

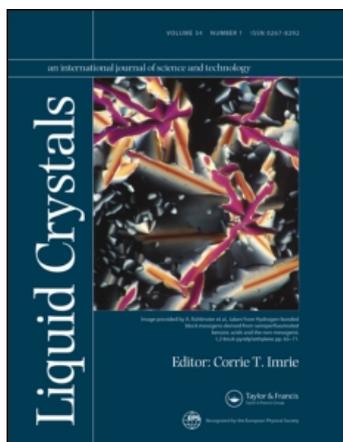
This article was downloaded by:

On: 26 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713926090>

Etude R.M.N. des effets inertiels dans un mélange de cristaux liquides nématiques d'anisotropie de susceptibilité magnétique opposée

J. P. Bayle^a; A. Khandar-shahabad^a; J. Courtieu^a

^a Laboratoire de Chimie Structural Organique, Université Paris-Sud, Orsay Cedex, France

To cite this Article Bayle, J. P. , Khandar-shahabad, A. and Courtieu, J.(1986) 'Etude R.M.N. des effets inertiels dans un mélange de cristaux liquides nématiques d'anisotropie de susceptibilité magnétique opposée', *Liquid Crystals*, 1: 2, 189 – 195

To link to this Article: DOI: 10.1080/02678298608086505

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/02678298608086505>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Etude R.M.N. des effets inertiels dans un mélange de cristaux liquides nématiques d'anisotropie de susceptibilité magnétique opposée

par J. P. BAYLE, A. KHANDAR-SHAHABAD et J. COURTIEU

Laboratoire de Chimie Structurale Organique. Bâtiment 410. Université Paris-Sud,
91405 Orsay Cedex, France

(Received 28 November 1985; accepted 18 February 1986)

L'effet de la rotation rapide dans le champ R.M.N. des mélanges de cristaux liquides nématiques d'anisotropie diamagnétique opposée est étudié. Le comportement de ces mélanges est totalement différent de celui des cristaux liquides nématiques purs. En effet quand l'anisotropie macroscopique, $\Delta\chi$, devient faible le comportement du directeur n'est plus gouverné par le couple magnétique, mais par les propriétés inertiels du milieu de telle façon qu'à des vitesses de rotation élevées le directeur du cristal liquide se trouve distribué dans le plan perpendiculaire à l'axe de rotation quelque soit la valeur de l'angle entre le champ magnétique et l'axe de rotation. Ce comportement a été étudié en suivant l'évolution du couplage F-F de $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CCl}_3$ dissout dans le mélange et aussi en suivant l'évolution des déplacements chimiques anisotropes ^{13}C d'une des composantes du cristal liquide lui-même.

N.M.R. study of inertial effects in mixtures of nematic liquid crystals of opposite diamagnetic anisotropies

Mixtures of nematics with opposite diamagnetic anisotropy behave differently to pure nematics when spun rapidly in the N.M.R. magnetic field. When the bulk anisotropy, $\Delta\chi$, becomes low, the behaviour of the director is no longer governed by the magnetic torque, but by the inertial properties of the medium in such a way that at high rotation speed the director is distributed in a plane perpendicular to the rotation axis whatever the value of the angle between the magnetic field and the rotation axis. This is clearly shown by the evolution of the F-F dipolar doublet of $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CCl}_3$ dissolved in the mixture and by the evolution of the ^{13}C chemical shift anisotropies of the aromatic carbons of one component of the nematic mixture.

1. Introduction

Nous avons montré récemment [1, 2] que lorsque l'on fait tourner un cristal liquide nématique de $\Delta\chi > 0$, autour d'un axe incliné d'un angle β (pour la définition des angles voir la figure 1) par rapport au champ magnétique le directeur s'aligne sur l'axe de rotation si $0 \leq \beta < \theta_m$ et se distribue dans un plan perpendiculaire lorsque $\theta_m < \beta \leq \pi/2$, pourvu que la vitesse de rotation soit très supérieure à la vitesse critique définie par Emsley *et al.* [3]. Si le cristal liquide est de $\Delta\chi < 0$ les résultats sont inversés, le directeur s'oriente sur l'axe de rotation pour $\pi/2 \geq \beta > \theta_m$ et se distribue dans un plan perpendiculaire à \mathbf{R} pour $\theta_m > \beta \geq 0$. On a pu interpréter ces résultats en prenant en compte le couple magnétique auquel le directeur est soumis et qui tend à aligner celui-ci parallèlement ($\Delta\chi > 0$) ou perpendiculairement ($\Delta\chi < 0$) au champ magnétique et le couple de viscosité au sens de Leslie [4] qui tend à entrainer le directeur dans la rotation autour de \mathbf{R} .

