

This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]
On: 23 February 2013, At: 04:18
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>

Corrélations entre les Anisotropies Optique et Magnétique de Phases Uniaxes dans une Série Homologue de Cristaux Liquides: Application à la détermination optique des variations thermiques du paramètre d'ordre

H. Gasparoux^a, J. R. Lalanne^a & B. Martin^a

^a Université de Bordeaux I et Centre CNRS P. Pascal Domaine Universitaire, 33405, Talence, France
Version of record first published: 28 Mar 2007.

To cite this article: H. Gasparoux , J. R. Lalanne & B. Martin (1979): Corrélations entre les Anisotropies Optique et Magnétique de Phases Uniaxes dans une Série Homologue de Cristaux Liquides: Application à la détermination optique des variations thermiques du paramètre d'ordre, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 51:3-4, 221-246

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268947908084709>

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.

Corrélations entre les Anisotropies Optique et Magnétique de Phases Uniaxes dans une Série Homologue de Cristaux Liquides

Application à la détermination optique des variations thermiques du paramètre d'ordre

H. GASPAROUX, J. R. LALANNE et B. MARTIN

Université de Bordeaux I et Centre CNRS P. Pascal Domaine Universitaire, 33405 Talence, France

(Received June 7, 1978; in final form September 29, 1978)

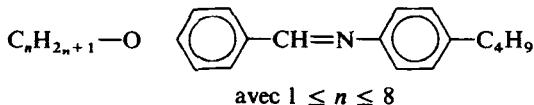
Nous avons mesuré, en fonction de la température, la birefringence optique de huit composés homologues (*p*-alcoxybenzylidene, *p-n* butylaniline) en phases nématische et smectique A, B, E. Ces résultats sont comparés à ceux déjà obtenus, dans notre laboratoire, sur les mêmes composés, par étude de l'anisotropie diamagnétique. Un très bon accord peut être noté, autorisant une détermination précise de l'ordre des transitions de phases observées. De plus, l'utilisation des modèles de champ interne de Lorentz-Vuks et Neugebauer permet la détermination des variations thermiques du paramètre d'ordre dans les phases nématisques, smectiques A et B. Une étude critique de l'extension aux cristaux liquides de l'utilisation faite par Vuks du modèle de Lorentz sphérique est présentée.

We have measured, as functions of temperature, the optical birefringence of eight homologous compounds (*p*-alcoxybenzylidene, *p-n* butylaniline) in the nematic and smectic A, B, E phases. The results are compared with the ones previously obtained in our laboratory by study of diamagnetic anisotropy. A good agreement, leading to an accurate determination of the order of the phase transitions, must be noted. Moreover, the use of Lorentz-Vuks and Neugebauer internal field models allows the determination of the thermal variations of the order parameter in nematic and smectic A and B phases. A critical study of the use of the Lorentz-Vuks model is presented.

INTRODUCTION

La birefringence optique Δn constitue probablement une des plus importantes propriétés physiques des cristaux liquides. Notre laboratoire s'étant, ces dernières années, spécialisé dans l'étude de l'anisotropie

magnétique des phases smectiques et nématiques,¹ il paraissait souhaitable de rechercher d'éventuelles corrélations entre les anisotropies optique et magnétique de phases uniaxiales d'une série de *p*-alcoxybenzylidene *p*-n butylaniline (n04) de formule générale:



Mais, outre l'intérêt que présente une telle étude quant à l'identification et l'étude des transitions de phase, les variations thermiques de Δn au sein d'une même phase rendent compte de l'évolution du paramètre d'ordre S , pour peu qu'un modèle de champ interne soit choisi. Deux modèles relativement simples, sont fréquemment utilisés: le modèle de Lorentz sphérique, utilisé sans justification par Vuks² à la détermination du champ interne dans les phases cristallines non cubiques et le modèle de Neugebauer³⁻⁴ qui tient compte de l'anisotropie orientationnelle des particules à l'intérieur de la sphère de Lorentz.

Dans une première partie, nous présentons les rappels théoriques indispensables à la compréhension de cette étude.

Dans une seconde partie, nous décrirons les méthodes expérimentales utilisées pour la préparation des échantillons, les mesures de la birefringence Δn , des indices ordinaire et extraordinaire en phase uniaxe, de l'indice moyen en phase isotrope, des masses volumiques et de l'anisotropie de la polarisabilité optique moléculaire d'ordre 1.

1 RAPPELS THEORIQUES

Dans les phases étudiées où les molécules sont supposées rigides, et de symétrie de révolution, l'ordre en un point est défini par le tenseur de second ordre en (i, j) et (α, β) :

$$S_{ij}^{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \langle 3i_\alpha j_\beta - \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} \rangle \quad (1)$$

Dans cette expression,

$$\begin{cases} \alpha, \beta = x, y, z; \text{ référentiel lié au laboratoire} \\ i, j = U, V, W; \text{ référentiel principal lié à la molécule} \end{cases}$$

i_α et j_β sont les cosinus directeurs de i et j suivant α et β .
 δ est le symbole de Kronecker.

La moyenne $\langle \rangle$ est définie par:

$$S_{ij}^{\alpha\beta} = \frac{2}{2} \int (3i_\alpha j_\beta - \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij}) f(U, V) dU dV \quad (2)$$

où f est la fonction de distribution orientationnelle normée du référentiel lié à la molécule.

Ainsi, l'ordre $S_{ij}^{\alpha\beta}$ définit, quantitativement, en un point de l'échantillon, la tendance de la molécule, située en ce point, à s'orienter dans une direction préférentielle. On peut définir, d'autre part, une fonction d'autocorrélation spatiale par

$$\langle S(r)S(r + \Delta r) \rangle$$

fonction décroissante de Δr , et qui introduit naturellement la notion de longueur de cohérence ζ . Celle-ci apparaît comme une conséquence des fluctuations spatiales de l'ordre dans le milieu.

Ces définitions étant données, nous pouvons grossièrement décrire le milieu comme étant constitué de microdomaines de dimensions de l'ordre de grandeur de la longueur de la cohérence. Ces microdomaines sont constitués de molécules orientées préférentiellement dans une direction propre au domaine. Nous supposerons qu'il n'existe pas de corrélations d'orientation entre domaines. Ceci revient à remplacer la fonction d'autocorrélation précédente par un profil rectangulaire de largeur ζ et d'amplitude $S^2(r)$.

Dans la suite de cet exposé, nous n'utiliserons que le modèle ainsi défini. Le cristal liquide sera considéré comme formé d'une infinité de microdomaines, caractérisés par le couple S, ζ (S et ζ étant fonction de la température).

La polarisabilité moléculaire sera noté α_{ij} . La polarisabilité du microdomaine sera notée a_{ij} . L'anisotropie de polarisabilité peut s'écrire d'une manière générale:

$$\Delta a_{\alpha\beta} = a_{\alpha\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} a_{\gamma\gamma} \quad (3)$$

où δ est le symbole de Kronecker. (Nous utilisons la convention de sommation d'Einstein.)

Nous appliquons un champ à ce domaine, et le champ appliqué au microdomaine est supposé égal au champ appliqué à la molécule. Nous ne faisons pas de correction de champ local sur cet ensemble macroscopiquement petit. Le nombre de molécules par microdomaine sera noté n . La loi de transformation des tenseurs de rang 2:

$$a_{\alpha\beta} = n \langle i_\alpha j_\beta \rangle \alpha_{ij} \quad (4)$$

permet d'écrire:

$$\begin{aligned}\Delta a_{\alpha\beta} &= n[a_{\alpha\beta} - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}a_{\gamma\gamma}] \\ &= n[\langle i_{\alpha}j_{\beta} \rangle \alpha_{ij} - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\langle i_{\alpha}j_{\beta} \rangle \alpha_{ij}] \\ &= \frac{2}{3}n\alpha_{ij}S_{ij}^{\alpha\beta}\end{aligned}\quad (5)$$

Soit:

$$\Delta a_{zz} = \frac{2}{3}n\alpha_{ij}S_{ij}^{zz}, \quad i, j = U, V, W \quad (6)$$

Seuls, les termes diagonaux subsistent dans la sommation:

$$\Delta a_{zz} = \frac{2}{3}n\alpha_{ii}S_{ii}^{zz} \quad (7)$$

Or:

$$S_{ii}^{zz} = \frac{1}{2}\langle 3i_z^2 - 1 \rangle \quad (8)$$

Nous appelons θ, ψ, Ψ les angles d'Euler entre les trièdres U, V, W et x, y, z et nous calculons S_{uu}^{zz} :

$$S_{uu}^{zz} = \frac{1}{2}\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad (9)$$

