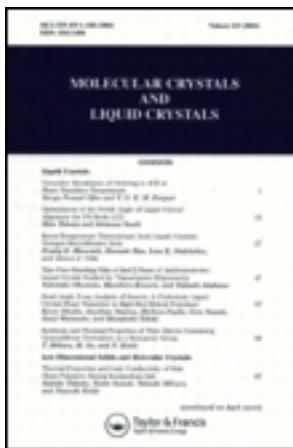


This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]

On: 21 February 2013, At: 11:29

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>

Structure Microscopique d'un Mélange Binaire de Cristaux Liquides Etude par Résonance Paramagnétique Electronique

F. Barbarin^a, J. P. Chausse^a, M. Crouzeix^a & J. P. Germain^a

^a Laboratoire d'Electronique et Résonance Magnétique-E.RA. 90 du CNRS, Université de Clermont II, B.P. 45, 63170, Aubière, France
Version of record first published: 20 Apr 2011

Version of record first published: 20 Apr 2011.

To cite this article: F. Barbarin , J. P. Chausse , M. Crouzeix & J. P. Germain (1983): Structure Microscopique d'un Melange Binaire de Cristaux Liquides Etude par Resonance Paramagnetique Electronique, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 101:1-2, 63-75

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268948308072483>

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.

Structure Microscopique d'un Mélange Binaire de Cristaux Liquides Etude par Résonance Paramagnétique Electronique

F. BARBARIN, J. P. CHAUSSÉ, M. CROUZEIX et J. P. GERMAIN

*Laboratoire d'Électronique et Résonance Magnétique-E.R.A. 90 du CNRS,
Université de Clermont II, B.P. 45, 63170 Aubière-France*

(Received March 23, 1983)

The microscopic structure of thermotropic liquid crystals is experimentally investigated. The behavior of aromatic cores and aliphatic chains are analysed when defects are introduced in the mesophase as follows: to a liquid crystal having long aliphatic chains (40.8) is added one having shorter chains (40.2). An E.S.R. study is performed using two nitroxide probes: in smectic phases the first one is localized close to the aromatic cores while the other remains in the vicinity of aliphatic chains. In the nematic phases, when concentration in 40.2 varies, the orientational potential is found to be homogeneous because of the molecular translational diffusion. For high ordered smectic phases (S_B) the potential does not depend on the concentration of 40.2 while introducing defects close to the aliphatic chains make the corresponding potential vary in a significant manner. In the S_B phase the effect observed by E.S.R. (decrease of the order parameter of probe II) is more significant than the splitting variation previously observed by D.M.R.. These results are consistent with a "partial rigidity" of aliphatic chains (interpenetrating structure of layers, intrinsic rigidity, etc.), limiting the new possible conformations in the mixture and with a localization of the probes corresponding to a low orientational potential (the "aliphatic density defects").

INTRODUCTION

Une étude précédente¹ faite par Résonance Magnétique du Deutérium (R.M.D.) nous a permis de mettre en évidence les rôles respectifs des "cœurs aromatiques" et des chaînes aliphatiques dans l'établissement du polymorphisme de cristaux liquides thermotropes. Cette étude comprend l'analyse de la structure macroscopique et l'étude de la

dynamique moléculaire à l'échelle microscopique, y compris intramoléculaire (R.M.D.) d'un milieu mésogène dans lequel des "défauts de chaînes" sont introduits. Ces "défauts", modélisés par des molécules à chaînes courtes sont introduits pour perturber la partie aliphatique d'un milieu de molécules à chaînes longues. Leur effet est particulièrement sensible dans des phases hautement ordonnées caractérisées par une hétérogénéité à l'échelle microscopique.

Dans cet article nous complétons l'étude précédente du mélange 40.8-40.2 par la description par R.P.E. du comportement de sondes radicalaires à structure "quasi" aromatique ou aliphatique. Nous pouvons accéder par cette technique d'une part, à la description de la localisation de ces sondes dans les milieux mésogènes, lorsque des "défauts" sont créés dans les parties aliphatiques, et d'autre part, à une connaissance indirecte du comportement microscopique de leur environnement correspondant aux diverses parties des molécules mésogènes.