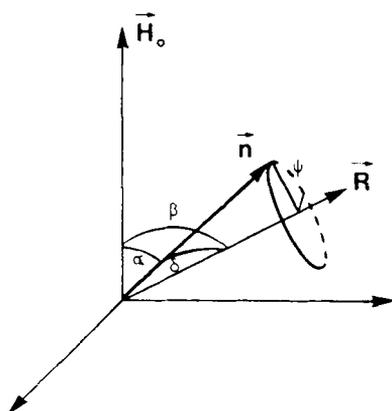


Figure 1. Repère utilisé dans le texte. La position du directeur \mathbf{n} entraîné dans la rotation est définie dans le repère lié au laboratoire par les angles α , δ . L'axe de rotation quand à lui fait un angle β avec le champ magnétique.

Ici nous nous sommes posé le problème de savoir le comportement du directeur dans le cas où $\Delta\chi \rightarrow 0$. On sait en effet que pour un mélange de cristaux liquides de susceptibilité magnétique opposée on obtient des phases nématiques de $\Delta\chi \simeq 0$. Sur l'échantillon statique il apparait une transition de phase lorsque l'on varie la température [5]. Le directeur s'oriente perpendiculairement au champ magnétique à basse température, tandis qu'il s'oriente parallèlement au champ à haute température. Par contre le comportement d'une telle phase en rotation s'est montré totalement différent de celui des cristaux liquides normaux. Nous avons donc utilisé la R.M.N. du ^{13}C pour étudier le comportement du cristal liquide lui-même et la R.M.N. du ^{19}F pour le comportement des molécules dissoutes dans la phase.

2. Données expérimentales

Le tétrachloro-1,2,2,2 difluoro-1,1 éthane a été dissous à 5 pour cent en masse dans les cristaux liquides nématiques Merck ZLI 1167 ($\Delta\chi < 0$) et MBBA ($\Delta\chi > 0$), puis dans le mélange de ces deux cristaux liquides dans le rapport 1 : 0,3 en masse [5]. Les spectres ^{19}F ont été enregistrés sur un Bruker WP60 modifié afin de permettre la rotation à l'angle magique des échantillons, l'observation du ^{19}F et celle du ^{13}C en phase solide. La sonde angle magique décrite précédemment [6] permet la rotation des échantillons liquides entre 100 et 2000 Hz pour des angles compris entre 25° et 90° du fait de la colinéarité de la bobine avec l'axe de rotation de l'échantillon. Les échantillons sont contenus dans un tube RMN de 5 mm de diamètre et de 15 mm de longueur, ce tube est inséré dans un rotor cylindrique de 10 mm de diamètre. L'homogénéité est réglée *in situ* en ^{19}F sur le signal de précession libre du composé dissous et ceci pour chaque angle β .

Pour les spectres ^{13}C obtenus au même champ la polarisation croisée et le découplage de puissance ont été utilisés de manière à générer l'aimantation ^{13}C et découpler les protons pendant l'observation [7].

La figure 2 montre deux spectres ^{19}F et ^{13}C obtenus en rotation.

