

This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]

On: 23 February 2013, At: 05:32

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



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Polymorphisme Smectique II. Étude par Diffraction des Rayons×de la Série des 4,4'-di (p,n-alcoxybenzylidèneamino) biphényles

Daniel Guillon Et ^a & Antoine Skoulios ^a

^a C.N.R.S., Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, 67083, Strasbourg Cédex, France

Version of record first published: 28 Mar 2007.

To cite this article: Daniel Guillon Et & Antoine Skoulios (1977): Polymorphisme Smectique II. Étude par Diffraction des Rayons×de la Série des 4,4'-di (p,n-alcoxybenzylidèneamino) biphényles, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 39:3-4, 183-194

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268947708084400>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, 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.

Polymorphisme Smectique

II. Étude par Diffraction des Rayons X de la Série des 4,4'-di(*p,n*-alcoxybenzylidèneamino)biphényles

DANIEL GUILLON et ANTOINE SKOULIOS

*C.N.R.S., Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, 67083,
Strasbourg Cédex, France.*

(Received October 11, 1976; in final form November 29, 1976)

Dans cet article, nous avons utilisé la technique de diffraction des rayons X tant aux petits qu'aux grands angles de Bragg pour étudier systématiquement le polymorphisme smectique de l'ensemble des termes pairs ($4 \leq n \leq 18$) de la série homologue des 4,4'-di(*p,n*-alcoxybenzylidèneamino)biphényles.

En se servant d'une technique de détection des rayons X à localisation linéaire, automatisée, nous avons pu enregistrer pour chaque corps smectogène un très grand nombre de clichés en fonction de la température, ce qui nous a permis de suivre l'évolution thermique de l'épaisseur des lamelles avec une grande précision: cette épaisseur diminue à mesure que la température s'élève.

Nous avons également mesuré l'évolution thermique des réflexions dues à l'arrangement orthorhombique et hexagonal des molécules dans les phases smectiques rencontrées.

In this paper, we have studied the smectic polymorphism of all the even terms from $n = 4$ up to $n = 18$ of the homologous series of 4,4'-di(*p,n*-alcoxybenzylideneamino)diphenyls. We have used low- and wide- angle x-ray diffraction.

Using an automatic linear x-ray detector, we have been able to register for each term of the series as a function of temperature a large number of x-ray patterns. This enabled us to follow with a good precision the thermal evolution of the thickness of the crystal and smectic layers. We found this thickness to decrease as the temperature increases.

We have also measured the thermal evolution of the x-ray reflexions due to the orthorhombic and hexagonal arrangement of the molecules in the smectic phases observed.

I INTRODUCTION

Dans un article précédent,¹ nous avons exposé les résultats obtenus lors de l'étude dilatométrique de l'ensemble des termes pairs de la série homologue des 4,4'-di(*p,n*-alcoxybenzylidèneamino)biphényles. Ayant à notre disposition l'évolution thermique du volume de tous les éléments de la série, nous

avons voulu connaître aussi l'évolution thermique de leurs paramètres structuraux, et en particulier de l'épaisseur des couches smectiques. Nous décrivons ici les résultats expérimentaux obtenus par la technique de diffraction des rayons X. Leur analyse jointe à celle des résultats de dilatométrie sera publiée ultérieurement.

Les diagrammes de diffraction des rayons X des phases smectiques thermotropes comportent généralement deux parties bien distinctes. Dans la région des petits angles de Bragg ($s = 2 \sin \theta / \lambda < 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$), les clichés contiennent une série de raies équidistantes, qui traduisent l'organisation lamellaire de l'édifice. La position angulaire des raies permet d'accéder à la valeur de l'épaisseur des strates smectiques. Dans la région des grands angles de Bragg ($s > 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$), se trouvent les signaux de diffraction reflétant l'organisation du système à l'échelle moléculaire.

