Phases smectiques A “ bicouche ” et “ partiellement bicouche ”

A.M. Levelut, B. Zaghloul, F. Hardouin

► To cite this version:

A.M. Levelut, B. Zaghloul, F. Hardouin. Phases smectiques A “ bicouche ” et “ partiellement bicouche ”. Journal de Physique Lettres, 1982, 43 (3), pp.83-87. 10.1051/jphyslet:0198200430308300 . jpa-00232013

HAL Id: jpa-00232013

<https://hal.science/jpa-00232013>

Submitted on 1 Jan 1982

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 — 64.70E

Phases smectiques A « bicouche » et « partiellement bicouche »

A. M. Levelut, B. Zaghoul

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

et F. Hardouin

Centre de Recherche Paul-Pascal, Université Bordeaux I, 33405 Talence, France

(Reçu le 23 octobre 1981, accepté le 7 décembre 1981)

Résumé. — Par observations microscopiques, analyse enthalpique différentielle et étude structurale aux RX, nous comparons les phases S_A *partiellement bicouche* et *bicouche* du cyanobenzoyloxy benzoate d'heptylphényle (DB7) à la phase S_A bien connue de l'octyloxycyanobiphényle (8OCB). Cette étude qui débouche sur l'isomorphie de la phase S_A haute température du DB7 avec la phase S_A du 8OCB fait suite à la récente découverte d'une transition S_A *partiellement bicouche* $\rightarrow$ S_A *monocouche* [6] et pose à nouveau le problème de l'identité et du nombre de phases S_A . Nous concluons en faisant remarquer que si la phase S_A *bicouche* notée S_{A2} est clairement différenciable des autres phases S_A , par contre, des études ultérieures seront nécessaires pour dégager des critères de distinction des autres structures S_A .

Abstract. — From microscopic observations, differential scanning calorimetry and X-ray experiments, the *partial bilayer* S_A and the *bilayer* S_A of cyanobenzoyloxy benzoate of heptylphenyl (DB7) are compared to the well-known S_A phase of the octyloxycyanobiphenyl (8OCB). This work was initiated from the recent report of a *partial bilayer* $S_A \rightarrow$ *monolayer* S_A transition [6] and it raises the question again of the identity and number of S_A phases. We claim here that the high temperature S_A phase of DB7 and the S_A phase of 8OCB are isomorphous. In fact, if the *bilayer* S_A (S_{A2}) is readily distinguishable, subsequent studies are necessary in order to clear up the problem of phase transitions between the other kinds of S_A arrangements.

1. **Introduction.** — Les études physico-chimiques poursuivies sur certains types de cristaux liquides thermotropes polaires ont permis de mettre en évidence des transitions de phase entre différentes structures S_A [1-6]. En particulier, nous avons très récemment observé dans un système binaire [6] une transition de phase entre un smectique A dont la distance de couche d est proche d'une longueur moléculaire L ($d/L \sim 1$) et une phase S_A *partiellement bicouche*, notée S_{Ad} , avec $d/L \sim 1,7$. Cette transition correspond en fait au brusque passage d'une périodicité de couche à une autre périodicité à grande distance. En phase nématique des fluctuations corres-

(*) Laboratoire associé au C.N.R.S.

pondant aux deux périodes coexistent. Dans chacune des deux phases smectiques, l'ordre périodique à grande distance (associé à l'existence d'une tache de Bragg dans l'espace réciproque) n'existe que pour une des deux périodes, l'autre périodicité subsistant sous forme de fluctuations (tache diffuse plus étendue dans l'espace réciproque). L'une ou l'autre de ces phases peut être suivie à plus basse température par une phase S_A *bicouche* (S_{A2}) qui correspond, comme cela a été décrit par ailleurs, au blocage commensurable dans un rapport 2 des deux longueurs d'onde caractéristiques de l'organisation en couches de ces systèmes. Dans ce même système binaire il a été possible d'observer deux domaines non connexes d'existence de la phase S_{Ad} (partiellement bicouche) avec des épaisseurs de couches correspondant respectivement à 1,6; 1,7 et 1,2; 1,3 longueur moléculaire. Ces domaines sont séparés par la phase nématique. Nous sommes à présent en mesure de vérifier l'isomorphie d'une phase S_{Ad} *partiellement bicouche* telle que $d/L \sim 1,7$ avec la phase *partiellement bicouche* de l'octyloxycyanobiphényle (8OCB) [7-9] qui est telle que $d/L \sim 1,3$.