3. Résultats

Pour visualiser l'effet de la rotation sur les cristaux liquides on peut examiner l'évolution du couplage dipolaire résiduel D_{FF}^β et l'écran électronique $\sigma_{\text{izz}}^\beta$ d'un système

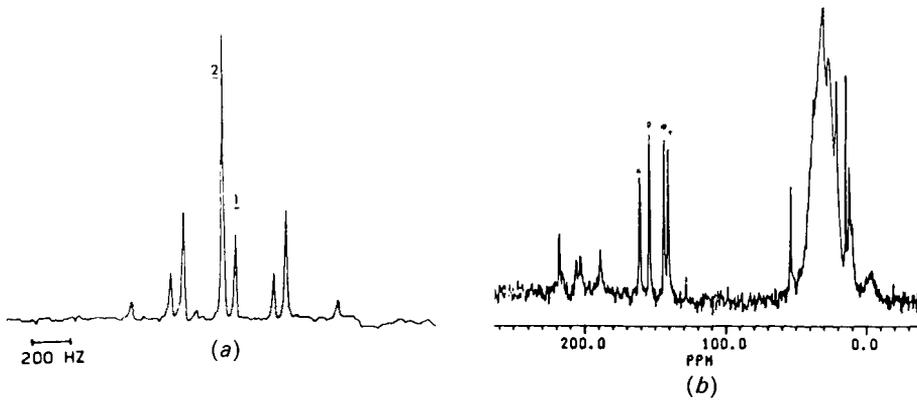


Figure 2. (a) Spectre ^{19}F de $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CCl}_3$ dissout dans le cristal liquide nématique ZLI 1167 obtenu pour un angle β de 51° et une vitesse de rotation de 130 Hz. Le directeur évolue dans le plan perpendiculaire à l'axe de rotation. On constate donc la présence pour chaque composante du doublet (notée 1 et 2) de bandes de modulation espacées de 260 Hz. (b) Spectre ^{13}C du mélange de cristaux liquides ZLI 1167-MBBA en rotation perpendiculairement au champ magnétique (vitesse de rotation 1,1 kHz). Seuls les carbones aromatiques de MBBA présentent suffisamment d'anisotropie et sont suffisamment isolés pour permettre d'étudier l'orientation de la phase. 500 précessions libres ont été accumulées afin d'obtenir un rapport signal/bruit suffisant. Après une étape de polarisation croisée durant typiquement 10 ms, les protons ont été découplés par un champ HF forte puissance durant 100 ms. Les labels des raies sont utilisés dans la figure 6.

A_2 ($\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CCl}_3$) dissout dans le cristal liquide en fonction de l'angle β entre l'axe de rotation et le champ magnétique dans différents cas, qui sont résumés ci-dessous [1, 2].

(1) Avec un cristal liquide de $\Delta\chi > 0$

$$0 \leq \beta < \theta_m \quad \begin{cases} D_{\text{FF}}^\beta = D_{\text{FF}}^0(3 \cos^2 \beta - 1)/2, \\ \sigma_{\text{izz}}^\beta = \sigma^{\text{iso}} + (3 \cos^2 \beta - 1)\Delta\sigma/2, \end{cases}$$

$$\theta_m < \beta \leq \pi/2 \quad \begin{cases} D_{\text{FF}}^\beta = -D_{\text{FF}}^0(3 \cos^2 \beta - 1)/4, \\ \sigma_{\text{izz}}^\beta = \sigma^{\text{iso}} - (3 \cos^2 \beta - 1)\Delta\sigma/4. \end{cases}$$

La figure 3 (a) (pour $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CCl}_3$ dans MBBA) suit cette loi de manière satisfaisante. De plus on observe pour $\theta_m < \beta \leq \pi/2$ tout un ensemble de bandes latérales de modulation espacées de $2\omega_r$ (figure 2 (a)) montrant que le directeur tourne bien dans un plan perpendiculaire à l'axe de rotation. Nous avons étudié ces bandes de modulation par ailleurs [8].

(2) Avec un cristal liquide de $\Delta\chi < 0$ (ZLI 1167) la figure 3 (b) montre que les résultats sont inversés c'est à dire:

$$0 \leq \beta < \theta_m \quad \begin{cases} D_{\text{FF}}^\beta = -D_{\text{FF}}^0(3 \cos^2 \beta - 1)/4, \\ \sigma_{\text{izz}}^\beta = \sigma^{\text{iso}} - (3 \cos^2 \beta - 1)\Delta\sigma/4, \end{cases}$$

$$\theta_m < \beta \leq \pi/2 \quad \begin{cases} D_{\text{FF}}^\beta = D_{\text{FF}}^0(3 \cos^2 \beta - 1)/2, \\ \sigma_{\text{izz}}^\beta = \sigma^{\text{iso}} + (3 \cos^2 \beta - 1)\Delta\sigma/2. \end{cases}$$

Constatons que pour ces cas (figures 3 (a) et (b)) les valeurs expérimentales D_{FF}^β et $\sigma_{\text{izz}}^\beta$ mesurées sur les spectres ne changent jamais de signe du fait qu'à θ_m le facteur de réduction $(3 \cos^2 \beta - 1)/2$ change de signe, compensant le changement de signe du au basculement du directeur depuis l'axe de rotation sur le plan perpendiculaire à celui-ci.

