Etude diffractométrique d'un composé smectique C* sous pression

D. Guillon, P. Cladis, J. Stamatoff, D. Aadsen, W.B. Daniels

► To cite this version:

D. Guillon, P. Cladis, J. Stamatoff, D. Aadsen, W.B. Daniels. Etude diffractométrique d'un composé smectique C* sous pression. Journal de Physique Lettres, 1979, 40 (17), pp.459-462. 10.1051/jphyslet:019790040017045900 . jpa-00231665

HAL Id: jpa-00231665

<https://hal.science/jpa-00231665>

Submitted on 1 Jan 1979

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
64.70E

Etude diffractométrique d'un composé smectique C* sous pression

D. Guillon (*), P. Cladis, J. Stamatoff

Bell Laboratories, 600, Mountain Avenue, Murray Hill, New Jersey 07974 U.S.A.

D. Aadsen and W. B. Daniels

Department of Physics, University of Delaware, Newark, Delaware 19711, U.S.A.

(Reçu le 2 mai 1979, révisé le 9 juillet 1979, accepté le 10 juillet 1979)

Résumé. — Nous présentons la première étude diffractométrique d'un cristal liquide smectique C*, en fonction de la pression. Nous montrons qu'au voisinage de la transition smectique C* $\leftrightarrow$ smectique A, la variation de l'angle d'inclinaison, θ , des molécules dans la phase C* peut s'exprimer en fonction de la pression par la loi : $\theta = K(P - P_c)^\beta$. L'exposant critique β ainsi déterminé est voisin de 0,5.

Abstract. — We present the first X-ray study of a smectic C* liquid crystal as a function of pressure. In the vicinity of the smectic C* $\leftrightarrow$ smectic A transition, we show that the variation of the tilt angle, θ , of the molecules in the C* phase can be expressed as a function of pressure by the law : $\theta = K(P - P_c)^\beta$. The critical exponent β we are able to determine is close to 0.5.

Les cristaux liquides sous pression ont été essentiellement étudiés jusqu'à nos jours au moyen de la microscopie en lumière polarisée [1] et de l'analyse thermique différentielle [2]. L'étude des textures par microscopie et de l'évolution des lignes de transition par ATD a permis de déterminer les diagrammes température-pression et le polymorphisme liquide cristallin en fonction de la pression. Il était intéressant de voir aussi comment évoluaient les paramètres

structuraux, en particulier l'épaisseur des lamelles dans les phases smectiques. Une première étude par diffraction des rayons X a déjà été réalisée sur plusieurs smectiques A [3]. Dans cette lettre, nous rapportons les premiers résultats obtenus avec la même technique sur un composé smectique C* chiral.

Le produit utilisé est le p décyloxybenzylidène p' aminocinnamate de S(-) méthyle 2 butyle [4] ⁽¹⁾, dont la formule développée est la suivante :

Les températures de transition et les différentes phases smectiques générées par ce corps sont les suivantes :

Par abaissement de la température à partir de l'état isotrope, la phase smectique C* est surfondue jusqu'à 63 °C, température à laquelle apparaît la phase smectique H*.

J. Doucet *et al.* [5] ont montré que dans cette phase H*, les molécules étaient arrangées à l'intérieur des couches suivant un réseau pseudo-hexagonal. Bien que ces auteurs considèrent que la dénomi-

(*) Adresse permanente : Centre de Recherches sur les Macromolécules, C.N.R.S., 6, rue Boussingault, 67083 Strasbourg Cedex, France.

⁽¹⁾ Nous tenons à remercier R. Pindak pour nous avoir aimablement fourni une partie de sa provision personnelle de ce composé synthétisé par P. Keller *et al.* [4].

nation H^* pour cette phase peut prêter à confusion, nous conserverons cette nomenclature dans la suite de cette lettre pour plus de clarté.

L'ensemble de l'appareillage a été décrit par ailleurs [3]. Rappelons brièvement que nous avons utilisé la raie $K\alpha_1$ du cuivre produite par un générateur à anode tournante. La focalisation du faisceau de rayons X est obtenue à l'aide d'une unité à deux éléments comportant un miroir et un monochromateur à lame de quartz courbée. Les rayons diffractés sont collectés par un compteur proportionnel à localisation linéaire, associé à un analyseur multicanal. Rappelons également que la précision des mesures des espacements réels variant de 25 à 35 Å est inférieure à 0,1 Å. Pour une température constante, la précision de la lecture de la pression est 0,5 bar. Les résultats expérimentaux reportés ci-dessous ont été obtenus à température $T = 110^\circ\text{C}$.

Dans la figure 1, nous avons porté l'évolution de l'espacement des couches smectiques en fonction de la pression pour tout l'intervalle de pression accessible expérimentalement, c'est-à-dire de 0 à 3 kbar. Les différentes phases observées par élévation de la pression sont les mêmes que celles identifiées par abaissement de la température. Dans la phase smectique A, l'épaisseur des couches est rigoureusement constante. Apparemment, le cristal liquide est incompressible dans la direction normale aux couches ; dans ce cas, l'effet de la pression doit uniquement influencer au niveau de la distance moyenne entre les molécules. Pour confirmer cette hypothèse, il aurait été intéressant de suivre le diagramme aux grands angles de Bragg en fonction de la pression. Mais des impératifs expérimentaux, provenant en particulier de la conception de la cellule sous pression, ne nous ont pas permis d'effectuer de telles observations.