2. **Diagramme de phase** (Fig. 1). — Nous avons tout d'abord établi par observations microscopiques et analyse enthalpique différentielle le diagramme binaire entre le 8OCB et le composé DB7 :

Fig. 1. — Diagramme binaire isobare ($P = 1$ atm.) de l'octyloxycyanobiphényle (8OCB) et du cyanobenzoyloxy benzoate d'heptylphényle (DB7). La cristallisation dépendant essentiellement des conditions expérimentales n'est donnée qu'à titre indicatif.

[Isobaric ($P = 1$ atm.) binary diagram : octyloxycyanobiphenyl (8OCB) on left and cyanobenzoyloxy benzoate of heptylphenyl (DB7) on right. The crystallization line is depicted (---) although the supercooling domain depends on experimental conditions.]

qui présente deux phases S_A :

- une phase S_A haute température structuralement tout à fait similaire à la phase S_{Ad} introduite précédemment avec $d/L \sim 1,6; 1,7$;
- et une phase S_{A2} qui ne se distingue pas de la phase S_{Ad} précédente par observations microscopiques classiques, mais qui, par contre, est révélée par un signal calorimétrique assez symétrique correspondant à la transition S_{Ad} - S_{A2} à une variation d'enthalpie de l'ordre de 400 mcal.g^{-1} .

Ce diagramme montre essentiellement que la phase S_A du 8OCB est isomorphe à la phase S_{Ad} du DB7. De plus, la tendance à former une phase S_{A2} disparaît quand la concentration en DB7 est inférieure approximativement à 60 %.

3. **D'un point de vue structural.** — En termes de structure il nous a paru commode d'introduire à nouveau la notion de longueur moléculaire moyenne d'un mélange binaire :

$$L_M = xL_{DB7} + (1 - x)L_{8OCB} \quad (L_{DB7} \simeq 29 \text{ Å}, L_{8OCB} \simeq 23 \text{ Å}).$$

Insistons sur le fait qu'à l'échelle microscopique la réalité physique de cette longueur n'est pas évidente dans ces systèmes sièges de fortes interactions dipolaires.

L'analyse structurale RX sur échantillon préalablement orienté en phase nématique permet de distinguer deux domaines de même étendue dans le diagramme de phase (Fig. 2) :

- $0 < x_{DB7} < 0,5$.

Dans cette partie du diagramme, le comportement est proche de celui du 8OCB. Le système ne possède qu'une seule modulation, on n'observe pas en effet d'intensité diffusée localisée, de

Fig. 2. — Evolution de la distance de couches d et de la longueur moyenne L_M du système binaire 8OCB-DB7.

[Layer thickness d and average molecular length L_M in the 8OCB-DB7 binary system.]

plus un seul ordre de diffraction est observé sur les clichés RX [10]. La distance de couches ne varie pratiquement pas en fonction de la température (dans la limite de nos incertitudes expérimentales de l'ordre de 0,5 Å).

- $0,5 < x_{\text{DB7}} < 1$.

Nous reportons sur la figure 2 les valeurs extrêmes de la distance de couches à haute (d_{HT}) et basse température (d_{BT}) dans la ou les phases S_A . D'un point de vue général, dans cette partie du diagramme les clichés RX révèlent la présence d'une diffusion supplémentaire dont la longueur d'onde est proche de L_M , l'ordre local est donc modifié. La distance de couches croît alors assez fortement lorsque la température diminue. Qualitativement ce comportement est celui observé pour la phase S_{Ad} du DB7 [5]. L'épaisseur des couches varie linéairement avec la température en phase S_{Ad} pour $0,5 < x < 0,7$ (Fig. 3). Au-delà de 0,7, deux régimes (Fig. 4) sont observés

Fig. 3. — Evolution de l'épaisseur de couche en fonction de la température pour un mélange 8OCB-DB7 avec $x = 0,58$, dans la phase S_{Ad} *partiellement bicouche*.

[Thermal evolution of the layer thickness in partial bilayer S_{Ad} ($x_{\text{DB7}} = 0.58$).]

Fig. 4. — Evolution de l'épaisseur de couche en fonction de la température pour un mélange de 8OCB-DB7 avec $x_{\text{DB7}} = 0,80$, dans la phase S_{Ad} *partiellement bicouche* et S_{A2} *bicouche*.