D'autre part:

$$\begin{aligned}S_{vv}^{zz} &= \frac{1}{2}\langle 3 \sin^2 \Psi \sin^2 \theta - 1 \rangle \\ &= \frac{3}{4}\langle \sin^2 \theta \rangle - \frac{1}{2} \\ &= \frac{3}{4}\langle 1 - \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{2} = \frac{1}{4} - \frac{3}{4}\langle \cos^2 \theta \rangle = -\frac{1}{2}(\frac{1}{2}\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle)\end{aligned}$$

D'où:

$$S_{ww}^{zz} = S_{vv}^{zz} = \frac{1}{2}S_{uu}^{zz} \quad (10)$$

Soit:

$$\begin{aligned}\Delta a_{zz} &= \frac{2}{3}n[\alpha_{uu}S_{uu}^{zz} + \alpha_{vv}S_{vv}^{zz} + \alpha_{ww}S_{ww}^{zz}] \\ &= \frac{2}{3}nS_{uu}^{zz}[\alpha_{uu} - \frac{1}{2}(\alpha_{vv} + \alpha_{ww})]\end{aligned}$$

Or, la molécule étant une toupie symétrique, nous avons:

$$\begin{cases} \alpha_{uu} = \alpha_{||} \\ \alpha_{vv} = \alpha_{ww} = \alpha_{\perp} \end{cases}$$

Soit:

$$\Delta a_{zz} = \frac{2}{3}nS_{uu}^{zz}(\alpha_{||} - \alpha_{\perp}) = \frac{2}{3}nS_{uu}^{zz}\Delta\alpha \quad (11)$$

Calculons maintenant:

$$\Delta a = a_{zz} - a_{xx}$$

$$\Delta a_{zz} = a_{zz} - \bar{a} = a_{zz} - \frac{1}{3}(2a_{xx} + a_{zz}) = \frac{2}{3}(a_{zz} - a_{xx}) = \frac{2}{3}\Delta a$$

D'où:

$$\Delta a = nS_{uu}^{zz}\Delta\alpha = \frac{1}{2}n\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle \Delta\alpha \quad (12)$$

L'anisotropie de polarisabilité du microdomaine est proportionnelle au paramètre d'ordre. Tout se passe donc comme si le microdomaine était constitué d'une assemblée de molécules alignées d'anisotropie effective

$$\alpha_e - \alpha_o = S(\alpha_{||} - \alpha_{\perp}) \quad (13)$$

La détermination du paramètre d'ordre S suppose donc les mesures:

de l'anisotropie moléculaire réelle ($\alpha_{||} - \alpha_{\perp}$) de la molécule isolée;
de l'anisotropie moléculaire effective ($\alpha_e - \alpha_o$) dans la phase orientée.

Nous avons choisi de mesurer l'intensité Rayleigh Dépolarisée Diffusée par des solutions très diluées du cristal liquide (indice CL) dans un solvant constitué de molécules d'anisotropie effective $\Delta\alpha$ aussi faible que possible (cyclohexane).

Mesure de l'anisotropie moléculaire réelle $\Delta\alpha_{CL} = \alpha_{||} - \alpha_{\perp}$ de la molécule isolée.

Il est aisément de montrer (5) que l'intensité dépolarisée diffusée par la solution i_S peut s'écrire:

$$i_S \alpha (n_S^2 + 2)^2 [N'_C \Delta\alpha_C^{*2} + N_{CL} \Delta\alpha_{CL}^2] \quad (14)$$

Les indices C et CL se rapportent respectivement au cyclohexane et à la molécule de cristal liquide.

N est le nombre de molécules par unité de volume et n_S l'indice de refraction de la solution.

Une étude des variations de l'intensité diffusée en fonction de la concentration permet, par extrapolation à dilution infinie, la détermination de $\Delta\alpha_{CL}^2$.

Mesure de l'anisotropie moléculaire effective $\alpha_e - \alpha_o$ dans la phase orientée.

Celle-ci est traditionnellement obtenue à partir de la mesure de la biréfringence optique macroscopique $\Delta n = n_e - n_o$.

Se pose immédiatement le problème du modèle choisi de champ interne. Nous rappelons, ici, très brièvement les caractéristiques essentielles et les résultats des deux modèles principalement utilisés:

Modèle de Lorentz–Vuks Vuks² propose, sans justification théorique, l'écriture de la polarisation P :

$$P_i = N \left(\frac{\overline{n^2} + 2}{3} \right) \alpha_{ik} E_k \quad (15)$$

où E_k est la k -ième composante du champ électrique.

Il utilise, ainsi, le modèle de Lorentz sphérique avec un indice de carré moyen défini par:

$$\overline{n^2} = \frac{n_e^2 + 2n_o^2}{3}$$

Il est alors aisé de montrer que:

$$S = \frac{3}{4\pi N} \frac{\Delta n}{\Delta \alpha} \frac{n_e + n_o}{\overline{n^2} + 2} \quad (16)$$

Modèle de Neugebauer^{3,4} Ce modèle utilise, également, les résultats du modèle de Lorentz sphérique, mais un terme additif est introduit tenant compte du champ rayonné par l'ensemble des molécules orientées intérieures à la sphère de Lorentz. Le calcul utilise l'approximation dipolaire. Il conduit à la relation:

$$\frac{1}{\alpha_e} + \frac{2}{\alpha_o} = \frac{4\pi N}{3} \left[\frac{n_e^2 + 2}{n_e^2 - 1} + 2 \frac{n_o^2 + 2}{n_o^2 - 1} \right] \quad (17)$$

qui, jointe à la relation de Lorenz–Lorentz permet la détermination successive de α_e et α_o et donc le calcul de S .

Dans les troisième et quatrième parties, nous reportons et discutons l'ensemble de nos résultats expérimentaux.

2 METHODES EXPERIMENTALES

2.1 La préparation des échantillons⁵

Ils sont contenus dans des cellules prismatiques ou à faces parallèles, l'écartement étant obtenu grâce à du fil d'acier de diamètre calibré à $(105 \pm 1)\mu$.

L'orientation est obtenue par dépôt de monoxyde de silicium suivant la technique introduite en 1972 par J. L. Janning⁶ et développée en France par F. Guyon et ses collaborateurs.⁷ Dans certains cas, principalement pour certaines phases smectiques B ou E, il s'est avéré nécessaire de coupler à cette contrainte orientationnelle "chimique" une orientation magnétique

(environ 10 kG). L'orientation planaire est systématiquement contrôlée par examen de la figure d'interférence en lumière convergente. Des orientations très convenables ont ainsi pu être obtenues jusqu'à des épaisseurs de 1.2 mm.

2.2 Mesure de la birefringence Δn

Le dispositif de mesure est illustré par la Figure 1.

Le faisceau laser, polarisé verticalement, traverse l'échantillon dont les lignes neutres sont à 45° de la verticale. La vibration elliptique fournie traverse une lame quart d'onde à 632.8 nm dont les lignes neutres sont verticale et horizontale. La vibration linéaire résultante peut être éteinte au moyen d'un analyseur tournant, l'extinction étant repérée à l'aide d'un photomultiplicateur couplé à un amplificateur et un enregistreur.

Un calcul très simple montre que l'angle β de rotation de l'analyseur est lié à la birefringence Δn par :

$$\Delta n = \frac{\lambda}{\pi e} \beta \pm k \frac{\lambda}{e} \quad (18)$$

où λ et e sont respectivement la longueur d'onde utilisée et l'épaisseur de l'échantillon et k un entier.