METHODES EXPERIMENTALES

Nos expériences de R.P.E. (bande *X*) sont réalisées sur des mélanges de concentrations variables de deux cristaux liquides dérivés de base de Schiff présentant tous les deux des phases nématiques et smectiques ordonnées (Figure 1):

- le *p*-butyloxybenzylidène *p*-octylaniline: 40.8.
- le *p*-butyloxybenzilidène *p*-éthylaniline: 40.2.

Le diagramme isobare² des phases de ce mélange (Figure 2) montre que la phase S_G (existant dans le 40.2 pur) est très instable: elle disparait pour de très faibles concentrations en 40.8, il en résulte alors un large fuseau de superposition de phases puis une phase S_B stable sur une très large gamme de concentrations (0-75%) en 40.2. La phase S_A existe seulement pour les concentrations en 40.2 inférieures à 30%. L'introduction à très faible concentration (< $M/1000$) des impuretés paramagnétiques ne perturbe pas de façon appréciable le diagramme précédent.

Les deux sondes radicalaires (Figure 1) utilisées sont:

- le 2-2-6-6-tétraméthyl-4-*p*-éthoxy-benzoyl-amino pipéridine (Sonde I) qui présente une structure proche de celle des parties rigides des molécules mésogènes utilisées. Dans les phases smectiques pures (telles