Les différents types de phases smectiques observées à ce jour peuvent être identifiées par l'aspect des clichés de diffraction des rayons X aux grands angles de Bragg.³ Ainsi, les clichés Debye-Scherrer des phases smectiques de type A et C comportent un halo diffus ($s \sim 2 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$), indice de l'absence de corrélations rigoureuses entre les molécules à l'intérieur des strates. Ce halo est très similaire à celui enregistré pour les liquides et les corps amorphes. Les phases B et F donnent lieu à une raie relativement fine qui est communément interprétée comme l'indice d'une organisation latérale des molécules dans les couches suivant un réseau bidimensionnel hexagonal.⁴ Quant aux phases E et G, elles conduisent à des diagrammes comportant deux raies, parfois plus, révélant une organisation moins symétrique de type orthorhombique.⁵

Si les clichés Debye-Scherrer obtenus avec des échantillons mésomorphes non orientés, sont capables de fournir l'ensemble de ces informations sur la nature et l'organisation des phases smectiques, il est bien évident que la structure complète et bien détaillée ne peut être décrite avec certitude qu'au moyen de clichés obtenus à partir de "monocristaux" (monodomains).⁶ Ce n'est qu'ainsi que l'on peut démontrer qu'effectivement, l'organisation latérale des molécules dans les phases B et E est hexagonale et orthorhombique. Ce n'est ainsi également que l'angle du plan du réseau bidimensionnel avec le plan des lamelles peut être déterminé.

Dans le présent travail, nous avons délibérément choisi de n'utiliser que la technique de diffraction selon Debye-Scherrer. En effet, dans l'étude comparative des différents termes de la série homologue que nous avons considérée, plutôt que d'essayer de déterminer avec précision la structure complète de chaque phase prise individuellement, nous avons préféré étudier avec le plus de précision possible l'évolution de l'épaisseur des lamelles, aussi bien avec la température, qu'en fonction du nombre, n , d'atomes de carbone dans les chaînes aliphatiques. La connaissance de ce paramètre

jointe à celle de la densité du système, nous a semblé devoir nous fournir des renseignements intéressants sur la disposition des molécules dans l'espace.

II TECHNIQUE EXPERIMENTALE

1 Chambre de diffraction

L'ensemble du dispositif expérimental a été décrit par ailleurs.⁷ Il est toutefois utile de rappeler ici ses caractéristiques essentielles. Nous nous sommes servis d'une chambre à focalisation de type Guinier dotée d'un monochromateur à lame de quartz courbée, opérant sous vide, avec le rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre. L'enregistrement des clichés a été réalisé à l'aide d'un compteur proportionnel à localisation linéaire, associé à un analyseur multicanal. Les diagrammes de diffraction étaient enregistrés automatiquement et les résultats (espacement réciproque des réflexions) imprimés.

2 Mode opératoire

Comme pour la dilatométrie, nous avons choisi d'opérer de manière dynamique. Compte-tenu de la durée des temps de pose (180 s), nous avons opté pour une vitesse de chauffe la plus lente possible, c'est à dire 3°C/heure. Ainsi, durant l'enregistrement d'un cliché, la température ne variait que de 0.15°C. Nous avons vérifié par des cycles de chauffage et de refroidissement, que la vitesse de changement de température était suffisamment lente pour que la température lue corresponde bien à la température réelle de l'échantillon.

Pour l'enregistrement des clichés, nous avons choisi le mode d'exploitation automatique. Nous avons programmé le détecteur pour enregistrer périodiquement (200 s pour chaque période), sans intervention extérieure, l'intensité diffusée durant 180 s. Les résultats étaient directement imprimés. Une deuxième imprimante, couplée à la première, inscrivait la température correspondant à chaque cliché. L'étude du polymorphisme d'un corps donné comportait de 1500 à 2000 clichés successifs.

Mentionnons aussi les difficultés que nous avons rencontrées, liées à la texture polycristalline des échantillons. Sous l'effet de la chaleur, les échantillons, et en particulier ceux des éléments inférieurs de la série avaient en effet tendance à s'orienter spontanément en cristallites de dimension non négligeable, dont la plupart avaient en outre tendance à se disposer par rapport au faisceau direct en position de non réflexion. Seules des tentatives répétées nous ont permis d'enregistrer dans des conditions satisfaisantes les clichés dont nous avions besoin.