La transition smectique $A \rightarrow$ smectique C^* s'effectue à 1,120 kbar environ. Dans la phase smectique C^* , l'épaisseur des lamelles, d , décroît d'une manière régulière. On peut toutefois, noter deux régions dans cette décroissance (voir Fig. 1). Dans la première région, dans un intervalle d'environ 100 bar, près de la transition, la décroissance de l'épaisseur des lamelles est linéaire avec l'accroissement de pression. A plus haute pression, la décroissance de d n'est plus linéaire avec la pression.

Le domaine de la phase smectique C^* s'étend jusqu'à une pression de 1,8-1,9 kbar ; à cette pression apparaît la phase smectique H^* . Dans cette phase, l'épaisseur des lamelles croît très légèrement en fonction de la pression croissante.

Examinons maintenant plus en détail l'évolution de l'épaisseur des lamelles en fonction de la pression dans la phase smectique C^* . On peut considérer en premier lieu que les molécules dans la phase smectique A sont normales aux couches, et qu'ainsi l'épaisseur des lamelles est égale à la longueur de la molécule. Il est alors possible de déterminer un angle d'inclinaison de la molécule par rapport à la normale aux plans smectiques, dans la phase smectique C^* . Cet angle θ est défini par la relation

$$\cos \theta =$$

$$= \frac{\text{épaisseur des lamelles dans la phase } C^*}{\text{épaisseur des lamelles dans la phase A}} = \frac{d_{C^*}}{d_A}.$$

Cette définition de l'angle d'inclinaison, déjà introduite dans la littérature [6], est très approximative, puisqu'elle considère la molécule comme un bâton rigide. Nous la conserverons toutefois dans cette

Fig. 1. — Evolution de l'épaisseur des couches smectiques par augmentation de la pression. Les lignes sont un guide pour les yeux.

[Variation of the thickness of the smectic layers as a function of increasing pressure. Lines are guides for the eyes.]

Fig. 2. — Evolution de l'angle d'inclinaison des molécules dans la phase smectique C* par augmentation de la pression. La courbe en trait plein est un guide pour les yeux.

[Variation of the tilt angle of the molecules in the smectic C* phase, as a function of increasing pressure. The full line is a guide for the eyes.]

étude. Nous avons porté dans la figure 2 la variation de l'angle ainsi déterminé en fonction de la pression ⁽²⁾.

Par analogie avec la variation de l'angle θ en fonction de la température [7] pour une transition smectique C $\rightarrow$ smectique A, nous avons essayé de déterminer dans notre cas la loi de variation de θ avec la pression. Pour cela, nous avons effectué une régression polynomiale de nos points expérimentaux en considérant la loi de variation suivante :

$$\theta = K(P - P_c)^\beta$$

P_c est la pression de transition entre la phase smectique A et la phase smectique C*. Dans ce traitement nous n'avons considéré que la région proche de la pression de transition, en particulier le domaine où la variation de l'épaisseur des couches est linéaire avec la pression. P_c a été déterminée par intersection des droites de régression $d_{S_{C^*}} = f(P)$ avec la droite $d_{S_A} = 33,14 \text{ \AA}$. Nous trouvons ainsi $P_c = 1,124 \text{ kbar}$ (voir Fig. 3).

Dans le tableau ci-dessous, nous avons reporté les différentes valeurs de β et K trouvées pour des valeurs différentes de P_c très voisines de 1,124 kbar. L'exposant critique β que l'on peut ainsi déterminer est très sensible à la valeur de P_c choisie. Ceci est très

Fig. 3. — Evolution de l'épaisseur des couches smectiques par augmentation de la pression dans le voisinage de la transition smectique C* $\leftrightarrow$ smectique A.

[Variation of the thickness of the smectic layers as a function of increasing pressure, in the vicinity of the smectic C* $\leftrightarrow$ smectic A transition.]

Tableau I. — Valeurs de β et K déterminées suivant la valeur de P_c pour la loi de variation de $\theta = K(P - P_c)^\beta$, selon une régression polynomiale par les moindres carrés des points expérimentaux (θ et P) compris dans l'intervalle de pression 1,130 à 1,210 kbar.

[Values of β and K determined as a function of P_c for the law $\theta = K(P - P_c)^\beta$, by a polynomial least square fit of the experimental data (θ and P) in the pressure region 1.130 to 1.210 kbar.]

P_c (bar)	1,124	1,123	1,122	1,121
β	0,47	0,50	0,52	0,54
K	1,234	1,107	0,997	0,900

Fig. 4. — Evolution de l'angle d'inclinaison des molécules dans la phase smectique C* par augmentation de la pression dans le voisinage de la transition smectique C* $\leftrightarrow$ smectique A. La courbe en trait plein représente la courbe théorique $\theta = K(P - P_c)^\beta$ quand $P_c = 1,124 \text{ kbar}$, $K = 1,234$ et $\beta = 0,47$.

