

Mesures du Pouvoir Rotatoire Spécifique et du Pas de Mélanges de Benzoate de Cholestérol et de *p*-Azoxyanisole. Comparaison avec les Résultats de la Théorie de Mauguin-de Vries

PAR M. BRUNET-GERMAIN

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Faculté des Sciences, 34 Montpellier, France

(Reçu le 10 septembre 1969)

Mixtures of cholesteryl benzoate and *p*-azoxyanisole present a cholesteric phase. Measurements were made, by optical methods, of the rotatory power and pitch of mixtures containing 5, 10, 15, 20% of benzoate in *p*-azoxyanisole. Mauguin's theory, as extended by de Vries, expresses rotatory power as a function of pitch and double refraction of the thin anisotropic helically stacked layers. The results permit verification of the Mauguin-de Vries theory and, if we compare them with Cano's results for other mixtures, the Maier-Saupe theory.

Introduction

Quand certains dérivés du cholestérol sont fondus entre deux lames de verre, ils donnent, dans un certain domaine de température, des préparations qui, entre nicols croisés, rétablissent la lumière. La structure et la texture de telles préparations sont très complexes, en général, mais, si les lames sont nettoyées chimiquement de façon très énergique, il est possible d'obtenir sur des épaisseurs très faibles (de l'ordre du dixième de millimètre) des préparations optiquement homogènes, présentant un pouvoir rotatoire considérable: ces produits sont appelés cristaux-liquides cholestériques.

Il est admis que leur structure est constituée d'un empilement hélicoïdal de pas p de lamelles biréfringentes d'indices n_1 et n_2 pour la longueur d'onde λ . L'axe hélicoïdal dans les préparations homogènes est normal aux lames de verre et le pouvoir rotatoire s'observe dans la direction de cet axe.

Partant des travaux de Mauguin (1911) sur les lames nématiques hélicoïdales, de Vries (1951) a développé une théorie électromagnétique de la propagation de la lumière dans la direction de l'axe hélicoïdal qui le conduit à l'expression suivante du pouvoir rotatoire spécifique.

$$\varrho = \frac{\pi}{p} \left(2 + \frac{m'_1 - m'_2}{\lambda'} \right) \quad (1)$$

où

$$\lambda' = \lambda/p \sqrt{(n_1^2 + n_2^2)/2} = \lambda/pn$$

m'_1 et m'_2 , solutions de l'équation bicarrée

$$m'^4 - 2m'^2(1 + \lambda'^2) + (1 + \alpha - \lambda'^2)(1 - \alpha - \lambda'^2) = 0,$$

ont pour expressions:

$$m'_1 = \sqrt{1 + \lambda'^2 - \sqrt{4\lambda'^2 + \alpha^2}}$$

$$m'_2 = \sqrt{1 + \lambda'^2 + \sqrt{4\lambda'^2 + \alpha^2}}$$

avec

$$\alpha = (n_2^2 - n_1^2)/(n_1^2 + n_2^2).$$

Si α^2 est très inférieur à $4\lambda'^2$ en utilisant un développement limité de m'_1 et m'_2 la formule (1) devient

$$\varrho = -\frac{\pi}{p} \frac{\alpha^2}{4\lambda'^2(1 - \lambda'^2)}. \quad (2)$$

Si λ'^2 est très inférieur à l'unité le pouvoir rotatoire peut être écrit sous la forme:

$$\varrho = -\frac{\pi}{p} \frac{\alpha^2}{4\lambda'^2}$$

qui devient, en revenant aux paramètres fondamentaux et en supposant $2(n_1^2 + n_2^2)$ peu différent de $(n_1 + n_2)^2$:

$$\varrho = -\pi p \frac{(n_2 - n_1)^2}{4\lambda^2}. \quad (3)$$

Donc si λ n'est pas trop petit par rapport à p et s'il est suffisamment différent de $\lambda_0 = pn$, ce qui est le cas envisagé ici, le pouvoir rotatoire spécifique est, en première approximation, pour une longueur d'onde donnée, proportionnel au pas et au carré de la biréfringence.

Nous verrons plus loin dans quels cas il est utile d'employer la formule (1) sans approximation.

Cano (1967) a vérifié cette théorie en utilisant la formule (2) dans le cas de mélanges de *p*-azoxyphénétol et de benzoate de cholestérol. Cano & Martin (1969) ont ensuite montré que la coïncidence entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées était meilleure si le calcul était fait avec la formule (1).