[Thermal evolution of the layer thickness in the partial bilayer S_{Ad} and bilayer S_{A2} phases ($x_{\text{DB7}} = 0.80$).]

sur la courbe $d = f(T)$ qui sont dus à l'existence des deux phases S_{Ad} et S_{A2} . Dans la phase S_{A2} nous confirmons que la diffusion *moléculaire* est alors remplacée par une tache de Bragg due au blocage commensurable dans le rapport 2 des deux longueurs caractéristiques du système [2-5]. Notons que dans cette phase S_{A2} le rapport d/L_M évolue de 1,7 à 1,9 en abaissant la température et selon les concentrations (Fig. 2). Insistons sur l'évolution continue de la distance de couches au voisinage de la ligne de coexistence N- S_A tout au long du diagramme (notée d dans la partie gauche et d_{HT} dans la partie droite de la figure 2). Ce résultat est en bon accord avec les résultats du diagramme de phase établi par microscopie et AED et permet d'affirmer que la phase S_A haute température du DB7 et la phase S_A du 8OCB ne se différencient pas qualitativement (bien que l'ordre à courte distance soit différent dans les deux cas). Or jusqu'à présent, il n'a pas non plus été révélé de transition de type $S_{A1}(d/L_M \sim 1) \rightarrow S_{Ad}(d/L_M \sim 1,3)$ [11] alors que comme nous l'avons précédemment mentionné, nous avons détecté sans ambiguïté une transition de type $S_{A1}(d/L_M \sim 1) \rightarrow S_{Ad}(d/L_M \sim 1,7)$. La question se pose donc de dégager des critères, en plus de la distance de couches, permettant d'identifier ou de distinguer les phases S_{A1} *monocouche* et S_{Ad} *partiellement bicouche*. En fait, d'autres études sont en cours afin de préciser si ces différentes structures S_A ont effectivement la même symétrie. Par contre, tant d'un point de vue qualitatif que quantitatif, nous pouvons conclure que la phase S_{A2} est clairement différenciable et justifie une notation spécifique (S_{A2} ou $S_{A'}$ dans les papiers théoriques de J. Prost *et al.* [12]). De plus, notons que le symbole $S_{\tilde{A}}$ récemment introduit se réfère à une structure bidimensionnelle anisotrope de type antiphasé [2, 4, 6] donc de symétrie spatiale différente de toutes les phases S_A , bien qu'à l'échelle microscopique l'ordre local soit celui d'un S_{A2} .

Bibliographie

- [1] SIGAUD, G., HARDOUIN, F., ACHARD, M. F., GASPAROUX, H., *J. Physique Colloq.* **40** (1979) C3-356.
- [2] HARDOUIN, F., LEVELUT, A. M., BENATTAR, J. J., SIGAUD, G., *Solid State Commun.* **33** (1980) 337.
- [3] SIGAUD, G., HARDOUIN, F., ACHARD, M. F., LEVELUT, A. M., *J. Physique* **42** (1981) 107.
- [4] HARDOUIN, F., SIGAUD, G., NGUYEN HUU TINH, ACHARD, M. F., *J. Physique Lett.* **42** (1981) L-63.
- [5] HARDOUIN, F., LEVELUT, A. M., SIGAUD, G., *J. Physique* **42** (1981) 71.
- [6] LEVELUT, A. M., TARENTO, R. J., HARDOUIN, F., ACHARD, M. F., SIGAUD, G., *Phys. Rev. A*, to be published.
- [7] LYDON, J. E., COAKLEY, C. J., *J. Physique Colloq.* **36** (1975) C1-45.
- [8] CLADIS, P. E., BOGARDUS, R. K., DANIELS, N. B., TAYLOR, G. N., *Phys. Rev. Lett.* **39** (1977) 720.
- [9] LEADBETTER, A. J., FROST, J. C., GAUGHAN, J. P., GRAY, G. W., MOSLEY, A., *J. Physique* **40** (1979) 375.
- [10] ALS-NIELSEN, J., BIRGENEAU, R. J., KAPLAN, M., LITSTER, J. D., SAFINYA, C. R., *Phys. Rev. Lett.* **39** (1977) 1668.
- [11] NGUYEN HUU TINH, SIGAUD, G., ACHARD, M. F., GASPAROUX, H., HARDOUIN, F., *Proceed. of the 3rd Liquid Crystal Conference of the Socialist Countries, Budapest, 1979*, p. 147.
- [12] Voir par exemple : PROST, J., *J. Physique* **40** (1979) 581.
BAROIS, P., COULON, C., PROST, J., *J. Physique Lett.* **42** (1981) L-107.