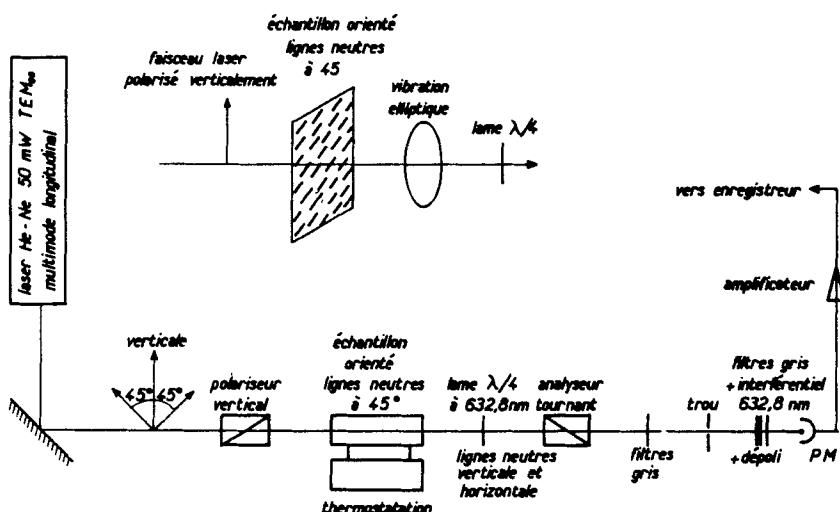


FIGURE 1 Appareil de mesure de la birefringence Δn .

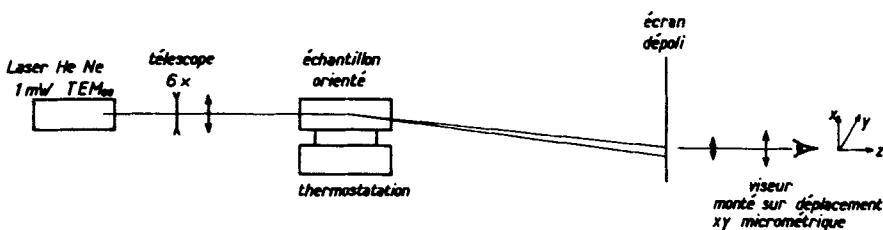


FIGURE 2 Appareil de mesure des indices en phases uniaxe et isotrope.

Trois remarques doivent être faites:

—l'angle β n'est connu qu'à $k\pi$ près. Cette méthode ne conduit donc pas à la valeur absolue de Δn dont la connaissance nécessite la mesure indépendante des indices extraordinaire et ordinaire (voir mesure e)

—l'incertitude absolue sur Δn est d'environ $7 \cdot 10^{-5}$

—nous avons mis en évidence, dans la plupart des cas, un dichroïsme des échantillons, déjà révélé par A. Saupe⁸⁻⁹ dans l'ultraviolet. Il faut noter, que, pour la méthode choisie, la valeur de β ne dépend pas de l'amplitude de ce dichroïsme. Ce dernier se traduit simplement par l'apparition, au niveau de sortie du quart d'onde, d'une ellipticité ε telle que:

$$\varepsilon = \frac{1 - t_2/t_1}{1 + t_2/t_1} \quad (19)$$

où t_1 et t_2 sont les transmissions, en amplitude, suivant les lignes neutres de l'échantillon uniaxe. L'ellipticité mesurée est, au maximum, d'environ $6 \cdot 10^{-2}$.

2.3 Mesure des indices ordinaire et extraordinaire en phase uniaxe. Mesure de l'indice moyen en phase isotrope

Nous utilisons une méthode de déviation, illustrée par la Figure 2 et similaire à celle utilisée par P. Chatelain.^{10,11}

La déviation est mesurée au moyen d'un viseur monté sur déplacement micrométrique. La biréfringence $\Delta n = n_e - n_o$ est mesurée à 3 unités de la 3ème décimale près.

En phase isotrope, l'utilisation d'une cuve prismatique (angle $3^{\circ}21'10'' \pm 2''$) permet la mesure de l'indice avec une précision absolue d'environ $8 \cdot 10^{-4}$.

2.4 Mesure des masses volumiques

Les méthodes traditionnelles conviennent mal aux faibles quantités de produits dont nous disposons et aux températures d'étude élevées. Nous

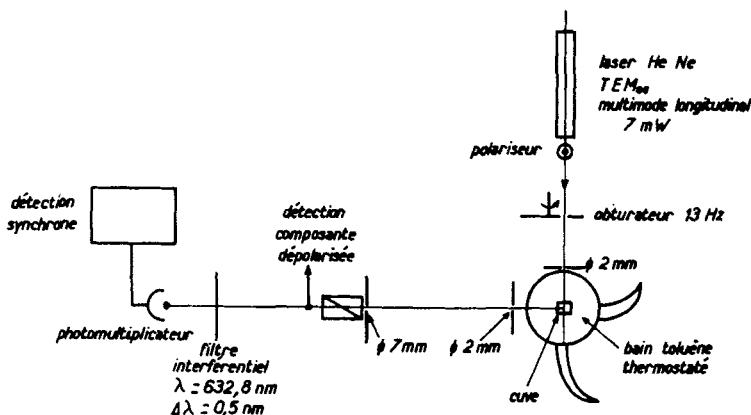


FIGURE 3 Appareil de mesure de l'anisotropie optique moléculaire.

avons utilisé un capillaire de verre calibré de section ($1,006 \pm 0,003$) mm². Une mesure optique de la variation thermique de sa longueur couplée à une pesée en phase cristallisée, permet la détermination de la masse volumique avec une précision relative de 2.10^{-2} , suffisante pour nos investigations.

2.5 Mesure de l'anisotropie de la polarisabilité optique moléculaire d'ordre 1

La Figure 3 traduit notre réalisation expérimentale.

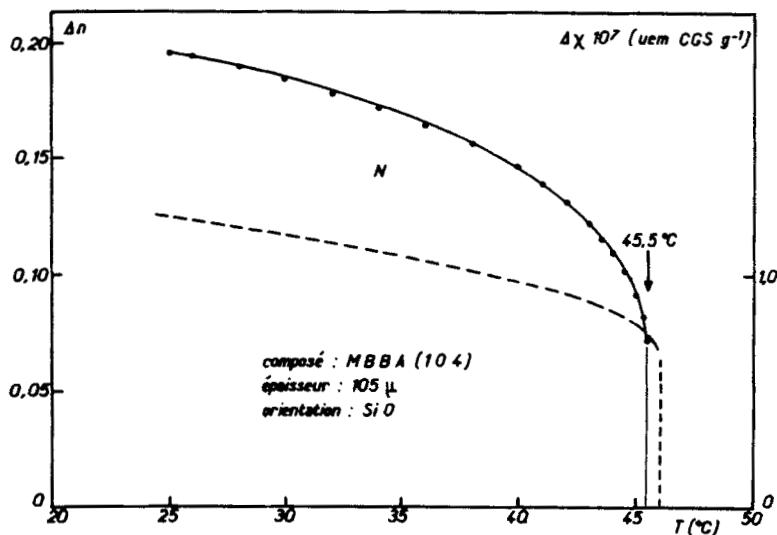
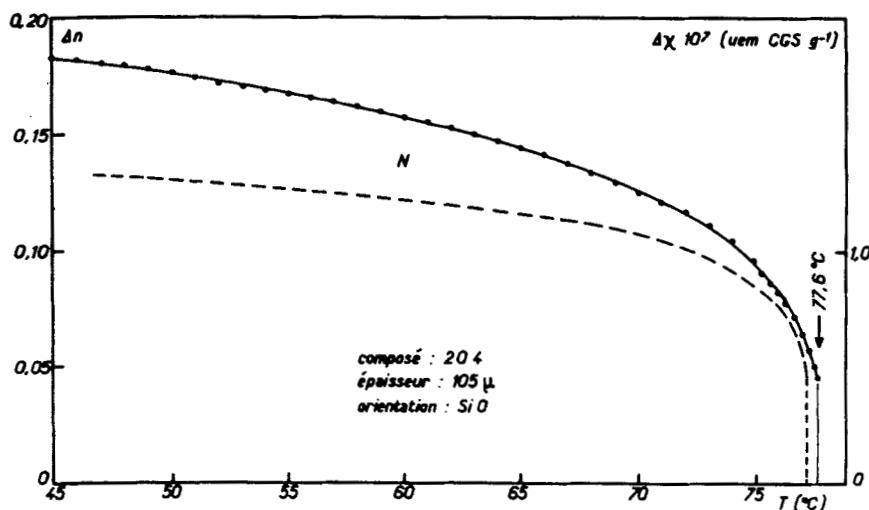
L'appareillage utilisé mesure l'intensité Rayleigh Dépolarisée Diffusée par un échantillon liquide irradié par une onde laser, et est une copie de celui développé par G. D. Patterson.¹²