Nous avons pensé qu'il serait intéressant de reprendre ce travail pour des mélanges de *p*-azoxyanisole et de benzoate de cholestérol.

Ces mélanges donnent par fusion, comme les mélanges de *p*-azoxyphénétol et de benzoate de cholestérol, des cristaux-liquides à structure cholestérique.

Nous avons mesuré le pouvoir rotatoire spécifique et le pas de mélanges titrant en poids 5, 10, 15, 20/100 en benzoate de cholestérol.

Ces résultats nous permettront de voir dans quelle mesure la théorie de de Vries est vérifiée.

1. Mesures

A. Mesure du pouvoir rotatoire spécifique

1. MÉTHODE DE MESURE

Contrairement aux mélanges de Cano nos mélanges passent à l'état isotrope sensiblement à la même température que le *p*-azoxyanisole pur, soit 134°.

Le mélange solide porté à la température de fusion donne une préparation d'épaisseur variable en pénétrant, par capillarité, entre une lentille cylindrique de rayon *R* connu et un plan de verre. Le four contenant la préparation est placé sur la platine d'un microscope polarisant.

En lumière monochromatique, une préparation homogène présente des franges d'égale rotation parallèles aux génératrices du cylindre. Le four, placé sur un

chariot, peut être translaté dans une direction perpendiculaire aux franges, à l'aide d'un palmer, ce qui permet de mesurer directement la position de celles-ci.

Ce procédé présente deux avantages sur la méthode utilisée par Cano qui a fait ses mesures à l'aide d'un micromètre oculaire.

(a) Les erreurs dues à la latitude de mise au point sont évitées.

(b) Les mesures peuvent être faites pour des franges plus éloignées du centre donc pour des épaisseurs plus grandes (Dans nos meilleures préparations, l'épaisseur pouvait atteindre 0,3 mm).

L'épaisseur de la préparation à l'endroit où se trouve une frange n'est pas connue car le contact entre la lentille cylindrique et le plan de verre n'est pas parfait. L'épaisseur au centre, inconnue mais faible, est éliminée en calculant la variation d'épaisseur entre la *k*ème

Tableau 1. Pouvoir rotatoire ($^{\circ} \cdot \text{mm}^{-1}$) des mélanges de *p*-azoxyanisole et de benzoate de cholestérol

t/λ	5/100							
	6907 Å	6438 Å	5890 Å	5461 Å	5086 Å	4916 Å	4800 Å	4678 Å
132°C	8500	10000	13300	17800	24200	28600	31800	37700
130	10500	12400	16600	21600	29000	33800	37800	43700
125	13600	16200	21400	27700	36800	42900	48000	54500
120	15900	18800	24700	32100	42500	49200	55200	62600
115	17600	20800	27500	35800	47100	54200	60800	69100
110	19200	22800	30000	38800	50700	58800	65500	74500
105	20500	24500	32000	41500	54000	62600	69400	79400
100	21700	25900	34000	43900	57100	66200	73100	83700
95	22800	27200	35700	46100	59800	69400	76500	87600
90	23800	28200	37200	48000	62200	71900	79400	90600
t/λ	10/100							
	6907 Å	6438 Å	5890 Å	5461 Å	5086 Å	4916 Å	4800 Å	4678 Å
132	3700	4500	6000	7800	10700	12700	15000	17700
130	4600	5600	7400	9800	13300	16000	18600	21500
125	6400	7700	10000	13300	17700	21400	24500	27800
120	7700	9400	12200	16000	21100	25300	28800	32800
115	8600	10600	13900	18200	23900	28500	32200	37000
110	9300	11500	15000	20000	26500	31200	35200	40600
105	10100	12200	16100	21300	28700	33500	37800	43700
100	10800	13000	17200	22700	30500	35700	40200	46500
95	11500	13800	18200	24000	32200	37800	42700	49300
90	12200	14600	19200	25400	33800	39900	44900	52000
t/λ	15/100							
	6907 Å	6438 Å	5890 Å	5461 Å	5086 Å	4916 Å	4800 Å	4678 Å
132	2600	3200	4300	5600	7300	8700	10000	11500
130	3300	4000	5300	6900	9000	10800	12100	14000
125	4600	5300	7100	9200	12100	14400	16000	18600
120	5400	6300	8300	10800	14100	16900	18800	22100
115	5900	6900	9100	11900	15800	18700	21100	24800
110	6400	7600	10000	13000	17200	20500	22900	26800
105	6900	8200	10800	14000	18500	22100	24700	28800
100	7400	8800	11600	15000	19900	23600	26600	30900
95	7900	9400	12400	16100	21300	25200	28400	32900
90	8500	10000	13200	17200	22700	26800	30300	34900
t/λ	20/100							
	6907 Å	6438 Å	5890 Å	5461 Å	5086 Å	4916 Å	4800 Å	4678 Å
132	2200	2500	3000	3900	5000	6000	6900	8400
130	2700	3100	3800	4800	6400	7500	8500	10000
125	3700	4100	5200	6800	8800	10200	11500	13200
120	4200	4900	6100	7900	10400	12100	13600	15700
115	4600	5300	6700	8700	11700	13800	15400	17000
110	5000	5800	7400	9600	12800	14900	16800	19400
105	5500	6300	8100	10400	13800	16100	18000	20700
100	5900	6800	8700	11300	14800	17300	19300	22200
95	6300	7400	9400	12200	15800	18400	20600	23700
90	6800	7900	10200	13000	16900	19600	22000	25200