III RESULTATS ET DISCUSSION

1 Epaisseur des couches smectiques

Nous avons porté dans les Figures 1 à 8 l'ensemble des données expérimentales que nous avons recueillies. Les points représentatifs correspondent, chacun, à la moyenne de toutes les mesures de l'espacement que nous avons pu effectuer dans des intervalles successifs de température d'amplitude

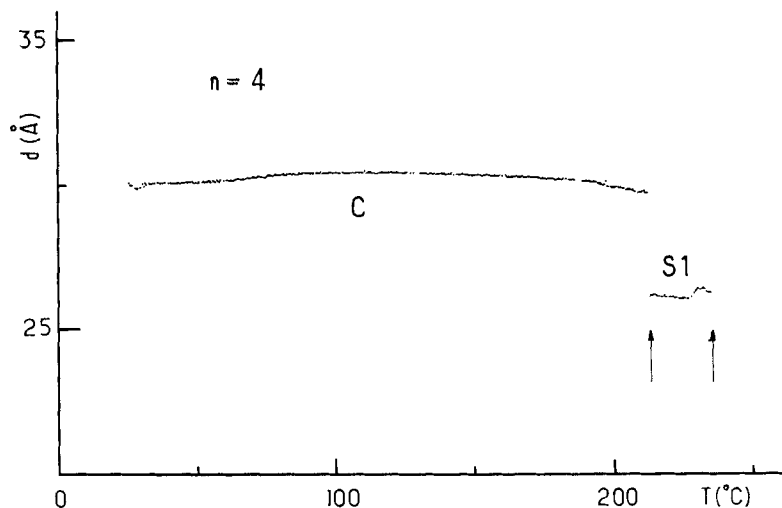


FIGURE 1 Evolution thermique de l'épaisseur des lamelles pour le terme $n = 4$.