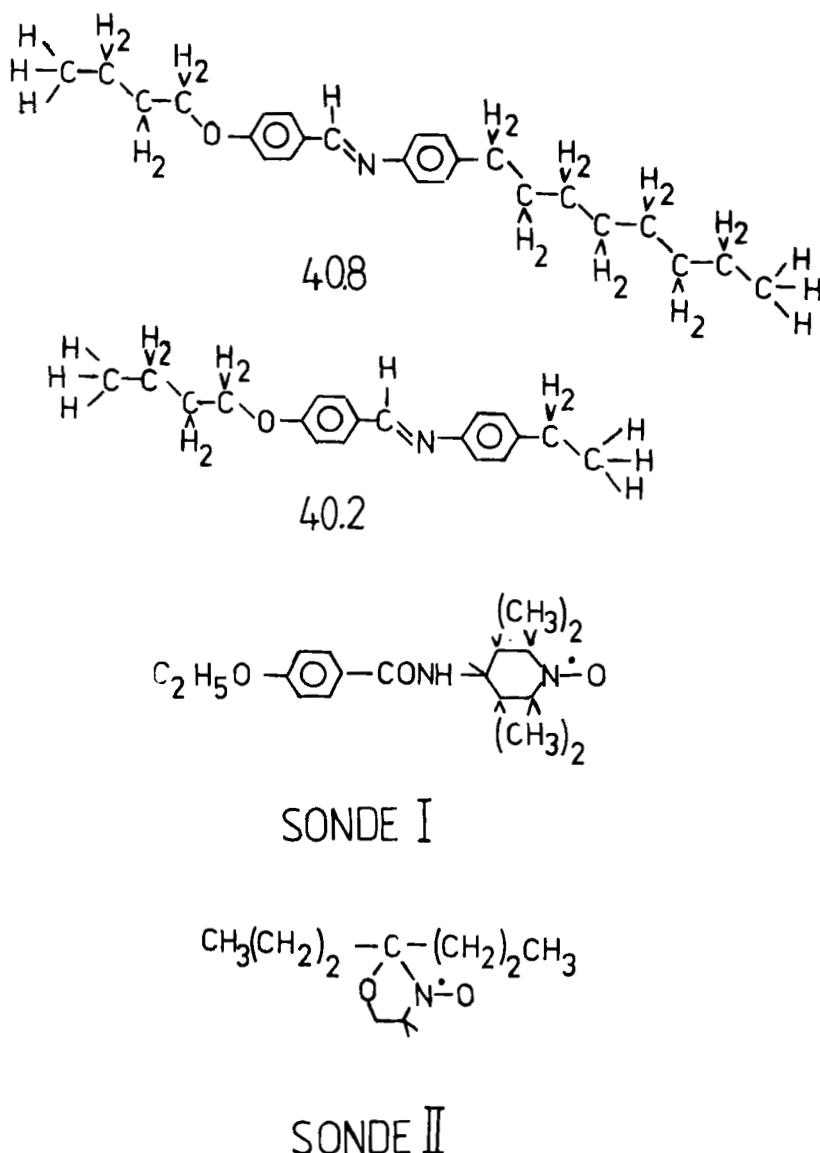


FIGURE 1 Cristaux liquides thermotropes et sondes nitroxides utilisés.

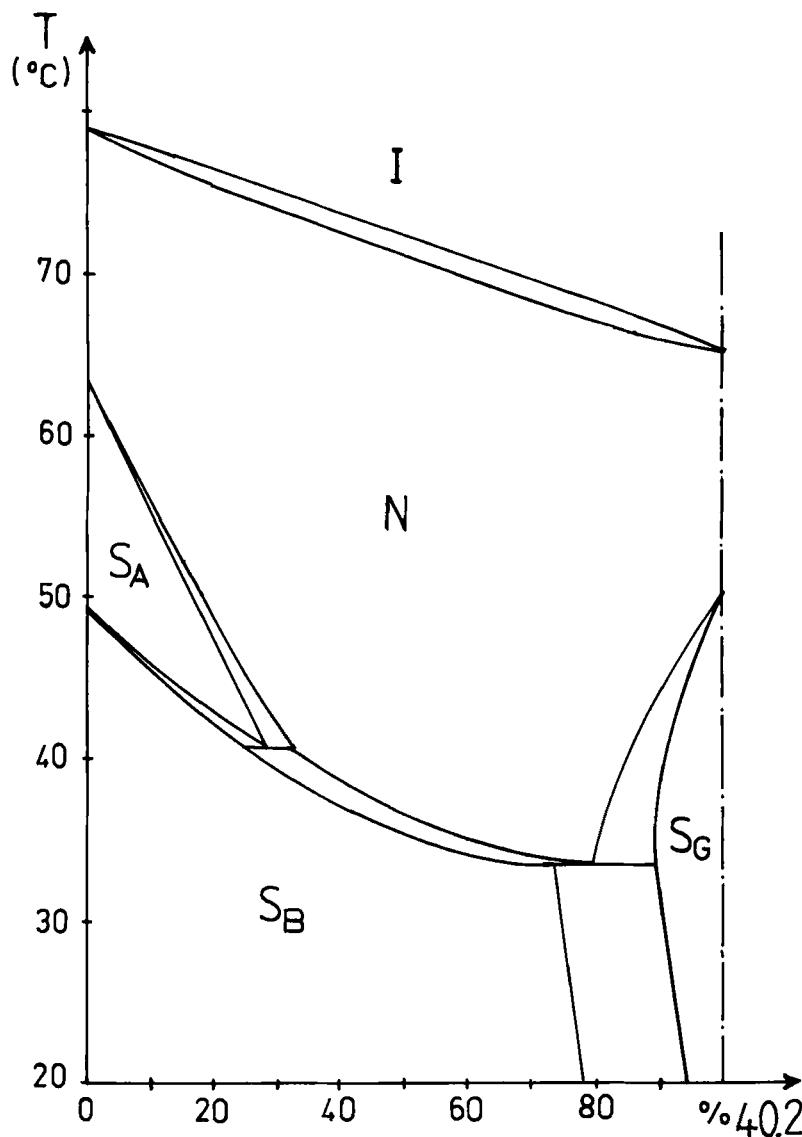


FIGURE 2 Diagramme isobare des phases du mélange 40.8-40.2.

que celles du 40.8) ces sondes se localisent près des "cœurs" aromatiques des molécules du cristal liquide.^{3,4}