frange et la $(k+n)$ ème frange dont les positions sont repérées de chaque côté de la génératrice correspondant à l'épaisseur minimale.

Le pouvoir rotatoire spécifique est, dans ces conditions, déterminé, avec une erreur de l'ordre de 5%, pour diverses températures et longueurs d'onde, ce qui a nécessité près de 1000 pointés pour chacun des mélanges étudiés.

2. RÉSULTATS

Le Tableau 1 donne les valeurs du pouvoir rotatoire (en $^{\circ} \cdot \text{mm}^{-1}$) pour les divers mélanges en fonction de la température et de la longueur d'onde.

B. Mesure du pas

1. MÉTHODE DE MESURE

Les discontinuités de Grandjean permettent de mesurer le pas de la structure cholestérique. Nous avons mesuré le pas des quatre mélanges en fonction de la température.

Une préparation identique à celle qui a été faite pour mesurer le pouvoir rotatoire spécifique, mais obtenue entre plan et lentille frottés parallèlement à une direction, présente des discontinuités de Grandjean (Fig. 1). Cette photographie fait apparaître nettement que lorsqu'existe la structure à discontinuités de Grandjean, chaque frange est détriplée ainsi que Cano (1968) l'a montré et interprété.

Une méthode analogue à celle qui a été utilisée pour mesurer les variations d'épaisseur entre deux franges, permet de déterminer les variations d'épaisseur entre deux discontinuités. Comme la variation d'épaisseur entre deux discontinuités successives est de $p/2$, ces mesures donnent le pas p .

Théoriquement la précision obtenue sur la mesure du pas, est aussi bonne que sur la mesure du pouvoir rotatoire spécifique, à savoir 5%.

En réalité les écarts observés sur des mesures faites sur des préparations différentes d'un même mélange atteignent souvent 10%.

2. RÉSULTATS

Le Tableau 2 donne le pas (en μ) des mélanges de benzoate de cholestérol et de *p*-azoxyanisole en fonction du titre et de la température.

Tableau 2. Pas (μ) en fonction du titre et de la température

t/τ	5/100	10/100	15/100	20/100
134°C	3,04	1,52	1,01	0,76
130	3,08	1,54	1,03	0,77
125	3,12	1,56	1,04	0,78
120	3,15	1,57	1,05	0,78
115	3,16	1,58	1,05	0,79

Les variations du pas avec la température sont faibles. Elles ne dépassent pas les erreurs de mesure, il semble cependant qu'il soit possible d'affirmer que le pas croît légèrement quand la température décroît.

C. Conclusions relatives aux résultats expérimentaux

1. Avec une bonne approximation, les pas, à la même température, pour les divers titres, sont entre eux comme $1, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}$, c'est à dire proportionnels à l'inverse du titre.

2. Si nous faisons le rapport pour la même longueur d'onde et la même température des pouvoirs rotatoires spécifiques correspondant à deux titres différents, il apparaît que, quels que soient λ et t , ce rapport est voisin du rapport des pas. Donc les rotations sont sensiblement proportionnelles aux pas.

3. Pour un même titre et une même température le rapport R , appelé pouvoir rotatoire relatif, des valeurs du pouvoir rotatoire spécifique, ρ , prises pour une longueur d'onde λ et une longueur d'onde λ' , est approximativement indépendant de la valeur de la température.