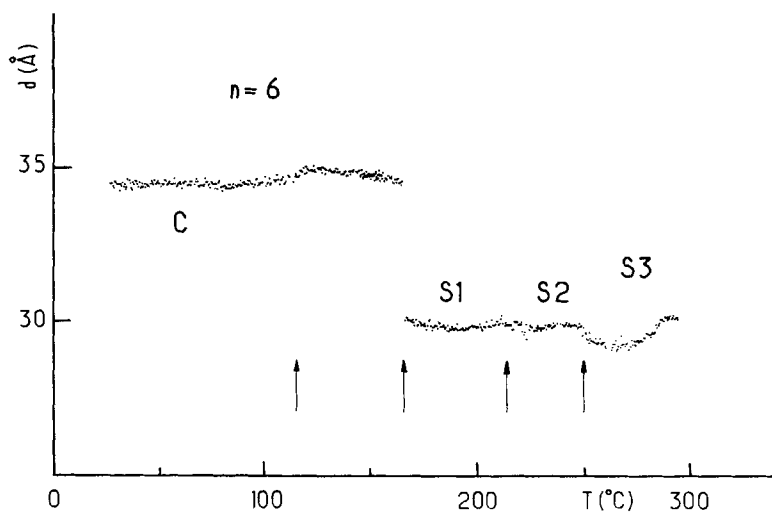
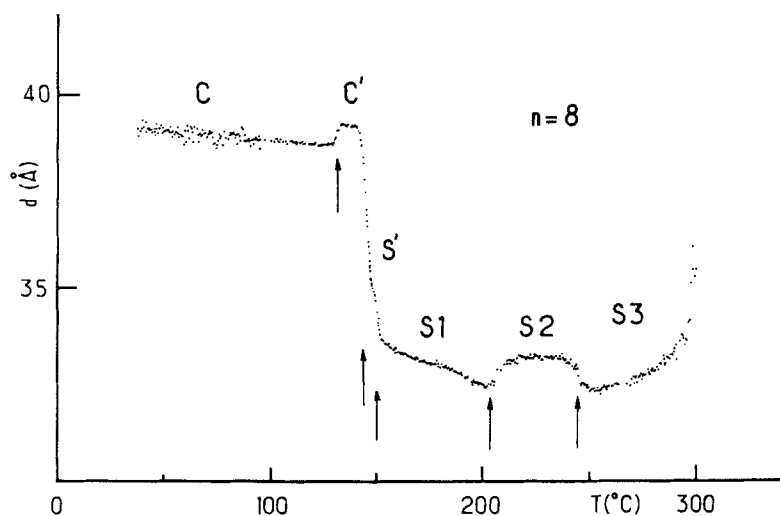
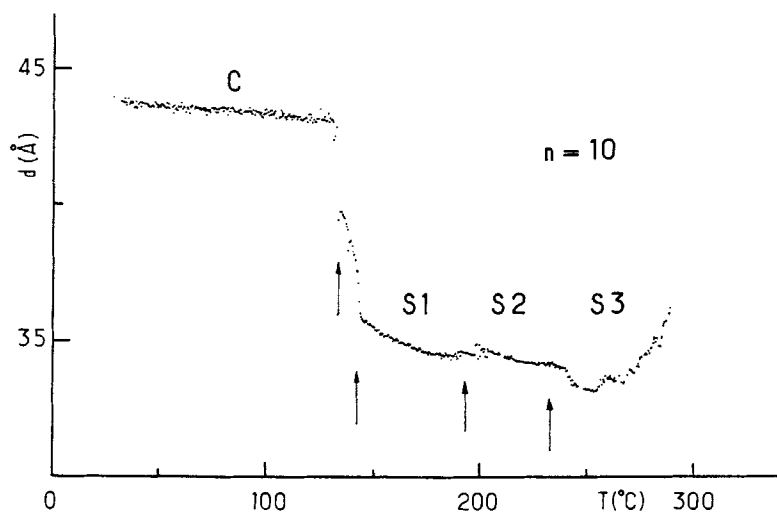
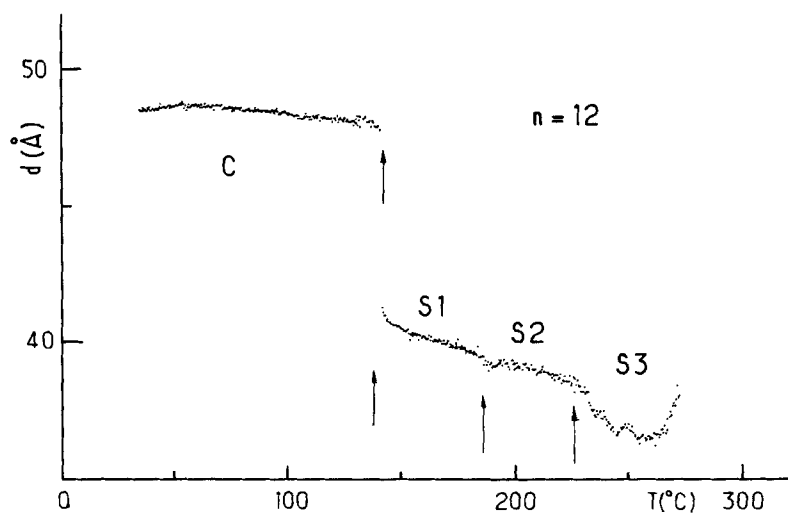
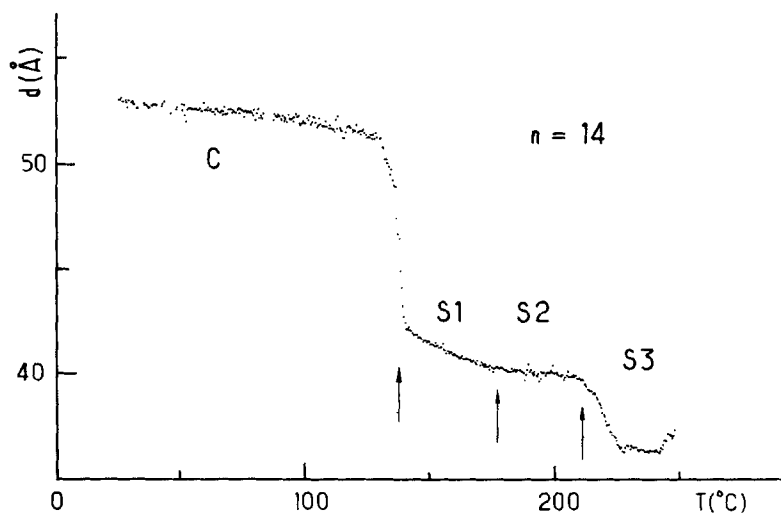
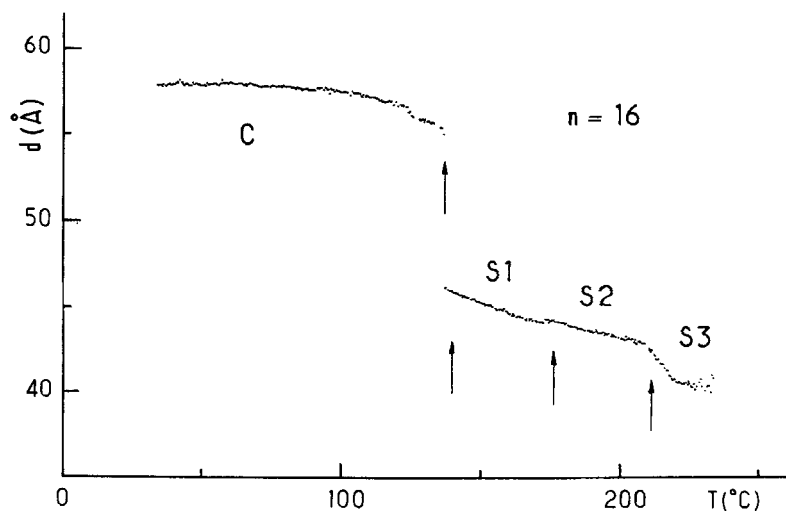
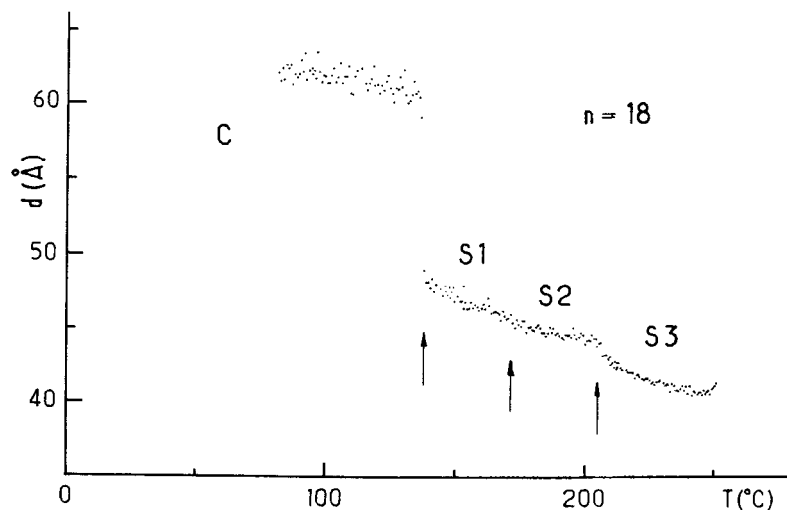