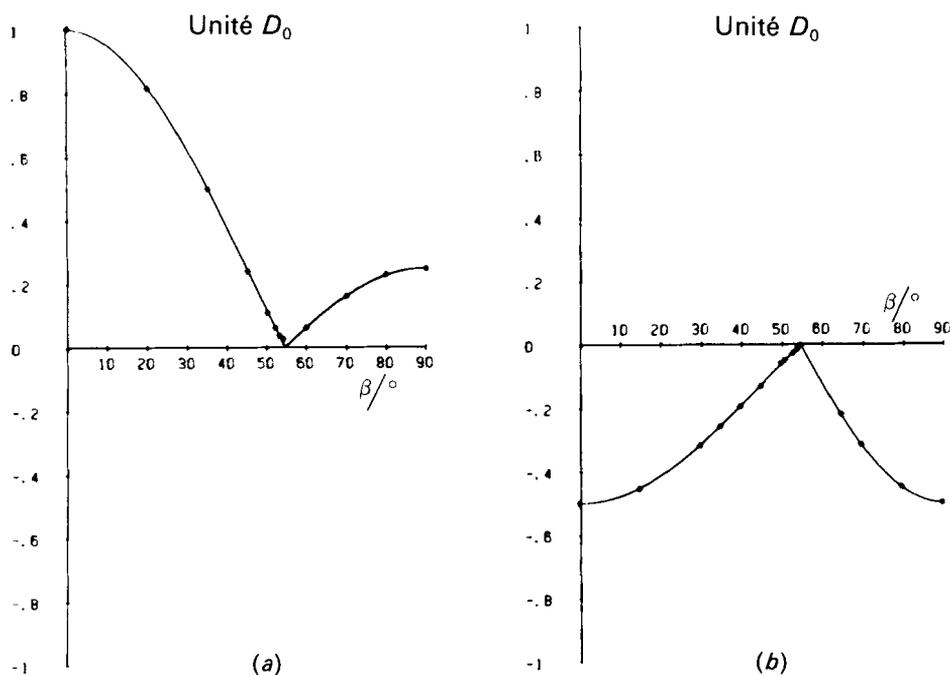


Figure 3. Couplage dipolaire F-F de $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CCl}_3$ dissout dans les cristaux liquides nématiques purs (a) MBBA et (b) ZLI 1167 en fonction de l'angle β entre l'axe de rotation et le champ magnétique. L'accord est excellent entre points expérimentaux (*) et courbe théorique (trait plein). On constate que ce couplage dipolaire garde un signe constant quelque soit l'angle β . Pour le mélange de cristaux liquides dans des proportions 1 : 0,3 le comportement expérimental est identique pour des vitesses de rotation faibles (inférieures à 20 Hz) soit dans la phase basse température (comportement ZLI 1167) soit dans la phase haute température (comportement MBBA).

(3) Dans un mélange de cristaux liquides de $\Delta\chi \simeq 0$, sur un échantillon statique, le comportement du directeur dépend de la température. Pour la température critique le directeur bascule d'une direction perpendiculaire au champ à une direction parallèle. Ce comportement est illustré sur la figure 4. En rotation, avec un mélange de cristaux liquides de $\Delta\chi \simeq 0$ la figure 5 montre que le comportement est totalement différent, en effet quelque soit l'angle β compris entre 0° et 90° , que l'on soit au-dessus ou au-dessous de la température de transition on a toujours