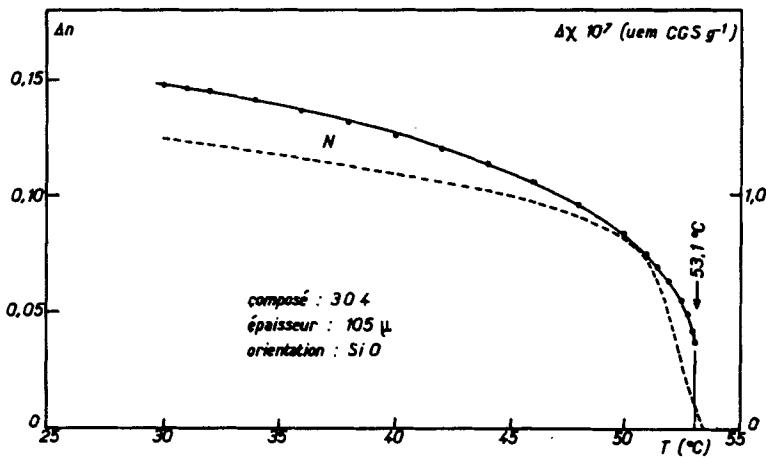
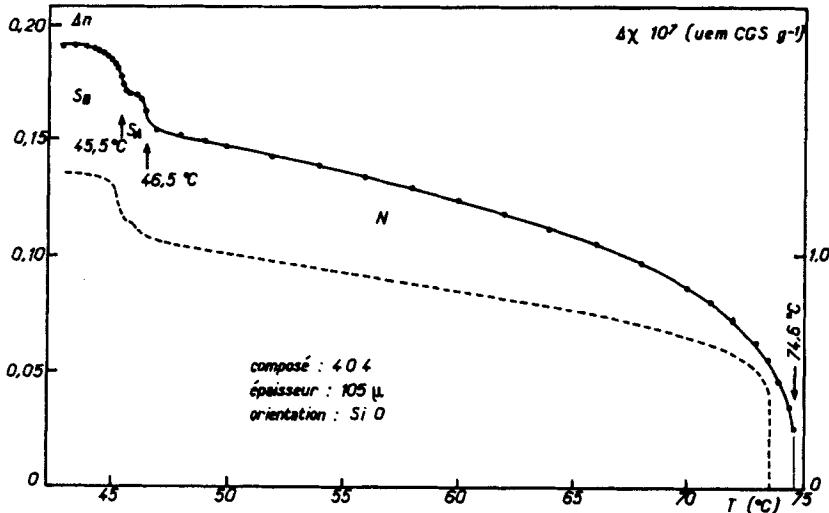
Il s'agit essentiellement d'un appareil monofaisceau, utilisant un laser He-Ne de faible puissance et de bonne stabilité énergétique, modulé basse fréquence et couplé à une détection synchrone. Un filtre interférentiel étroit sélectionne une bande passante de 0.5 nm autour de 632.8 nm. Les mesures sont effectuées à 25°C. On se reportera à la thèse de l'entre nous,⁵ qui fournit une description détaillée de la manipulation.

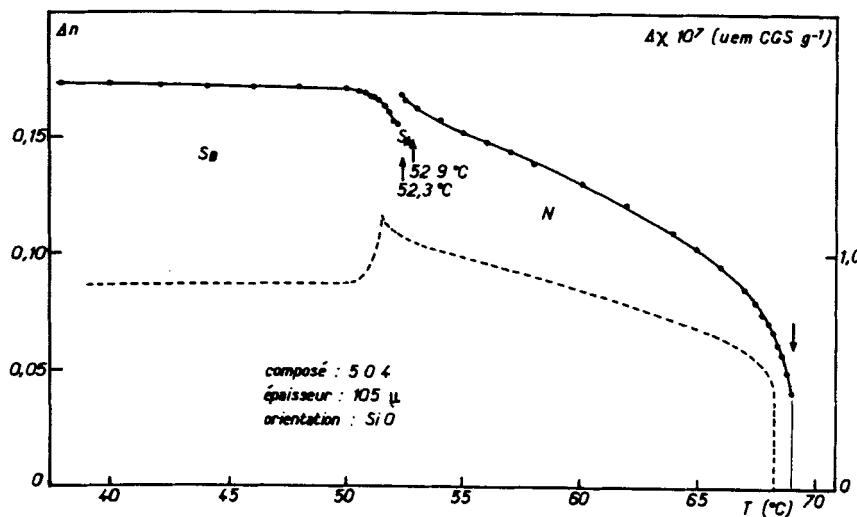
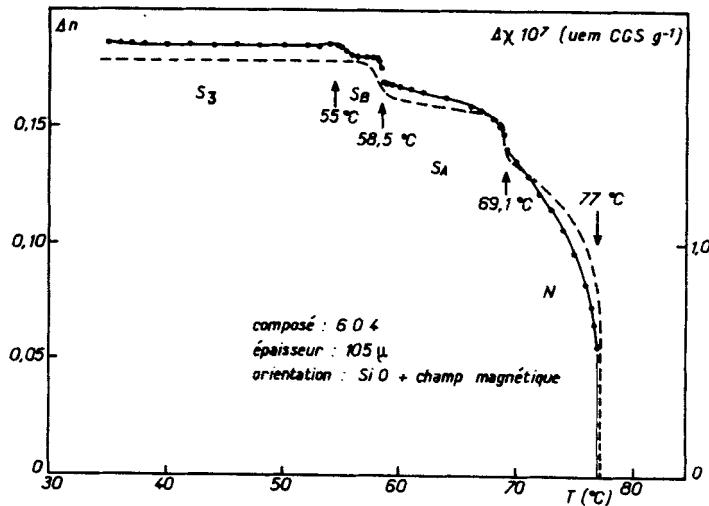
3 RESULTATS EXPERIMENTAUX

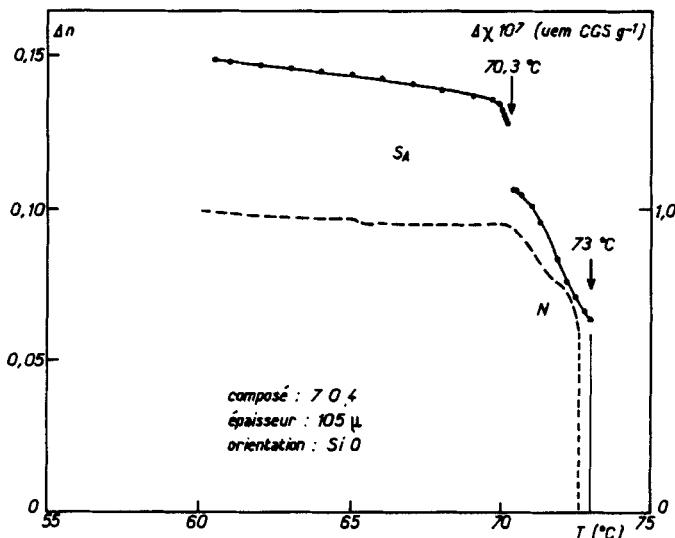
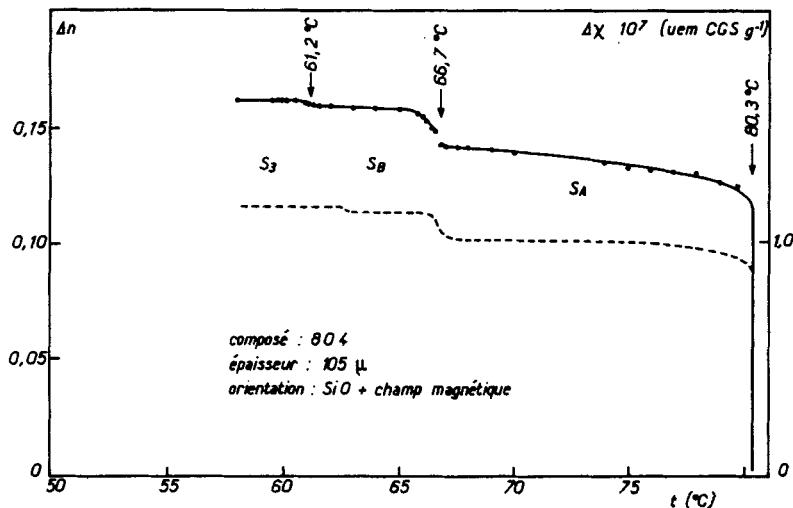
3.1 Birefringence Δn

Les valeurs expérimentales sont reportées Figures 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11. Nous y avons fait figurer, en pointillé, les valeurs de l'anisotropie diamagnétique $\Delta\chi$ mesurées dans notre laboratoire.¹

FIGURE 4 Variations de Δn en fonction de la température: composé 104.FIGURE 5 Variations de Δn en fonction de la température: composé 204.