—le 4-4 diméthyl oxazolidine 3' oxyl, heptane (Sonde II) qui est une chaîne aliphatique marquée en son milieu par un cycle oxazolidine porteur du radical nitroxide. Dans les phases ordonnées possédant une structure en couches cette sonde se localise essentiellement dans le milieu aliphatique.⁵

Nos échantillons sont introduits dans des tubes cylindriques de 3 mm de diamètre et font 3 mm de haut, ils sont dégazés par pompage sous vide dans l'azote liquide avec des cycles de réchauffage jusqu'à la température de transition N → I. Les monodomains smectiques sont obtenus par transition lente à partir d'une phase nématische sous un champ magnétique de l'ordre de 6000 Gs.

THEORIE

Dans le cas de sondes rigides dissoutes dans des milieux anisotropes les valeurs des constantes de couplages et du facteur g mesurées s'expériment lorsque le champ appliqué est parallèle ou perpendiculaire au directeur par:⁶⁻⁸

$$a_{\parallel} = a_{iso} + \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} \sum_m (-1)^m A^{(2, -m)} \langle D_{m,0}^2 \rangle$$

$$a_{\perp} = a_{iso} - \left(\frac{1}{6}\right)^{1/2} \sum_m (-1)^m A^{(2, -m)} \langle D_{m,0}^2 \rangle$$

avec les expressions symétriques pour g_{\parallel} et g_{\perp} .

Si le directeur fait un angle θ avec le champ appliqué,

$$g(\theta) = (g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta)^{1/2}$$

et

$$a(\theta) = \frac{1}{g(\theta)} \cdot (g_{\parallel}^2 A_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 A_{\perp}^2 \sin^2 \theta)^{1/2}$$

où $A^{(L, m)}$ sont des éléments des tenseurs d'interactions magnétiques et où les $D_{p, m}^L(\Omega, t)$ représentent les éléments des matrices de Wigner permettant de passer du repère principal des interactions magnétiques au système de symétrie de la mésophase.

A partir des expressions précédentes et en experiment les éléments principaux du tenseur d'ordre S_{ZZ}^{aa} à partir des valeurs moyennes des matrices de Wigner on peut déterminer dans les différentes phases les valeurs des paramètres d'ordre des axes des interactions magnétiques (x, y, z) par rapport à la direction Z du champ appliqué soient: $S_{ZZ}^{xx}, S_{ZZ}^{yy}, S_{ZZ}^{zz}$.

Si la sonde utilisée est à symétrie cylindrique, par une rotation $\tilde{R}(\beta)$ choisie à un seul angle on peut déterminer, à partir des S_{ZZ}^{aa} , les paramètres d'ordre associée aux axes principaux de la diffusion moléculaire S_{ZZ}^{ii} :

$$\tilde{S}_{ZZ}^{ii} = \tilde{R}(\beta) \tilde{S}_{ZZ}^{aa} \tilde{R}^{-1}(\beta)$$

De cette transformation on tire en particulier le paramètre d'ordre du grand axe moléculaire soit S_m .

Si la sonde n'est pas rigide (cas du radical II en particulier), dans l'hypothèse où les mouvements intramoléculaires sont rapides vis à vis des fluctuations moléculaires globales il est possible de déterminer, comme dans le cas précédent, les paramètres d'ordre associés à une conformation moyenne. Dans le cas où la conformation moyenne conserve une symétrie "quasi" cylindrique il est encore possible de déterminer l'ordre associé au grand axe moléculaire S_m .