$$D_{FF}^\beta = -D_{FF}^0(3\cos^2\beta - 1)/4,$$

$$\sigma_{izz}^\beta = \sigma_{iso} - (3\cos^2\beta - 1)\Delta\sigma/4.$$

Ce qui permet d'affirmer que quelque soit β le directeur est distribué dans un plan perpendiculaire à l'axe de rotation pourvu que la vitesse de rotation soit suffisante. Ceci est de plus confirmé par la présence de bandes de modulation caractéristique d'un directeur en réorientation par rapport à \mathbf{R} , bandes qui s'éloignent et disparaissent à très grande vitesse ($\omega_r > 1$ kHz). On montre donc ainsi que pour des mélanges de cristaux liquides de $\Delta\chi \simeq 0$ à forte vitesse de rotation les lois qui régissent les phénomènes d'orientation du directeur ne sont plus simplement d'origine magnétique et de viscosité mais d'une autre nature.

Nous avons alors réalisé l'expérience suivante: en modifiant légèrement les concentrations de ZLI 1167 ($\Delta\chi < 0$) et MBBA ($\Delta\chi > 0$) nous avons obtenu un mélange

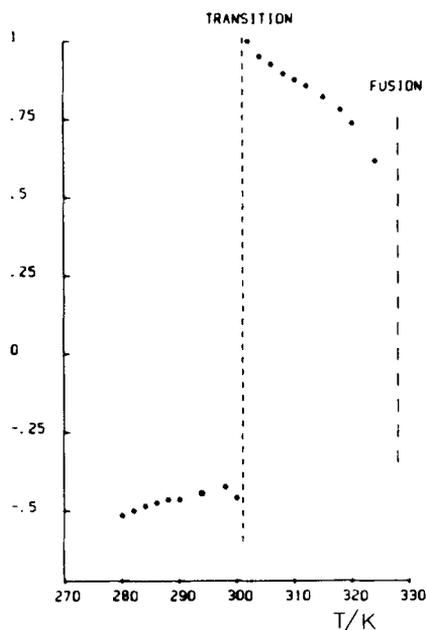


Figure 4. Couplage dipolaire F-F de $\text{CF}_2\text{Cl-CCl}_3$ dissout dans le mélange de cristaux liquides statique en fonction de la température. On constate l'existence d'une température de transition, en-dessous le directeur est orienté perpendiculairement à l'axe du champ magnétique, au-dessus celui-ci est orienté parallèlement à l'axe du champ magnétique.

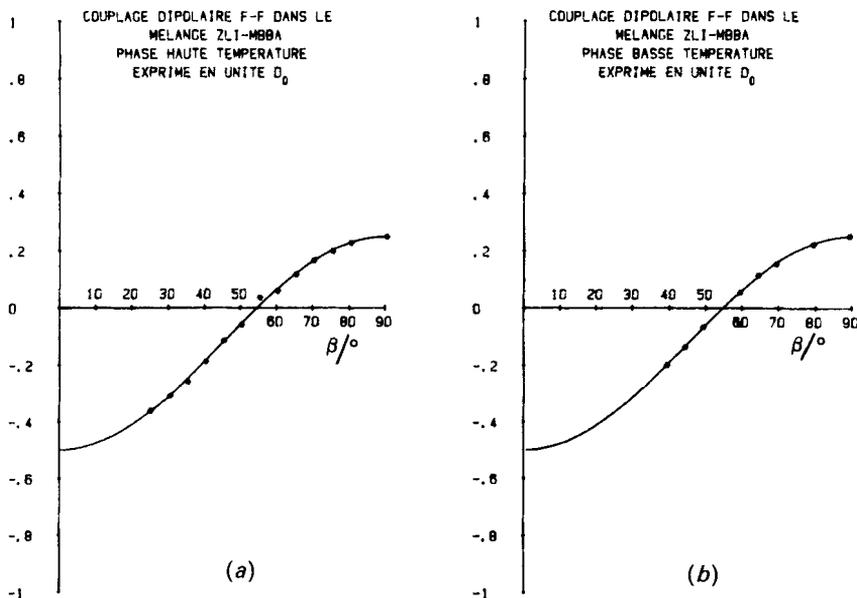


Figure 5. Couplage dipolaire F-F de $\text{CF}_2\text{Cl-CCl}_3$ dissout dans le mélange de cristaux liquides en fonction de l'angle β entre l'axe de rotation et le champ magnétique dans la phase haute température (a) et la phase basse température (b) pour des vitesses de rotation de l'ordre de 1 kHz. Le directeur est constamment orienté perpendiculairement à l'axe de rotation, ce qui explique le changement de signe du couplage dipolaire au passage de l'angle magique.