FIGURE 6 Variations de Δn en fonction de la température: composé 304.FIGURE 7 Variations de Δn en fonction de la température: composé 404.

FIGURE 8 Variations de Δn en fonction de la température: composé 504.FIGURE 9 Variations de Δn en fonction de la température: composé 604.

FIGURE 10 Variations de Δn en fonction de la température: composé 704.FIGURE 11 Variations de Δn en fonction de la température: composé 804.

3.2 Indices ordinaire et extraordinaire en phase uniaxe; indice moyen en phase isotrope; masse volumique

Les résultats sont reportés sur le Tableau I.

TABLEAU I
Indices optiques en phases uniaxe et isotrope

Echantillons	Température °C	n_o (± 0.004)	n_e (± 0.004)	n (± 0.001)	ρ (g/cm ³) ($\pm 2\%$)
MBBA ou 104	30°	1.568	1.572		1.10
	40°	1.581	1.726		1.09
	46°			1.624	1.09
EBBA ou 204	55°	1.538	1.707		1.05
	70°	1.555	1.680		1.05
	80°			1.594	1.03
304	40°	1.553	1.679		1.05
	50°	1.566	1.649		1.03
	56°			1.592	1.01
404	44,5°	1.512	1.700		1.09
	52°	1.527	1.670		1.05
	64°	1.540	1.652		1.04
	78°			1.577	1.03
504	50°	1.519	1.689		1.04
	55°	1.530	1.680		1.01
	60°	1.547	1.641		1.00
	72°			1.575	0.99
604	40°	1.507	1.692		1.00
	57°	1.510	1.689		1.00
	60°	1.514	1.681		1.00
	66°	1.515	1.673		0.99
	72°	1.528	1.649		0.98
	80°			1.565	0.96
704	61°	1.506	1.654		1.02
	66°	1.507	1.650		1.00
	69°	1.508	1.645		1.00
	72,2°	1.531	1.607		0.99
	75°			1.563	0.98
	59°	1.507	1.670		0.99
804	64°	1.509	1.669		0.98
	69°	1.510	1.651		0.98
	75°	1.511	1.644		0.97
	82°			1.554	0.95

3.3 Anisotropie moléculaire $\Delta\alpha$ et polarisabilité moyenne $\bar{\alpha}$

Les valeurs mesurées sont reportées sur le Tableau II.

Les valeurs de $\bar{\alpha}$ ont été obtenues à partir des valeurs de l'indice moyen et de la masse volumique en phase isotrope, par application de la relation de Lorenz-Lorentz.

TABLEAU II
Mesures de $\bar{\alpha}$, $\Delta\alpha$, $\Delta\alpha/\bar{\alpha}$

Composé	$\bar{\alpha}(\text{Å}^3)$ ($\pm 3\%$)	$\Delta\alpha(\text{Å}^3)$ ($\pm 10\%$)	$\Delta\alpha/\bar{\alpha}$ ($\pm 13\%$)
104	34.3	34	0.99
204	36.7	32	0.89
304	38.3	36	0.93
404	39.5	33	0.83
504	42.9	33	0.78
604	45.4	33	0.74
704	46.2	34	0.73
804	48.8	31	0.63

4 DISCUSSION

4.1 Ordre des transitions de phase

Il faut noter le très bon accord obtenu entre les résultats des mesures optique et magnétique.

a) *Nématique \rightleftharpoons Isotope* Toutes les transitions nématique \rightleftharpoons isotope apparaissent nettement du premier ordre, en conformité avec les prévisions théoriques.¹³⁻¹⁵ La mise en évidence de l'effet pair-impair relatif à la discontinuité du paramètre d'ordre à la transition, observé dans les séries homologues,¹⁶⁻¹⁹ est difficile. En effet, la détermination précise de la discontinuité est affectée par des phénomènes expérimentaux parasites qui étaient la transition sur une faible étendue thermique. Un lissage de la courbe se produit rendant assez hasardeuse la détermination du saut de la discontinuité à la transition.

b) *Nématique \rightleftharpoons Smectique A* Ces transitions apparaissent clairement du premier ordre, à l'exception de celle du composé 504 dont l'évolution de Δn semble très faible au voisinage de la transition (en bon accord avec des

TABLEAU III

Détermination du paramètre d'ordre à l'aide des modèles de Lorentz-Vuks et Neugebauer

Echantillons	Températures (°C)	Modèle de Vuks	Modèle de Neugebauer
104	30	0.35	0.29
	40	0.29	0.18
204	55	0.39	0.49
	70	0.29	0.41
304	40	0.28	0.51
	50	0.19	0.37
404	44.5	0.46	0.83
	52	0.36	0.50
	64	0.28	0.38
504	50	0.45	0.75
	55	0.41	0.44
	60	0.35	0.36
604	40	0.53	0.74
	57	0.51	0.72
	60	0.48	0.66
604	66	0.46	0.61
	72	0.35	0.45
	61	0.43	0.81
704	66	0.41	0.69
	69	0.40	0.68
	72.2	0.23	0.47
804	59	0.55	0.75
	64	0.54	0.67
	69	0.48	0.70
	75	0.45	0.64

résultats²⁰ montrant que les transitions nématique \rightleftharpoons smectique A pouvaient être du second ordre).

c) *Smectique A \rightleftharpoons Smectique B* Dans tous les cas, nous avons noté une discontinuité certaine de Δn à la transition. Le cas du composé 504 mérite une attention particulière, puisque le paramètre d'ordre augmente nettement quand on passe de la phase smectique B à la phase smectique A. Parmi toutes les transitions étudiées, c'est la seule pour laquelle on observe une augmentation du paramètre d'ordre à la transition quand la température augmente.

Les études par voie magnétique avaient déjà mis en évidence le phénomène. Ce travail en apporte une confirmation définitive. Il est à rapprocher de récentes études approfondies, par diffraction X, de la structure des phases smectiques dans les benzylidène anilines.²¹

d) *Smectique B* \rightleftharpoons *Smectique 3* Ces phases smectiques 3 ont parfois été identifiées comme étant des phases smectiques E.²² L'examen des enregistrements relatifs aux composés 604 et 804 montre une très faible variation de Δn à la transition, en bon accord avec des résultats théoriques²³ prévoyant une transition faiblement du premier ordre.

4.2 Variations du paramètre d'ordre au sein des phases uniaxes

Nos valeurs expérimentales de Δn sont en bon accord, avec celles déjà publiées pour le composé 104 par Brunet-Germain,²⁴ Balzarini,²⁵ Subramhanyam²⁶ et Laurent.²⁷ Par contre, elles semblent inférieures à celles de Haller²⁸ (environ 10%) et de Chang²⁹⁻³⁰ (environ 50%).

Les calculs des valeurs prises par le paramètre d'ordre aux différentes températures ont été effectués pour les phases nématiques et les résultats obtenus sont portés sur le Tableau III.

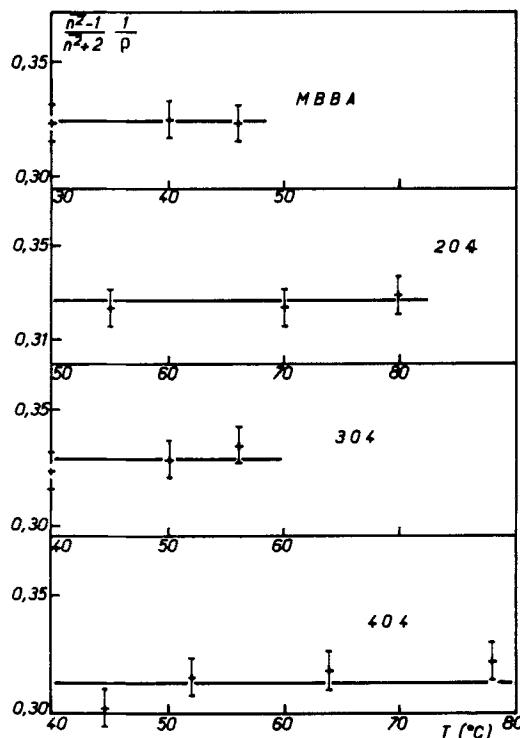


FIGURE 12 Variations du rapport $(n^2 - 1) / (n^2 + 2) 1/p$ avec la température: composés 104, 204, 304, 404.

