Comportement sous pression de smectiques a bicouches

L. Liebert, W.B. Daniels

► To cite this version:

L. Liebert, W.B. Daniels. Comportement sous pression de smectiques a bicouches. Journal de Physique Lettres, 1977, 38 (16), pp.333-335. 10.1051/jphyslet:019770038016033300 . jpa-00231390

HAL Id: jpa-00231390

<https://hal.science/jpa-00231390>

Submitted on 1 Jan 1977

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
61.30

COMPORTEMENT SOUS PRESSION DE SMECTIQUES A BICOUCHES

L. LIEBERT

Laboratoire de Physique des Solides (*), Université de Paris XI, Bât. 510, 91405 Orsay, France

et

W. B. DANIELS

Department of Physics (National Science Foundation, 6H 3291 X2),
University of Delaware, Newark, Delaware, 19711, U.S.A.

(Reçu le 5 juillet 1977, accepté le 11 juillet 1977)

Résumé. — Les diagrammes de phase $P = f(T)$ des p-cyano-p'-n-octylbiphényl (COB) et p-cyano-p'-n-octyloxybiphényl (COOB), smectiques A bimoléculaires, ont été obtenus par une méthode d'observation optique des textures dans une cellule à haute pression. Le diagramme du COOB comporte un véritable domaine d'existence de la mésophase smectique A bicouche, cette dernière se destabilisant sous pression à une température donnée.

Abstract. — The phase diagrams $P = f(T)$ of 4'-n-octyl-4-cyano-biphenyl (OCB) and 4'-n-octyloxy-4-cyanobiphenyl (OOCB), bimolecular smectics A, have been obtained by optical observation of textures in a high pressure cell. The diagram of OOCB shows a domain of existence of the bilayer smectic A; it is destabilized under pressure for a given temperature.

1. Introduction. — Dans un smectique A, les molécules sont parallèles entre elles et perpendiculaires au plan des couches qui les contiennent. Généralement la distance inter-plan est de l'ordre de la longueur d'une molécule mais pour certains composés contenant un groupe cyano ($-\text{C}\equiv\text{N}$) dans le prolongement de l'axe moléculaire, la distance inter-plan est d'environ le double de la longueur d'une molécule — d'où le nom *smectiques A bicouches*.

C'est le cas des produits :

Le diagramme de phase du CBOOA décrit par Lin *et al.* [3] et Keyes *et al.* [4] montre un point triple correspondant à la disparition de la phase smectique A et une pente négative dans la zone de surfusion de la phase smectique A. Pour voir si ce phénomène était général il nous a paru intéressant de

comparer les diagrammes de phase du COB et du COOB smectiques A bicouches à celui du CBOOA.

2. Résultats. — Les températures et les enthalpies correspondant aux changements de phase à pression ordinaire du COB et du COOB sont données dans le tableau.

Les enthalpies de transition smectique A-nématique sont très faibles; les valeurs données sont des estimations à partir des surfaces des pics obtenus par analyse enthalpique différentielle (Perkin-Elmer DSC₂). Ceci confirme que ces transitions sont quasi second ordre comme pour le CBOOA [1, 5-9].

Les diagrammes de phase du COB et du COOB (Figs 1, 2 et 3) ont été obtenus par une méthode déjà décrite. La pression est mesurée à 10 bars près et la température à 0,1 °C. L'absence de dégradation thermique des produits a été contrôlée en fin d'expériences en renouvelant les observations à une pression faible. L'identification des mésophases a été faite par observation optique au moyen d'un microscope. Pour une température donnée, les transitions énantiotropiques sont observées par abaissement de pression et les transitions monotropiques le sont par élévation de pression.

Le diagramme de phase du COB présente un point triple ($T \sim 94$ °C, $P \sim 3$ kbars) qui correspond à la disparition de la phase smectique A. On retrouve le

(*) Associé au C.N.R.S.

⁽¹⁾ Produits provenant de la firme BDH.

TABEAU

Température (en degrés celsius) et enthalpies (en kilocalories par mole) des transitions du COB et du COOB

[Temperatures (in degrees celsius) and enthalpies (in kilocalories per mole) of transitions of OCB and OOCB].

Corps	T $C \rightarrow S_A$ (0 °C)	ΔH $C \rightarrow S_A$ (kcal/mol)	T $S_A \rightarrow N$ (0 °C)	ΔH $S_A \rightarrow N$ (kcal/mol)	T $N \rightarrow L$ (0 °C)	ΔH $N \rightarrow L$ (kcal/mol)
COB	21	6,05	32	0,030	40	0,21
COOB	54	6,8	67	0,030	80	0,16

FIG. 1. — Diagramme de phase du COB. C, S_A, N, I signifient : cristal, smectique A, nématique, liquide isotrope, énantiotropiques. (S_A), (N) signifient : smectique A, nématique, monotropiques. ▲

[Phase diagram of OCB. C, S_A, N, I mean : enantiotropic crystal, smectic A, nematic, isotropic liquid. (S_A), (N) : monotropic smectic A, nematic.] .

FIG. 3. — Diagramme de phase du COOB : partie détaillée du domaine d'existence du smectique A (énantiotropique et monotropique).

[Detail of figure 2 : smectic A region (enantiotropic and monotropic).]

FIG. 2. — Diagramme de phase du COOB.

[Phase diagram of OOCB.]

smectique A par élévation de pression | (S_A) = smectique A monotropique |, mais il n'est pas possible de décrire un véritable domaine d'existence du S_A monotropique car la pente de la courbe n'est pas favorable. Ce diagramme est très semblable à celui du CBOOA de Lin *et al.* [3].

