseur. Tout se passe comme si, sous très faible épaisseur, le 8 CB était en phase smectique alors qu'il est nématique dans le ménisque.

On peut noter que l'existence de structures stratifiées sous faible épaisseur a été reportée par S. Friberg pour des lyotropes [10] ; J. W. Keuskamp et J. Lyklema ont étudié des structures semblables pour des films libres de surfactants concentrés [11].

3. Films asymétriques. — Le film de 8CB sur l'eau est obtenu :

— Soit en déposant une gouttelette de volume connu sur la surface libre d'une cuve remplie d'eau tridistillée. Comme le 5CB, [1, 2] le 8CB s'étale

complètement sur l'eau ; dans ce cas, la pression capillaire est nulle.

— Soit en utilisant une cellule identique à celle qui a servi à l'étude du film libre. Dans ce cas, nous avons dû traiter celle-ci par une couche monomoléculaire de bromure d'hexadécylpolyvinylpyridinium de façon à ce que la cellule soit mouillable par le 8CB et non par l'eau.

FIG. 4. — Film de 8CB smectique sur l'eau. Transition structure distordue $\rightarrow$ structure homéotrope. L'épaisseur du film est 1 μm (a $\rightarrow$ b). Structure distordue (polygones) sous pression capillaire nulle ; épaisseur $h = 5 \mu\text{m}$ (c).

⁽¹⁾ Il faut noter cependant que les gradins élémentaires ont été observés en microscopie électronique sur des smectiques [8] ou sur des lyotropes [7]. On peut encore mentionner les travaux, de Clark, Meyer *et al.* qui ont étudié des films smectiques très minces [9].

Selon les dimensions de la cellule et du film, on peut obtenir des pressions capillaires variables de 300 à 1 000 ergs. cm⁻³. Sous pression capillaire nulle, le film présente l'aspect de la figure 4c. Comme pour le 5CB [1, 2], l'orientation est homéotrope à la surface libre et planaire sur l'eau. Nous discutons ailleurs [12] la structure correspondante.

Si la pression capillaire n'est pas nulle, le film s'amincit et, pour une épaisseur critique

$$h < h_c \simeq 1 \mu\text{m},$$

on observe une transition structure distordue → structure homéotrope (Fig. 4). Après cette transition, le film continue à s'amincir comme le film libre jusqu'à une épaisseur d'équilibre qui dépend de la pression capillaire.

Cette transition indique une pression de disjonction d'origine élastique dans le film distordu ; par ailleurs le basculement planaire → homéotrope à l'interface CL-eau semble montrer que, dans ce cas du 8CB, contrairement à ce que nous avons observé pour le 5CB, l'ancrage à la surface libre serait le plus important.

Ce fait peut s'expliquer par la différence de longueur des chaînes hydrocarbonées hydrophobes.

En phase nématique, on observe aussi une transition : structure distordue → structure homéotrope, cependant l'épaisseur de basculement est nettement inférieure ($h_{ZN} \simeq 0,3 \mu\text{m}$). Une telle différence est sans doute due au fait que l'énergie élastique du film smectique distordu est très supérieure à celle du nématique distordu.

Pour 5CB à la surface libre, nous avons montré que l'énergie d'ancrage est inversement proportionnelle à l'épaisseur de basculement (nous avons trouvé $\Delta w \simeq 4 \times 10^{-3} \text{ erg.cm}^{-2}$ pour $h_Z \simeq 2 \mu\text{m}$) ; de la même façon, on peut estimer l'énergie d'ancrage du 8CB à l'interface CL-eau :

Pour $h_{ZN} \simeq 0,3 \mu\text{m}$, on trouve

$$\gamma_{\perp} - \gamma_{\parallel} = \Delta w \simeq 2,5 \times 10^{-2} \text{ erg.cm}^{-2}.$$

γ étant la tension interfaciale du 8CB sur l'eau.

Remerciements. — Nous sommes très reconnaissants à L. Ter Minassian Saraga pour de nombreux conseils et discussions.

Bibliographie

- [1] PEREZ, E., PROUST, J. E., TER MINASSIAN SARAGA, L., Communication à 6^e L.C. International conference, Kent, U.S.A., 1976.
- [2] PROUST, J. E., PEREZ, E., TER MINASSIAN SARAGA, L., *Colloid Polym. Sci.* **254** (1976) 672 et sous presse.
- [3] LYDON, J. E., COAKLEY, C. J., *J. Physique Colloq.* **36** (1975) C1-45.
- [4] SHELUDKO, A., *Adv. Colloid Interface Sci.* **1** (1967) 391.
- [5] PROUST, J. E., TER MINASSIAN SARAGA, L., *Colloid Polym. Sci.* **254** (1976) 492.
- [6] GRANDJEAN, F., *C. R. Hebd Séan. Acad. Sci.* **166** (1917) 165.
- [7] WILLIAMS, C., Thèse, Paris Sud (1976).
- [8] VAN DER VEEN, J., HAANSTRA, H. B., *J. Physique Lett.* **37** (1976) L-43.
- [9] CLARK, N. A., MEYER, R. B., et al., 6^e L.C. International conference, Kent, U.S.A. 1976.
- [10] FRIBERG, S., *Nature* **251** (1974) 494.
- [11] KEUSKAMP, J. W. et LYKLEMA, J., Adsorption at interfaces, ACS symposium series 8 K. L. Mittal Editor, Washington 1975.
- [12] PEREZ, E., PROUST, J. E., *J. Physique Lett.* **38** (1977) sous presse.