Il faut noter les différences notables entre les valeurs obtenues au moyen des deux modèles de champ interne.

Le modèle de Lorentz sphérique, appliqué aux cristaux constitués de molécules anisotropes par M. F. Vuks et déjà préconisé ou utilisé par Haller,³¹ Blinov³² et Shen¹⁶ pour la détermination du paramètre d'ordre dans les phases orientées des cristaux liquides, conduit, comme il fallait s'y attendre, à des polarisabilités optiques moyennes sensiblement indépendantes de la température et ne variant pas lors des transitions de phases (voir Figures 12 et 13).

De plus, nos résultats (Tableau II) montrent que l'allongement de la chaîne alcanique du groupement alcoxy a peu d'effet sur l'anisotropie de la polarisabilité alors que sa valeur moyenne augmente linéairement avec le nombre d'atomes de carbone.

Les variations thermiques du paramètre d'ordre calculé par ce modèles sont reportées sur les Figures 14, 15 et 16.

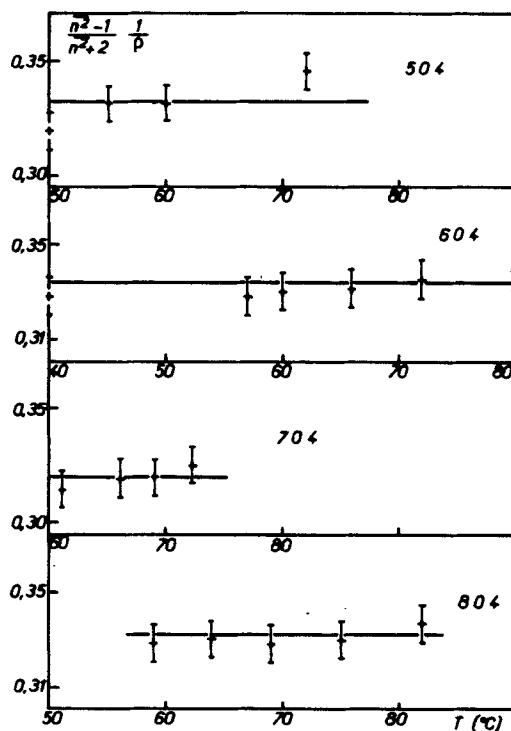


FIGURE 13 Variations due rapport $(\bar{n}^2 - 1/\bar{n}^2 + 2) 1/\rho$ avec la température: composés 504, 604, 704, 804.

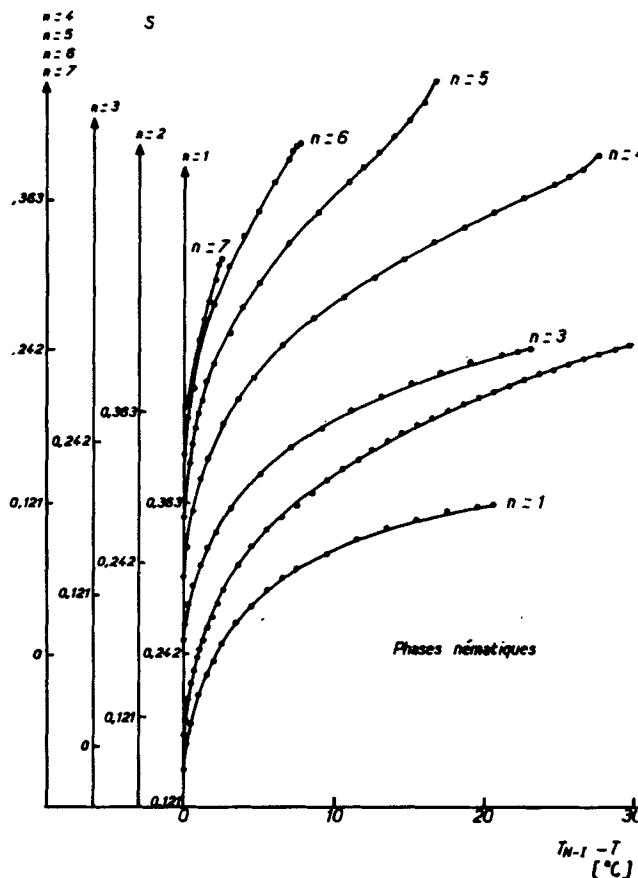


FIGURE 14 Variations de S avec la température: phases nématisques.

4.3 Paramétrage d'Haller en phase nématische

Nous avons checké à paramétrier l'évolution du paramètre d'ordre S , obtenu par utilisation du modèle de Lorentz-Vuks, en phase nématische, par une fonction de la forme proposée par Haller:³³

$$S = S_0 \left[1 - \frac{T}{T^*} \right]^\gamma$$

où S_0 , T^* et γ sont des constantes à déterminer.

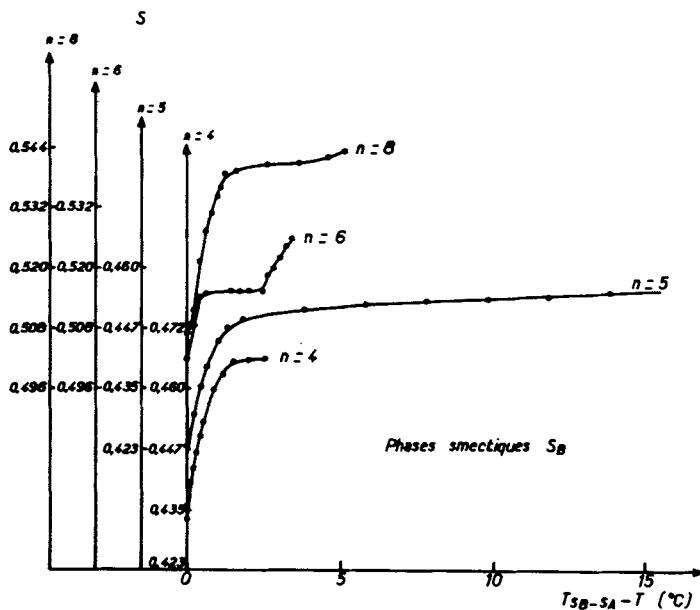


FIGURE 15 Variations de S avec la température: phases smectiques A.

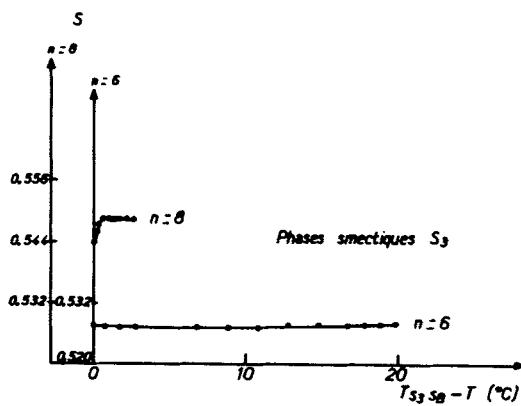


FIGURE 16 Variations de S avec la température: phases smectiques B.

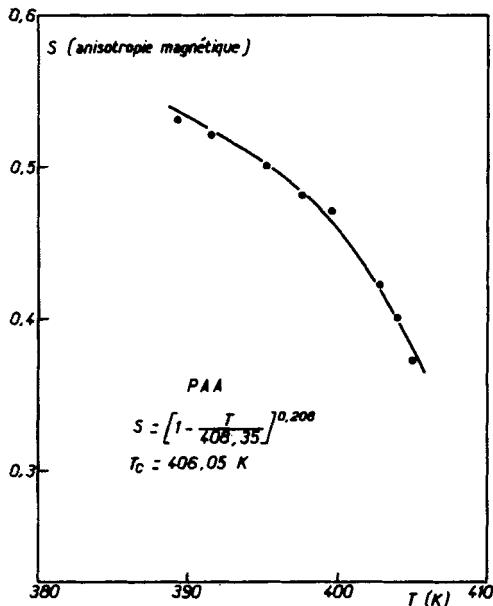


FIGURE 17 Variations de S avec la température: comparaison mesures magnétiques—paramétrage d'Haller pour le composé PAA en phase nématique.