Le diagramme de phase du COOB est beaucoup plus intéressant. La figure 2 correspond à l'ensemble du diagramme et la figure 3 détaille la région du diagramme où le smectique A est monotropique. De manière générale, le smectique A se destabilise sous pression et disparaît au point triple ($T = 81^{\circ}3$, $p = 1,19$ kbar) alors que la phase nématique se stabilise sous pression. En effet pour $p = 1$ kbar, le domaine d'existence en température du nématique est d'environ 30°C , alors que pour $p = 3$ kbars, il s'étend sur 50°C .

Le fait le plus fondamental est l'existence d'un véritable domaine d'existence du smectique A. La figure 3 a été tracée de la manière suivante : à une

certaine température comprise entre 70 et 80 °C, en abaissant la pression à partir de 2 kbars environ, les transitions cristal-smectique A, smectique A-nématique et nématique-liquide quand elle existe, sont déterminées à partir de ce dernier point, la pression étant alors remontée, la réversibilité des transitions liquide-nématique, nématique-smectique A est observée mais le produit reste en phase smectique A par surfusion jusqu'à une certaine pression où une transition smectique A-nématique est encore observée : cette transition est réversible. Ceci permet de tracer un véritable domaine d'existence de la phase smectique A.

Ainsi le smectique A bicouche à une température donnée devient instable pour une certaine pression. Ceci traduit comme le remarquent Lin *et al.* [3] pour le CBOOA que ce smectique A bicouche bien que plus dense que le nématique, doit comporter dans sa structure des forces de répulsion destabilisantes, comme par exemple dipôle-dipôle, dues au groupe $C\equiv N$, sur lesquelles la pression hydrostatique peut jouer un grand rôle. Notre explication est en accord avec les différents modèles de Lydon *et al.* [2].

La pente de la courbe (voir Fig. 3) dP/dT devient infinie pour $T = 82$ K et $P \simeq 1,5$ kbars, et nulle pour $T = 75$ °C et $P \simeq 1,7$ kbars. Si la transition est du 1^{er} ordre, l'application de la formule de Clapeyron donne respectivement en ces deux points : $\Delta V = 0$ et $\Delta S = 0$. Cependant comme l'enthalpie de transition smectique A-nématique est trop faible pour être pratiquement mesurée et qu'alors il est permis de considérer cette transition comme du

second ordre, on peut appliquer les formules de Landau [10] et on obtient respectivement pour ces deux points : $\Delta(\partial V/\partial P)_T = 0$ et $\Delta C_p = 0$. Donc dans cette hypothèse aux points où $dP/dT = \infty$ et $dP/dT = 0$, respectivement, les compressibilités et les chaleurs spécifiques sont égales de part et d'autre de la transition.

3. Conclusion. — En définitive nos observations rejoignent celles de Lin *et al.* [2] mais tandis que pour le CBOOA comme pour le COB, les diagrammes ne sont pas complets à basse température notamment à cause de la recristallisation des produits avant la destabilisation du smectique A, nous avons obtenu pour le COOB un véritable domaine dont la branche supérieure est pratiquement parallèle à la branche inférieure. Ce domaine est limité par deux discontinuités où dP/dT est infini ou nul. Ce phénomène semble être caractéristique des smectiques A bicouches à transition smectique A-nématique quasi second ordre, car cet exemple ne se retrouve pas pour les smectiques A monocouches [4, 11, 12].

Il serait intéressant d'examiner ces phénomènes structuraux par rayons X ou neutrons sous pression, car la méthode d'observation optique des textures peut entraîner des ambiguïtés dans l'identification des mésophases.

Remerciements. — Nous tenons à remercier le Professeur J. Billard qui nous a permis de développer ces recherches dans son laboratoire et dont les conseils éclairés nous ont beaucoup appris. Nous sommes aussi très redevables à G. Durand pour l'interprétation des résultats.

Bibliographie

- [1] MC MILLAN, W. L., *Phys. Rev. A* **7** (1973) 1673.
- [2] LYDON, J. E. et COAKLEY, C. J., *J. Physique, Colloq.* **36** (1975) C1-45.
- [3] LIN, W. J., KEYES, P. H. et DANIELS, W. B., *Phys. Lett.* **49A** (1974) 453.
- [4] KEYES, P. H., WESTON, H. T., LIN, W. J. et DANIELS, W. B., *J. Chem. Phys.* **63** (1975) 5006.
- [5] CHEUNG, L., MEYER, R. B. et GRULER, H., *Phys. Rev. Lett.* **31** (1973) 349.
- [6] DELAYE, M., RIBOTTA, R. et DURAND, G., *Phys. Rev. Lett.* **31** (1973) 443.
- [7] CABANE, B. et CLARK, W. G., *Solid State Commun.* **13** (1973) 129.
- [8] CLADIS, P. E., *Phys. Rev. Lett.* **31** (1973) 1200.
- [9] TORZA, S. et CLADIS, P. E., *Phys. Rev. Lett.* **32** (1974) 1406.
- [10] LANDAU, L. et LIFCHITZ, E., *Physique Statistique* (Ed. Mir. Moscou) 1967, p. 521.
- [11] YA, V., BASKAKOV et SEMENCHENKO, V. K., *J.E.T.P. Lett.* **17** (1974) 414.
- [12] SPRATTE, W. et SCHNEIDER, G. M., *Ber.* **80** Nr. 9 (1976) 886.