Par exemple pour le produit à 5/100 les valeurs de R entre 90 et 132°C sont comprises entre 0,48 et 0,50 pour $\lambda' = 5461$ et $\lambda = 6907$ Å, et entre 1,79 et 1,65 pour $\lambda' = 5461$ et $\lambda = 4800$ Å.

Si les calculs sont faits pour les autres mélanges, on constate que les valeurs de R pour les mêmes longueurs d'onde λ' et λ varient peu avec le titre.

En conclusion, avec des écarts inférieurs à 6% les rapports R sont indépendants des températures et des titres dans le domaine où nous avons fait varier ces derniers.

Le Tableau 3 donne les valeurs moyennes de R pour les quatre mélanges et plusieurs températures en prenant $\lambda' = 5461$ Å.

Ces trois conclusions ont été trouvées par Cano pour les mélanges de benzoate de cholestérol et *p*-azoxyphénétol.

2. Comparaisons avec les résultats de la théorie de Mauguin-de Vries

Pour appliquer les formules de Mauguin-de Vries qui donnent le pouvoir rotatoire spécifique, il faut connaître le pas et les indices n_1 et n_2 des lamelles biréfringentes empilées hélicoïdalement.

Nous avons mesuré le pas, mais nous ne connaissons pas, pour les cholestériques purs, les valeurs de n_1 et n_2 en fonction de λ et t . C'est pourquoi nous avons fait des mélanges de benzoate de cholestérol et de *p*-azoxyanisole de titre assez faible en benzoate de cholestérol pour qu'il nous soit permis de prendre pour valeurs de n_1 et n_2 les valeurs des indices n_o et n_e du *p*-azoxyanisole. L'approximation est d'autant meilleure que le titre est plus faible.

[Nous avons donné dans une note précédente (Chatelain & Germain (Brunet), 1964)), ces valeurs de n_e et n_o pour diverses longueurs d'onde et dans le domaine de température où la phase nématique existe. Les températures indiquées dans cette note étaient celles qui étaient lues sur le thermomètre. Comme nous avions l'intention de faire seulement des comparaisons d'indices pour des températures s'écartant d'une même quantité des températures de fusion isotrope, nous

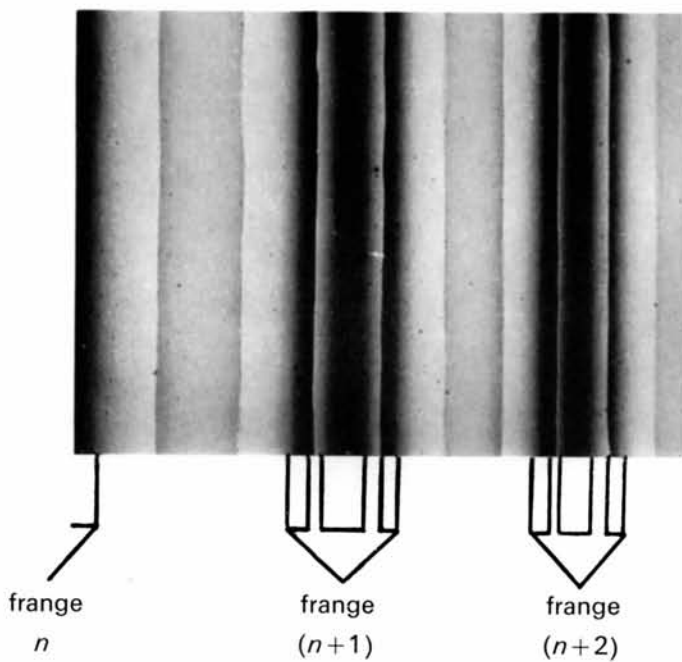


Fig. 1. Discontinuités de Grandjean dans une préparation cholestérique. (5/100 benzoate de cholesterol dans *p*-azoxyanisole) Phénomène grossi 100 fois. Deux franges de pouvoir rotatoire détripées sont visibles ainsi qu'une partie d'une autre à l'extrême gauche.

n'avons pas tenu compte de la différence de température, d'environ 3°, qui existait entre le prisme et le thermomètre. Ici les températures indiquées sont celles des préparations. Pour avoir les indices du *p*-azoxyanisole à ces températures il faut diminuer de 3° celles qui sont indiquées dans cette note.]