Deux remarques relatives à cette relation s'imposent:

—la transition nématique \rightleftharpoons isotrope étant du 1er ordre, il est nécessaire que $T^* > T_c$. A cette seule condition, il existe un saut non nul du paramètre d'ordre à la transition

—il y a tout lieu de penser que $S_o = 1$, puisque l'ordre doit être parfait à $T = 0$.

Bien que sans support théorique, une telle relation semble vérifiée par l'expérience comme le montre la Figure 17. Nous y avons reporté les valeurs expérimentales du paramètre d'ordre, mesurées par l'un d'entre nous par voie magnétique¹⁵ sur le para oxy anisol et confirmées par des investigations récentes.³⁴

Un paramétrage d'Haller semble bien convenir avec les valeurs $S_o \approx 1$; $\gamma \approx 0.21$; $T^* - T_c = 2.15\text{ K}$.

Les Figures 18, 19, 20, 21, 22, 23 rendent compte du paramétrage d'Haller, appliqué à S mesuré par voie optique, obtenu grâce à une méthode de moindres carrés, et déterminé grâce au modèle de Lorentz-Vuks. Les valeurs de S_o , γ , T^* et $T^* - T_c$ sont reportées sur le Tableau IV. Il faut noter que, comme déjà remarqué par Shen¹⁶ pour une série d'azoxybenzènes, les valeurs de S_o sont notablement différentes de 1.

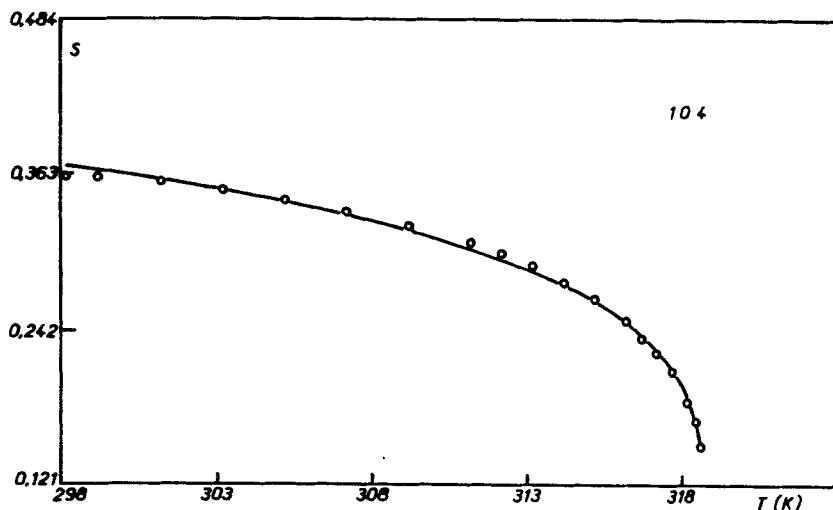


FIGURE 18 Variations de S avec la température: comparaison mesures optiques (Lorentz-Vuks)—paramétrage d'Haller pour le composé 104.

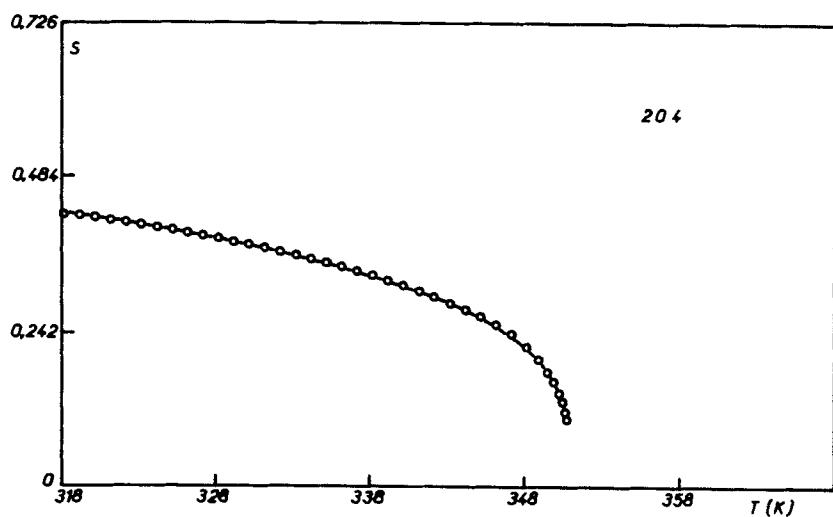


FIGURE 19 Variations de S avec la température: comparaison mesures optiques (Lorentz-Vuks)—paramétrage d'Haller pour le composé 204.

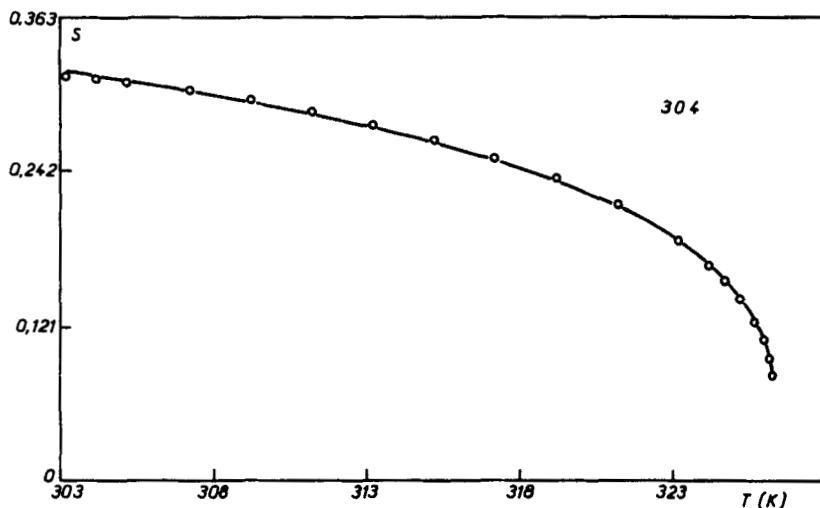


FIGURE 20 Variations de S avec la température: comparaison mesures optiques (Lorentz-Vuks)—paramétrage d'Haller pour le composé 304.

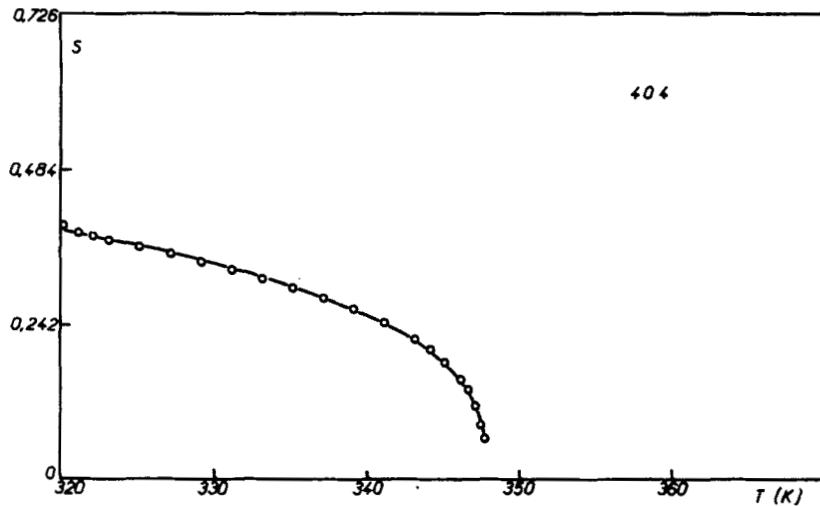


FIGURE 21 Variations de S avec la température: comparaison mesures optiques (Lorentz-Vuks)—paramétrage d'Haller pour le composé 404.