FIGURE 2 Evolution thermique de l'épaisseur des lamelles pour le terme $n = 6$.

FIGURE 3 Evolution thermique de l'épaisseur des lamelles pour le terme $n = 8$.FIGURE 4 Evolution thermique de l'épaisseur des lamelles pour le terme $n = 10$.

FIGURE 5 Evolution thermique de l'épaisseur des lamelles pour le terme $n = 12$.FIGURE 6 Evolution thermique de l'épaisseur des lamelles pour le terme $n = 14$.

FIGURE 7 Evolution thermique de l'épaisseur des lamelles pour le terme $n = 16$.FIGURE 8 Evolution thermique de l'épaisseur des lamelles pour le terme $n = 18$.

0,5°C. Les flèches indiquent les températures de transition polymorphiques déterminées par dilatométrie.¹ Notons que pour le terme $n = 4$, nous n'avons pu étudier que le cristal et la phase smectique S_1 , car nous n'avons pu réussir pour les phases suivantes à éviter l'orientation spontanée des cristaux. Notons également que pour le terme $n = 18$, la dispersion des points expérimentaux est plus forte que pour les autres termes de la série; ceci est dû au fait que ce terme avait déjà été étudié,⁷ alors que l'appareil de diffraction ne possédait pas encore une mémoire suffisante pour le lissage automatique de la distribution de l'intensité des rayons X dans chaque pic de diffraction.

Pour chaque élément de la série, la transition faisant passer la substance de la phase cristalline à la première phase mésomorphe s'accompagne d'une diminution importante de l'épaisseur des lamelles. Cette diminution est d'autant plus marquée que n est grand. Dans le cas particulier des termes $n = 8$ et $n = 10$, l'évolution de l'espacement en fonction de la température permet, comme c'était le cas pour l'évolution du volume, de déceler entre l'état cristallin et la phase smectique S_1 , l'apparition de phases intermédiaires S' . L'étroitesse extrême du domaine d'existence de ces phases nous a empêchés de les caractériser avec précision par l'épaisseur de leurs lamelles. Il est clair toutefois que celle-ci a une valeur intermédiaire entre celles relatives au cristal et à la phase S_1 . De même, dans le cas particulier des éléments $n = 8$ et $n = 6$, on peut remarquer la présence d'une transition supplémentaire, survenant à l'intérieur du domaine de stabilité de ce que l'on peut de prime abord qualifier d'état cristallin; cette transition ($C \rightarrow C'$) se traduit par une augmentation faible, mais nette de l'épaisseur des lamelles avec la température. Notons enfin que l'apparition de la phase S_1 par élévation de température est brutale, alors que la transition inverse est beaucoup plus lente; ceci se traduit par la présence simultanée dans les clichés de diffraction, enregistrés par refroidissement de la phase S_1 à des températures légèrement inférieures à la température nominale de transition, des deux séries de pics relatifs d'une part à la phase S_1 et d'autre part au cristal C . Tous ces phénomènes ont également été mis en évidence par dilatométrie.¹