A. Pouvoirs rotatoires relatifs

Le formule (3):

$$\varrho = -\pi p \frac{(n_2 - n_1)^2}{4\lambda^2}$$

rend compte de la proportionnalité de ϱ à p . Le rapport R envisagé au paragraphe 1 C, peut s'écrire:

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n'_2 - n'_1)^2} \cdot \frac{\lambda'^2}{\lambda^2} \quad (4)$$

S'il est possible d'admettre que $(n_2 - n_1)$ est indépendant du titre, ce qui est sensiblement le cas pour nos mélanges, ces rapports sont indépendants du titre.

Or Chatelain (1937) a montré que le rapport $(n_2 - n_1)/(n'_2 - n'_1)$ est indépendant de la température. Il s'en suit que R doit aussi être indépendant de la température: c'est ce que nous avons trouvé au paragraphe 1 C.

Si nous calculons R par la formule (4) en prenant pour n_1 et n_2 les indices n_o et n_e du *p*-azoxyanisole pur, nous obtenons comme valeurs moyennes de R , les valeurs indiquées dans le Tableau 4.

Ces résultats sont voisins des résultats expérimentaux (Tableau 3) mais avec des écarts variant systématiquement du rouge au violet.

B. Comparaison du pouvoir rotatoire mesuré et du pouvoir rotatoire calculé

Ce calcul peut être fait par les formules (3), (2) ou (1).

Etant donné que l'hypothèse faite en supposant n_2 et n_1 respectivement égaux à n_e et n_o est d'autant plus valable que le titre est plus faible, les calculs ont été faits seulement pour le titre 5/100 à l'aide de la calculatrice IBM 360.

Par exemple:

Pour $\lambda = 5086 \text{ \AA}$ à la température de 120°C, la mesure donne $\varrho = 42500^\circ$; la formule (3), 59000°; la formule (2), 56800° et la formule (1), 47400°.

Il en est de même pour toutes les longueurs d'onde et toutes les températures: c'est la formule (1) ne comportant aucune approximation qui donne les résultats les plus proches des valeurs expérimentales. Ceci est dû au fait que, dans notre cas, α^2 n'est pas très inférieur à $4\lambda'^2$ et les développements limités de de Vries ne sont plus valables.

Le Tableau 5 donne à titre d'exemple pour $\lambda = 5461 \text{ \AA}$ et $\tau = 5/100$, pour diverses températures, les valeurs du pouvoir rotatoire mesurées et, au dessous, les valeurs calculées par la formule (1).

Les valeurs calculées sont supérieures d'environ 4000° aux valeurs mesurées. Les calculs ont été faits pour toutes les longueurs d'onde; les écarts relatifs varient de +25% pour $t = 132^\circ\text{C}$ et $\lambda = 6907 \text{ \AA}$ à +8% pour $t = 95^\circ\text{C}$ et $\lambda = 4678 \text{ \AA}$.

Par hypothèse les valeurs de n_2 et n_1 des indices de la lame élémentaire ont été prises égales aux valeurs des indices n_e et n_o du *p*-azoxyanisole. Or il y a 5/100 de benzoate de cholestérol dont les indices et surtout la biréfringence sont probablement plus faibles.

Cependant, l'erreur ainsi faite sur la biréfringence ne suffit pas à expliquer la différence entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées.

D'autre part en prenant pour valeurs des indices les valeurs de n_e et n_o nous supposons que les molécules de *p*-azoxyanisole se placent, à l'agitation thermique près, perpendiculaires à l'axe hélicoïdal; il se peut qu'elles prennent une position oblique, ce qui diminuerait les valeurs des indices. Il est possible de choisir l'obliquité de façon que les valeurs mesurées et calculées coïncident pour une longueur d'onde et une température donnée. Cano (1967) a fait un tel calcul. Mais ce calcul n'est pas satisfaisant car il subsiste des écarts systématiques pour les autres températures et longueurs d'onde. Il se peut que l'obliquité soit une fonction de la température.