de $\Delta\chi$ très faible mais légèrement négatif. Dans ces conditions l'échantillon laissé statique s'oriente perpendiculairement au champ, donnant un couplage dipolaire et un écran électronique $D_{FF}^{90} = -D_{FF}^0/2$, $\sigma_{izz}^{90} = \sigma_{iso} - \Delta\sigma/2$ classique. En faisant tourner l'échantillon lentement à 5, 10 Hz puis 20 Hz, le comportement est identique à celui d'un cristal liquide de $\Delta\chi < 0$, mais vers 30–40 Hz le spectre se brouille et redonne à partir de 60 Hz un spectre haute résolution avec

$$D_{FF}^\beta = -D_{FF}^0(3 \cos^2 \beta - 1)/4,$$

$$\sigma_{izz}^\beta = \sigma_{iso} - (3 \cos^2 \beta - 1) \Delta\sigma/4$$

et de plus apparaissent dans le spectre des bandes de modulation caractéristiques de la rotation du directeur. Il apparaît donc que passé une certaine vitesse de rotation le directeur orienté perpendiculairement au champ magnétique bascule dans le plan perpendiculaire à **R**.

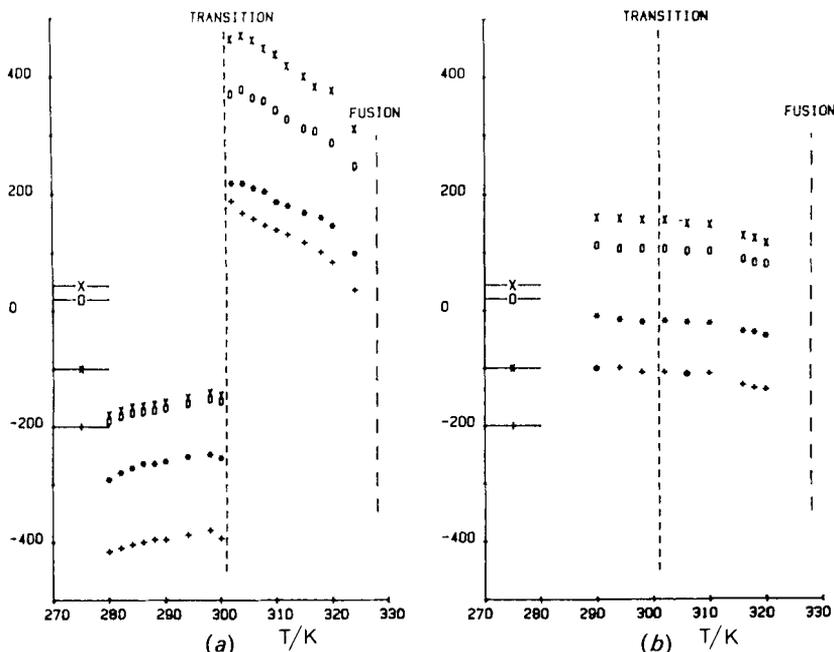


Figure 6. (a) Déplacement chimique des carbones aromatiques de MBBA (échantillon statique) en fonction de la température dans le mélange de cristaux liquides nématiques ZLI-MBBA. Avant la transition de phase le directeur est orienté perpendiculairement au champ magnétique, après parallèlement comme l'indique le facteur multiplicatif -2 sur les déplacements chimiques quand on passe de 302 K à 303 K. (b) Dans les mêmes conditions, à savoir l'axe de rotation perpendiculaire au champ magnétique mais pour une vitesse de rotation de 1 kHz on n'observe plus de basculement de l'axe du directeur pour la température de transition. Les valeurs obtenues pour les déplacements chimiques indiquent que le directeur quelque soit la température se réoriente dans le plan perpendiculaire à l'axe de rotation. Les labels associés à chaque raie sont ceux présentés sur la figure 2 (b). Les barres horizontales portant les labels x, +, o, * donnent les déplacements chimiques isotropes des carbones correspondants.