Les transitions suivantes entre phases smectiques entraînent, elles, des changements beaucoup plus faibles de l'épaisseur, et réversibles en fonction de la température.

Dans le domaine de stabilité de chaque phase, l'épaisseur des lamelles varie suivant le cas, soit de façon importante, soit de façon extrêmement faible avec la température. Ainsi, dans le cas de la phase cristalline, l'espacement diminue très peu lorsque la température s'élève. Comme nous l'avons déjà signalé pour l'évolution du volume,¹ quand on s'approche de la température de transition cristal-mésophase, les courbes représentant la variation thermique de l'espacement lamellaire du cristal s'incurvent vers le bas,

et ce d'une manière d'autant plus prononcée que la longueur des chaînes aliphatiques est grande; cet effet, observé également par dilatométrie, peut sans doute être considéré comme un effet prétransitionnel se produisant dans la phase cristalline. Dans le cas de la phase S_3 , l'épaisseur des lamelles augmente avec la température, notamment pour les termes dont la longueur des chaînes aliphatiques est courte.

2 Organisation à courte échelle

Pour atteindre l'organisation des molécules à l'intérieur des couches, nous avons analysé les diagrammes de diffraction des rayons X aux grands angles de Bragg. Suivant le cas, ces diagrammes comportent soit un halo diffus, soit une raie relativement fine, soit alors une raie fine accompagnée d'une bande de largeur variable.⁸ En nous reportant aux données de la littérature,³ on a supposé que la phase S_1 est de type E, S_2 de type B et S_3 de type A ou C. Il est intéressant de noter ici que, dans le cas de la phase S_1 , la bande correspondant à l'espacement direct le plus fort a une largeur d'autant plus grande que la longueur des chaînes aliphatiques dans les molécules est grande. Si donc l'organisation latérale des molécules dans des couches est de symétrie orthorhombique, elle n'est pas développée avec la même perfection dans toutes les directions.

Nous avons porté dans les Figures 9 à 12 l'évolution thermique des raies observées aux grands angles. Nous y avons ajouté l'évolution de l'espace-

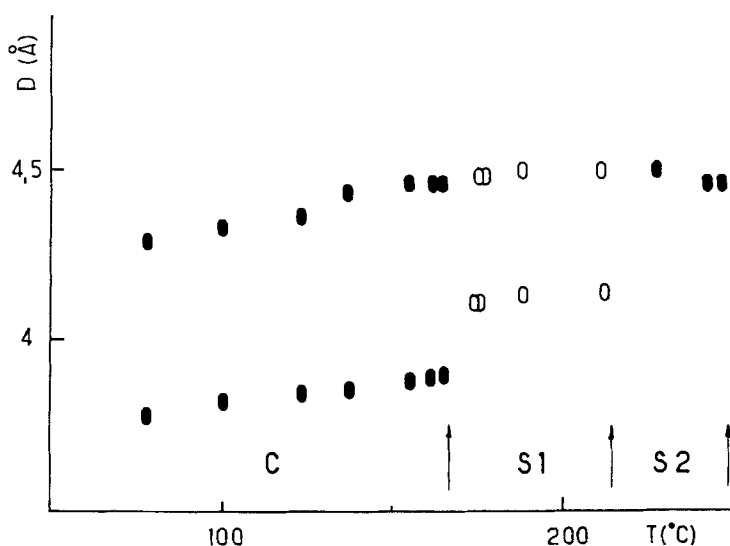


FIGURE 9 Evolution thermique de certains espacements lus aux grands angles pour le terme $n = 6$.