Tableau 3. Valeurs moyennes du pouvoir rotatoire relatif pour $\lambda' = 5461 \text{ \AA}$

λ (Å)	6907	6438	5890	5461	5086	4916	4800	4678
R	0,50	0,59	0,77	1	1,32	1,56	1,75	2,02

Tableau 4. Valeurs moyennes du pouvoir rotatoire relatif calculées d'après la théorie de De Vries pour $\lambda' = 5461 \text{ \AA}$

λ (Å)	6907	6438	5890	5461	5086	4916	4800	4678
R	0,48	0,56	0,73	1	1,29	1,66	1,90	2,23

Tableau 5. Pouvoir rotatoire mesuré ϱ_m et calculé par la théorie de De Vries ϱ_c à diverses températures

t	132°C	130	125	120	115	105	95
ϱ_m	17800	21600	27700	32100	35800	41500	46100
ϱ_c	22500	25400	31600	35900	39200	45200	50500

Remarque

Dans les études faisant intervenir les rapports des pouvoirs rotatoires spécifiques, l'expression (3) a donné de bons résultats.

Cela tient à ce que les différences entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées par la formule (3) étant systématiquement de même sens se compensent, au moins partiellement, dans les rapports.

Cette expression (3) est tout de même intéressante car elle met bien en évidence les facteurs principaux agissant sur le pouvoir rotatoire, à savoir: le pas et la biréfringence.

Conclusion

La théorie de Mauguin-de Vries donne une bonne représentation qualitative des phénomènes observés et une représentation quantitative présentant des écarts systématiques assez grands. Ces écarts avec les valeurs expérimentales pourraient être diminués en introduisant l'hypothèse d'une inclinaison des molécules de *p*-azoxyanisole sur l'axe hélicoïdal, variable avec la température. Cela introduirait des paramètres supplémentaires, qui pour être probants devraient être simultanément atteints par une autre voie.

Enfin la comparaison de nos résultats avec ceux de Cano (1967) pour une même longueur d'onde et un même titre montre que les valeurs du pouvoir rotatoire spécifique sont voisines, quels que soient la longueur d'onde et le titre, à condition de les comparer aux mêmes températures réduites – c'est à dire, pour nos mélanges, à des températures s'écartant également de la température de fusion isotrope du mélange.

Ceci serait en faveur d'une extension à l'état cholestérique de la théorie de Maier & Saupe (1959, 1960) faite pour l'état nématique.

Références

- CANO, R. (1967). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **90**, 333.
 CANO, R. (1968). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **91**, 20.
 CANO, R. & MARTIN, J. C. (1969). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **92**, 386.
 CHATELAIN, P. (1937). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **50**, 280.
 CHATELAIN, P. & GERMAIN (BRUNET), M. (1964). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **259**, 127.
 MAIER, W. & SAUPE, A. (1959). *Z. Naturf.* **14 a-10**, 882.
 MAIER, W. & SAUPE, A. (1960). *Z. Naturf.* **15 a-4**, 287.
 MAUGUIN, C. (1911). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **34**, 71.
 VRIES, H. DE (1951). *Acta Cryst.* **4**, 219.

Acta Cryst. (1970). **A26**, 599

The Identification of High-Order Polytypes

BY S. MARDIX, Z. H. KALMAN AND I. T. STEINBERGER

Department of Physics, The Hebrew University, Jerusalem, Israel

(Received 3 September 1969)

A practical and fast method for the determination of the layer sequence of high-order polytypes is described. Experimentally, the method involves only the determination of the relative order of reflexion intensities and does not employ actual intensity measurements. Auxiliary information, such as the percentage of hexagonality and the cyclicity of the polytype involved, considerably shortens the computer time needed. The method was used to identify a large number of ZnS polytypes and it is applicable to other polytypic material as well.

Introduction

The number of layers in the unit cell can be readily ascertained from an oscillation photograph of the polytype. The determination of the stacking sequence of the layers, on the other hand, is a far more involved problem, especially in polytypes having a large number of layers per unit cell. This is mainly due to the fact that there are approximately $2^{n-1}/n$ possible different structures in a polytype of order n , *i.e.* in a polytype having n layers in its elementary sequence.

The usual methods employed for the identification of polytypes are:

(a) Working out probable structures and arriving at the correct one by trial and error. Many SiC and CdI₂ polytypes were identified in this manner (Verma & Krishna, 1966). The method has been feasible in these cases since most polytypes in these materials are based on small basic types. For ZnS polytypes, however, which frequently have rather long elementary sequences and no small basic types, this method is generally not suitable, due to the excessively long time required, even if using a computer, for complete identification of higher order polytypes. Only one higher order ZnS polytype (of order 22) has been identified by this method (Daniels, 1966).