(4) La RMN du ^{13}C permet de vérifier sur le cristal liquide lui-même ce comportement décrit ci-dessus pour la molécule dissoute. En effet les C-H des cycles benzéniques présentent suffisamment d'anisotropie pour être une sonde efficace lors de l'étude de l'orientation du cristal liquide [9]. La figure 6(a) montre clairement cette

transition de phase sur le mélange de cristaux liquides statique. Le directeur bascule d'une direction perpendiculaire à une direction parallèle au champ magnétique lorsque la température de l'échantillon est augmentée.

Par contre lorsque l'échantillon est mis en rotation perpendiculairement au champ magnétique à une vitesse suffisante la transition n'est plus observée (figure 6(b)). L'anisotropie de déplacement chimique est multipliée par un facteur $+1/4$ que ce soit avant ou après la transition. Ceci indique que le directeur du mélange est dirigé, avant et après la transition, perpendiculairement à l'axe de rotation de l'échantillon. Le comportement du cristal liquide est donc identique à celui de la molécule dissoute.

4. Conclusion

Il apparait donc clairement que pour des cristaux liquides normaux de $\Delta\chi < 0$ ou > 0 les lois régissant l'orientation moléculaire lors de la rotation des échantillons à divers angles par rapport au champ magnétique sont bien décrites par l'équilibre entre les couples magnétique et de viscosité.

Par contre quand $\Delta\chi \simeq 0$ il est évident que le couple magnétique $\tau_m \propto \Delta\chi B^2$ tend vers zéro et qu'alors un autre couple de forces prend le relais de manière à systématiquement aligner le directeur perpendiculairement à l'axe de rotation c'est à dire parallèlement au champ de force d'inertie rotationnelle.

Ceci conduit à la remarque fondamentale suivante: un champ électrique agissant sur l'anisotropie de ϵ combiné à l'effet coopératif des cristaux liquides nématiques oriente \mathbf{n} sur \mathbf{E} ; un champ magnétique agissant sur l'anisotropie de χ combiné à l'effet coopératif des cristaux liquides nématiques oriente \mathbf{n} sur \mathbf{H} ; de même le champ de force \mathbf{F} induit par la rotation agissant sur l'anisotropie inertielle combiné à l'effet coopératif des cristaux liquides nématiques oriente \mathbf{n} sur \mathbf{F} . Cet effet mis en évidence par R.M.N. a pu être reproduit à l'extérieur de l'aimant par simple centrifugation.

Une étude détaillée des effets inertiels dans les nématiques et leur relation avec l'anisotropie inertielle moléculaire est actuellement en cours.

References

- [1] COURTIEU, J., ALDERMAN, D. W., GRANT, D. M., et BAYLE, J. P., 1982, *J. chem. Phys.*, **77**, 723.
- [2] COURTIEU, J., ALDERMAN, D. W., et GRANT, D. M., 1981, *J. Am. chem. Soc.*, **103**, 6783.
- [3] EMSLEY, J. W., LINDON, J. C., LUCKHURST, G. R., et SHAW, D., 1973, *Chem. Phys. Lett.*, **19**, 345.
- [4] LESLIE, F. M., 1966, *Q. Jl Mech. appl. Math.*, **19**, 357.
- [5] KHETRAPAL, C. L., et KUNWAR, A. C., 1981, *Molec. Crystals liq. Crystals*, **72**, 13.
KHETRAPAL, C. L., YEH, H. J., et SAUPE, A., 1984, *Molec. Crystals liq. Crystals*, **92**, 243.
- [6] BAYLE, J. P., 1982, Thèse d'état, Orsay, No. 2626.
- [7] PINES, A., GIBBY, M. G., et WAUGH, J. S., 1973, *J. chem. Phys.*, **59**, 569.
- [8] BAYLE, J. P., KHANDAR-SHAHABAD, A., GONORD, P., et COURTIEU, J., 1986, *J. Chim. phys.*, **83**, 177.
- [9] TEEAAR, R., ALLA, M., et LIPPMAN, E., 1982, *Org. magn. Reson.*, **19**, 134.