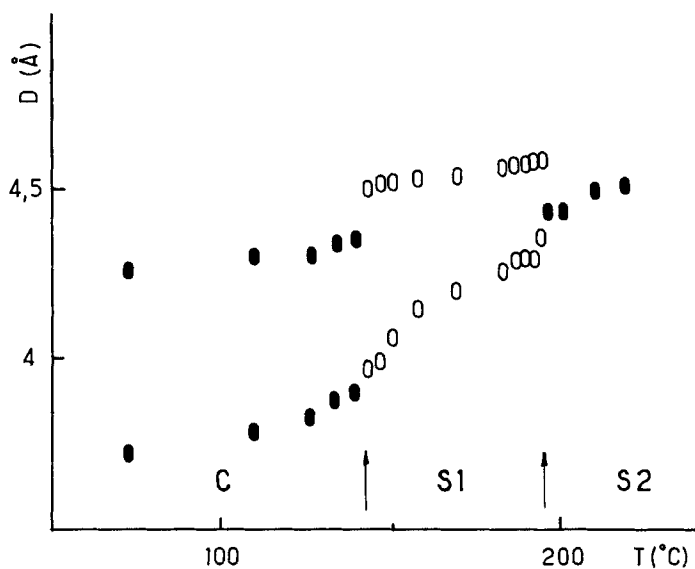


FIGURE 10 Evolution thermique de certains espacements lus aux grands angles pour le terme $n = 10$.

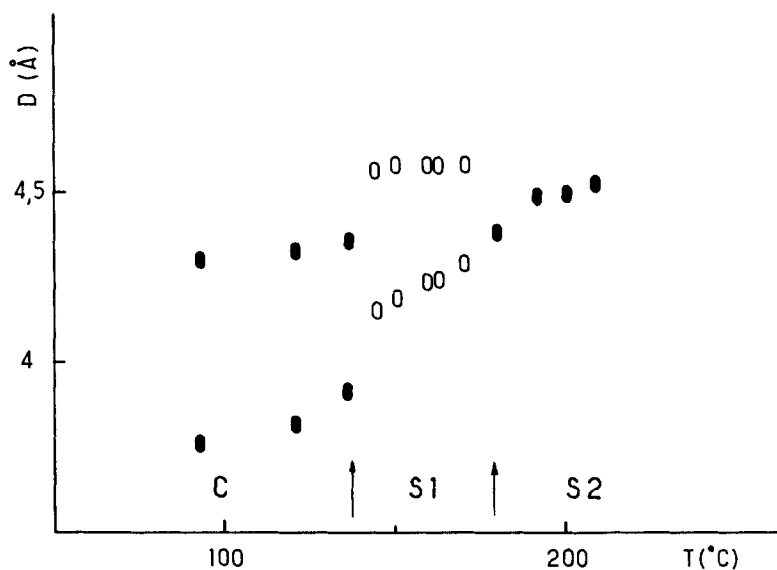


FIGURE 11 Evolution thermique de certains espacements lus aux grands angles pour le terme $n = 14$.

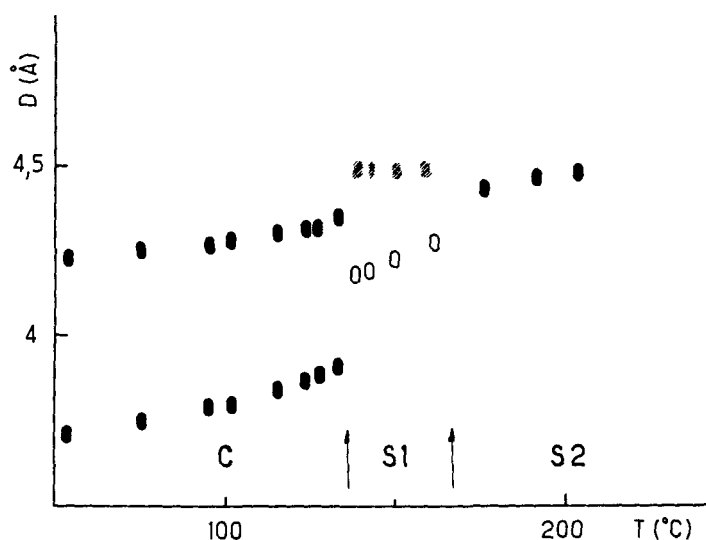


FIGURE 12 Evolution thermique de certains espacements lus aux grands angles pour le terme $n = 18$; les hachures indiquent que la raie de diffraction se présente sous la forme d'une bande plus ou moins large.

ment des deux raies les plus intenses enregistrées pour l'état cristallin. Les flèches indiquent les températures de transition polymorphiques déterminées par dilatométrie.¹ On constate, d'une part, que les transitions sont accompagnées par un changement très net, sinon brutal, de l'aspect des diagrammes et de la position des raies dans l'espace réciproque. On constate, d'autre part, que, dans le domaine de stabilité de chaque phase, l'espacement des raies augmente d'une manière plus ou moins sensible avec la température.