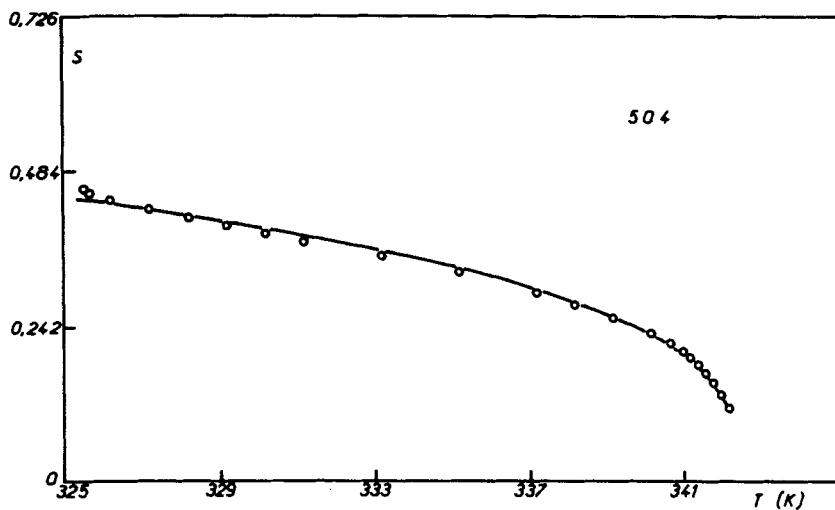


FIGURE 22 Variations de S avec la température: comparaison mesures optiques (Lorentz-Vuks)—paramétrage d'Haller pour le composé 504.

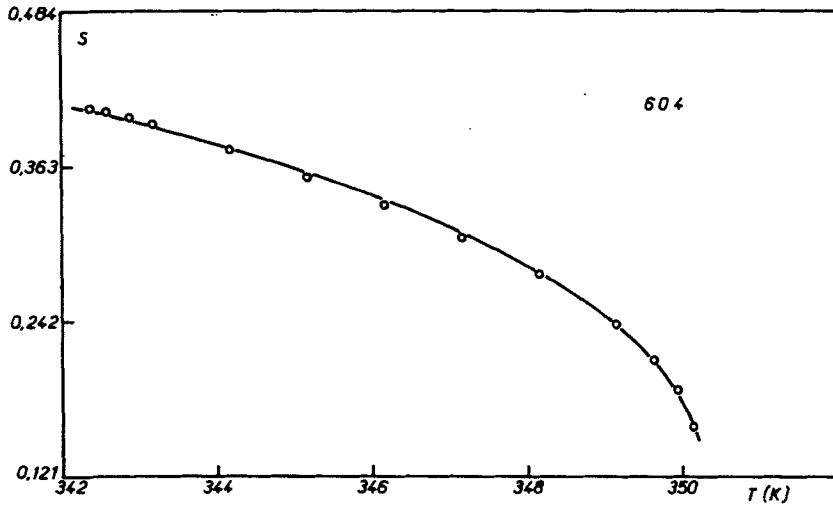


FIGURE 23 Variations de S avec la température: comparaison mesures optiques (Lorentz-Vuks)—paramétrage d'Haller pour le composé 604.

TABLEAU IV
Détermination des constantes d'Haller

Composé	S_a	γ	$T^*(^{\circ}\text{C})$ ($\pm 0.05^{\circ}\text{C}$)	$T^* - T_c$
104	0.63	0.194	45.70	0.20
204	0.82	0.275	77.80	0.20
304	0.65	0.267	53.25	0.15
404	0.89	0.328	74.65	0.18
504	1.17	0.326	69.25	0.15
604	0.12	0.293	77.35	0.35

Ce fait implique que, comme il fallait s'y attendre et si on fait confiance au paramétrage d'Haller, l'utilisation du modèle de Lorentz sphérique au calcul des propriétés anisotropes des cristaux liquides semble inopportune. Cette inadaptation constitutionnelle, déjà signalée par P. Chatelain en 1950,¹¹ est étayée par de nombreux arguments complémentaires récemment apportés par De Jeu.³⁵ Il faut cependant noter que des travaux récents³⁶ utilisent un tel modèle à la détermination de l'anisotropie moléculaire réduite $\Delta\alpha/\bar{\alpha}$.

5 CONCLUSION

Le très bon accord obtenu entre les mesures de Δn présentées dans ce mémoire et celles de $\Delta\chi$ déjà obtenues, dans notre laboratoire, par voie magnétique, permet une identification très probable de l'ordre des transitions de phase présentées par une série homologue de huit cristaux liquides. La transition $S_B \rightleftharpoons S_A$ des composés 604 et 804 semble très faiblement du premier ordre, en bon accord avec les prévisions théoriques de Meyer.

Le composé 504 présente seul une augmentation du paramètre d'ordre lors de la transition $S_B \rightleftharpoons S_A$. Il est très probable que cette phase smectique B est constituée de molécules inclinées (SB_C).

Le modèle de Lorentz sphérique, utilisé par Vuks à la détermination du champ moléculaire dans les phases cristallines, semble mal adapté au cas des cristaux liquides. Des modèles tenant compte de la forte anisotropie moléculaire et de l'ordre orientationnel important régnant au sein de ces phases, tels les modèles de Neugebauer ou, mieux encore de Kirkwood-Frölich (utilisé récemment par De Jeu) semblent mieux adaptés à ce problème.

Remerciements

Nous tenons à remercier G. Sigaud pour d'utiles discussions et W. H. De Jeu pour l'intérêt manifesté à la partie de ce travail présentées à la VIIème Conférence Internationale, Les Cristaux Liquides, Bordeaux, 1-5 Juillet 1978.

References

1. F. Hardouin, M. F. Achard, G. Sigaud and H. Gasparoux, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **39**, 241 (1977).
2. M. F. Vuks, *Optics and Spectroscopy*, **20**, 361 (1966).
3. H. E. J. Neugebauer, *Can. Journ. Phys.*, **18**, 292 (1950).
4. H. E. J. Neugebauer, *Can. Journal Phys.*, **32**, 1 (1954).
5. B. Martin, Thèse Docteur-Ingénieur, Univer. Bordeaux I, No. 261 (1977).
6. J. L. Janning, *Appl. Phys. Lett.*, **21** (1972).
7. E. Guyon, P. Pieranski, and M. Bois, *Letters in Applied and Engineering Science*, **1**, 19 (1973).
8. A. Saupe, *Z. Naturforschung*, **18**, 336 (1963).
9. A. Saupe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **16**, 87 (1972).
10. P. Chatelain, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, **50**, 280 (1937).
11. P. Chatelain, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, **66**, 105 (1943).
12. G. D. Patterson and P. J. Flory, *J. Chem. Soc.*, **68**, 1098 (1972).
13. P. G. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford, 1974.
14. L. D. Landau, *Collected Papers* (D. Ter Haar, Ed.) Gordon and Breach, New York, 1971.
15. H. Gasparoux, B. Regaya, and J. Prost, *C.R. Acad. Sc. Paris*, **272**, 1168 (1971).
16. E. G. Hanson and Y. R. Shen, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **36**, 193 (1976).
17. S. Marcelja, *J. Chem. Phys.*, **60**, 3599 (1974).
18. S. Marcelja, *Sol. St. Comm.*, **13**, 759 (1973).
19. A. Pines, D. J. Ruben, and S. Allison, *Phys. Rev. Lett.*, **33**, 1002 (1974).
20. J. W. Doane, R. S. Parker, and B. Cvikel, *Phys. Rev. Lett.*, **28**, 1694 (1972).
21. J. Doucet and A. M. Levelut, *J. Physique*, **38**, 1163 (1977).
22. J. W. Goodby and G. W. Gray, *J. Physique Colloq.*, **6**, C3 (1976).
23. R. J. Meyer, *Phys. Rev. A*, **13**, 1613 (1976).
24. M. Brunet-Germain, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **271**, 1075 (1970).
25. D. A. Balzarini, *Phys. Rev. Letters*, **25**, 914 (1970).
26. J. Shashidhara and H. S. Subramanyam, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **33**, 77 (1976).
27. M. Laurent and R. Journeaux, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **36**, 171 (1976).
28. I. Haller, H. A. Huggins, and M. J. Freiser, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **16**, 53 (1972).
29. R. Chang, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **28**, 1 (1973).
30. R. Chang, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **30**, 155 (1975).
31. I. Haller, H. A. Huggins, H. R. Lilienthal, and Mc T. R. Guire, *J. Phys. Chem.*, **77**, 950 (1973).
32. L. Blinov, V. A. Kizel, V. G. Rumyantsev and V. V. Titov, *J. Physique Colloq.*, **36**, C1-69 (1975).
33. I. Haller, *Progress in Solid State Chemistry*, **10**, 103 (1975).
34. W. H. De Jeu and W. A. P. Claassen, *J. Chem. Phys.*, **68**, 102 (1978).
35. W. H. De Jeu and P. J. Bordewijk, *Chem. Phys.*, **68**, 109 (1978).
36. R. G. Horn, *J. Physique*, **39**, 105 (1978).