[Variation of the tilt angle of the molecules in the smectic C* phase, as a function of increasing pressure in the vicinity of the smectic C* $\leftrightarrow$ smectic A transition. The full line is the theoretical curve $\theta = K(P - P_c)^\beta$ with $P_c = 1.124 \text{ kbar}$, $K = 1.234$ and $\beta = 0.47$.]

⁽²⁾ Il est également possible de déterminer un angle d'inclinaison des molécules d'après la relation $\cos \theta = d_{C^*}/l$, où l est la longueur de la molécule mesurée sur modèle. Dans le cas du produit considéré, $l = 34,1 \text{ \AA}$. Ceci signifierait un angle d'inclinaison de $13,5^\circ$ pour les molécules dans la phase smectique A. Bien que cette hypothèse ne soit pas à exclure, en l'absence de preuves expérimentales supplémentaires, nous avons préféré considérer les molécules comme normales aux feuillettes dans les couches smectiques A ; la différence entre l'épaisseur des couches d_A déterminée expérimentalement et la longueur, l , pouvant très bien être attribuée à l'état désorganisé des chaînes aliphatiques des molécules dans les phases smectiques.

similaire au cas de la variation de l'angle θ en fonction de la température, où il a été démontré, par exemple dans le cas du TBBA, que la valeur de l'exposant β dépendait énormément de la température de transition T_c dans la loi de variation : $\theta = K(T_c - T)^\beta$ [8]. Néanmoins, on voit que dans notre cas l'exposant β est très voisin de 0,5.

D'une manière générale, les points expérimentaux sont en excellent accord avec le type de loi envisagée (voir la figure 4 où nous avons porté les valeurs expérimentales de θ en comparaison avec la courbe théorique calculée pour les valeurs de β et K choisies dans le tableau quand $P_c = 1,124$ kbar).

En conclusion, nous avons présenté dans cette lettre, la première étude diffractométrique d'un composé smectique C* sous pression. Nous avons montré que la loi de variation de l'angle d'inclinaison θ des molécules dans la phase smectique C* en fonction de la pression, pouvait être déduite de

celle de θ en fonction de la température. Il suffit de remplacer T par $-P$, ce qui est en parfait accord avec la thermodynamique, puisque les propositions de celle-ci restent vraies par un tel changement [9]. L'exposant critique β que l'on peut ainsi déterminer dans le voisinage de la transition smectique C* $\leftrightarrow$ smectique A est très voisin de 0,5 ⁽³⁾. Cette valeur peut être interprétée de deux manières : soit la transition C* $\leftrightarrow$ A relève des théories classiques, en particulier de la théorie du champ moyen, soit le paramètre d'ordre dans la phase C* possède une dimensionnalité élevée.

⁽³⁾ Cette valeur de β est à comparer à celles déterminées dans la loi de variation de θ avec la température à pression ordinaire. Dans ce cas, les valeurs de β trouvées au moyen de différentes techniques expérimentales sont variées, et s'échelonnent entre 0,33 et 0,5 [8, 10-14].

Bibliographie

- [1] KEYES, P. H., WETSON, H. T., LIN, W. J. et DANIELS, W. B., *J. Chem. Phys.* **63** (1975) 5006.
- CLADIS, P. E., BOGARDUS, R. K. et AADSEN, D., *Phys. Rev. A* **18** (1978) 2292.
- [2] ROSHAWALA, A. S. et SHASHIDAR, R., *J. Phys. E* **10** (1977) 180.
- [3] GUILLON, D., CLADIS, P., STAMATOFF, J., AADSEN, D. et DANIELS, W. B., à paraître.
- [4] KELLER, P., LIEBERT, L. et STRZELECKI, L., *J. Physique Colloq.* **37** (1976) C3-27.
- [5] DOUCET, I., KELLER, P., LEVELUT, A. M. et PORQUET, P., *J. Physique* **39** (1978) 548.
- [6] DE VRIES, A., *J. Physique Colloq.* **36** (1975) C1-1.
- DOUCET, J., LEVELUT, A. M. et LAMBERT, M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **24** (1973) 317.
- [7] DE GENNES, P. G., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **21** (1973) 49.
- [8] GUILLON, D. et SKOULIOS, A., *J. Physique* **38** (1977) 79.
- [9] BOCCARA, N., *Les principes de la Thermodynamique classique* (Ed. Presses Universitaires de France) 1968.
- [10] TAYLOR, T. R., ARORA, S. L. et FERGASON, J. L., *Phys. Rev. Lett.* **25** (1970) 722.
- [11] WISE, R. A., SMITH, D. H. et DOANE, J. W., *Phys. Rev. A* **7** (1973) 1366.
- [12] LUZ, Z. et MEIBOOM, S., *J. Chem. Phys.* **59** (1973) 275.
- [13] GALERNE, Y., *Ann. Phys.* **3** (1978) 397.
- [14] ALBERTINI, G., LAGOMARSINO, S., RUSTICHELLI, F. et VOLINO, F., *Ann. Phys.* **3** (1978) 401.