3 Remarques

Il est utile pour conclure cet article de commenter brièvement la précision des mesures de l'épaisseur des couches smectiques. Compte tenu du mode opératoire que nous avons suivi, et surtout du grand nombre de clichés que nous avons enregistrés pour chaque corps de la série en fonction de la température, nombre qui rend possible et significative l'analyse statistique des données de l'expérience, la détermination de l'évolution thermique de l'épaisseur des lamelles et des couches smectiques est très précise en valeur relative. Un simple étalonnage du diffractomètre, à l'aide de clichés enregistrés avec soin dans une chambre de diffraction aux très petits angles de Bragg (distance film-échantillon de 300 à 400 mm) sur tous les échantillons à température bien déterminée, suffit alors pour avoir une bonne précision

également sur la valeur absolue de l'espacement. Nous estimons que dans le cas du présent travail cette précision est de $5 \cdot 10^{-3}$. Une telle précision est utile car elle permet, d'une part, de déceler les changements d'épaisseur parfois faibles des couches smectiques tant en fonction de la température que lors des transitions, et d'autre part, de combiner avec profit, comme nous le verrons dans le prochain article de cette série,² les résultats de la diffractométrie avec ceux très précis de la dilatométrie.

Dans l'examen des diagrammes de diffraction aux grands angles de Bragg, nous avons interprété les données de l'expérience en termes de réseaux bidimensionnels orthorhombique pour la phase S_1 et hexagonal pour la phase S_2 ; quant à la phase S_3 , nous l'avons analysée en supposant un arrangement liquide des molécules à l'intérieur des strates. Nous avons donc implicitement admis que les phases S_1 , S_2 et S_3 sont respectivement de type S_E , S_B et S_A ou S_C .

Les diagrammes de diffraction aux petits angles montrent que l'épaisseur des couches diminue à mesure que les phases polymorphiques se succèdent; cette diminution est d'autant plus marquée que la longueur des chaînes aliphatiques est importante. Ce phénomène indique déjà clairement, mais nous le confirmerons dans le prochain article de la série,² que les molécules s'inclinent sur le plan des couches dès l'apparition des phases smectiques.

On serait tenté de prime abord de faire une analyse plus complète des données que nous avons recueillies et notamment d'exploiter, comme nous l'avons fait avec le volume molaire dans notre étude dilatométrique,¹ l'évolution de l'épaisseur des couches en fonction du nombre d'atomes de carbone contenus dans les chaînes aliphatiques. Toutefois, une telle analyse ne serait pas fondée, car, comme nous le verrons,² l'aire moléculaire et l'inclinaison des molécules varie d'un terme à l'autre de la série.

Nous tenons à remercier le Dr. A. Mathis pour ses conseils judicieux et les discussions fructueuses que nous avons eues avec lui.

Bibliographie

1. D. Guillon et A. Skoulios, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, sous presse.
2. D. Guillon et A. Skoulios, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **38**, 389 (1977).
3. H. Sackmann et D. Demus, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2**, 81, (1966).
4. A. M. Levelut et M. Lambert, *C.R. Hebd. Séanc. Acad. Sci.*, **272**, 1018, (1971); A. M. Levelut, Conférence Européenne sur les cristaux liquides thermotropes et leurs applications, (1975).
5. J. Doucet, A. M. Levelut, M. Lambert, L. Liebert, et L. Strzelecki, *J. Phys. Colloque C1*, **36**, C13, (1975).
6. J. Doucet, A. M. Levelut et M. Lambert, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **24**, 317 (1973).
7. D. Guillon, A. Mathis et A. Skoulios, *J. Phys.*, **36**, 695 (1975).
8. Voir Figure 6 dans: D. Guillon et A. Skoulios, *J. Phys.*, **37**, 797 (1976).