La théorie précédente est établie dans le cas de l'approximation des mouvements rapides qui est vérifiée pour la presque totalité de nos expériences.⁴ Cependant dans le cas de mouvements plus lents (sonde I en phase S_B), nous avons corrigé les résultats expérimentaux en tenant compte des "déplacements dynamiques" des rais de R.P.E.⁶

RESULTATS EXPERIMENTAUX — DISCUSSION

I. Comportement de la sonde I dans le mélange 40.8 – 40.2

Pour cette sonde les mouvements intramoléculaires sont rapides et essentiellement dûs à la liberté de réorientation du groupe pipéridine⁹ par rapport au reste de la molécule; ils conservent globalement la symétrie cylindrique de la molécule. Ce résultat a d'ailleurs été vérifié^{3,4} par l'étude de l'orientation de telles sondes dans des milieux nématiques où existe une diffusion translationnelle importante: l'orientation est à symétrie cylindrique et peut être décrite par une théorie du champ moyen.^{10,11}

a) *Phase nématische du mélange 40.8-40.2.* Dans cette phase quelle que soit la composition du mélange le paramètre d'ordre S_m (Figure 3) augmente lorsque la température décroît. Les résultats montrent que par suite de la diffusion translationnelle le milieu reste homogène. L'orientation des sondes provient d'un potentiel anisotrope pouvant être décrit par une théorie de champ moyen. La faible diminution de S_m , pour une même température réduite (Figure 4), lorsque la concentration en molécules à chaînes courtes augmente, s'explique par la différence des potentiels orientationnels dans le 40.8 et le 40.2.

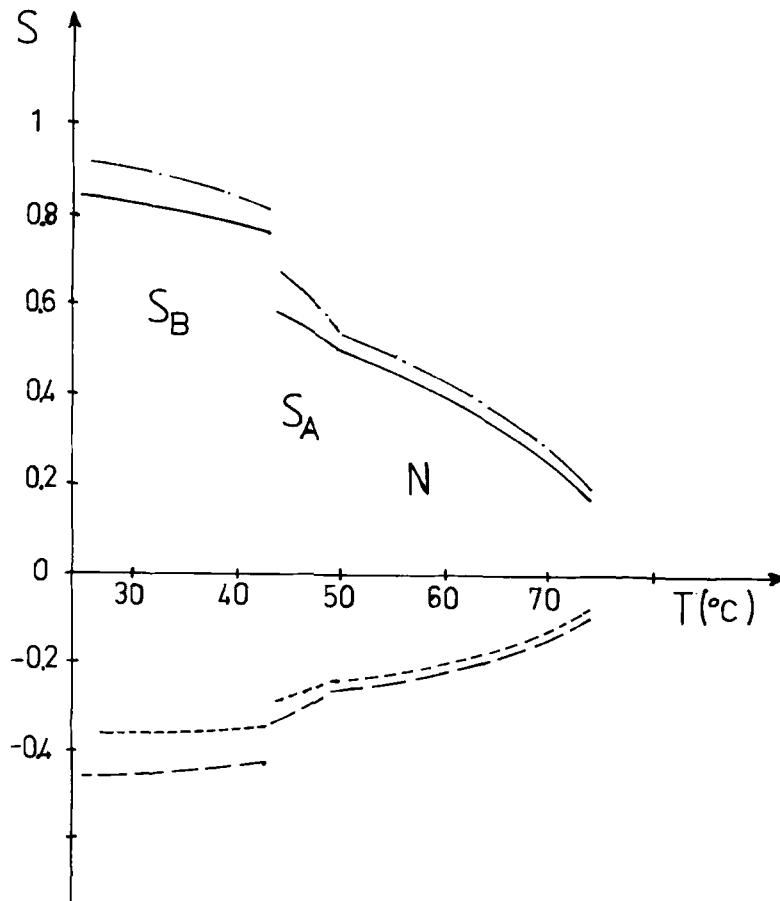


FIGURE 3 Paramètres d'ordre de la sonde I dissoute dans le mélange 40.8-40.2 (20% de 40.2):

— : S_{ZZ}^{xx} ; — — : S_{ZZ}^{yy} ; - - : S_{ZZ}^{zz} ; - · - : S_m

Le comportement de la sonde reste voisin de celui du cristal liquide lui-même.¹² Ceci montre que les mouvements intramoléculaires de la sonde ne perturbent pas fondamentalement son comportement et que la perturbation locale que la sonde peut produire sur le milieu reste faible. Il faut noter que l'ordre de la sonde reste inférieur à celui des parties rigides des molécules du cristal liquide lui-même mesuré par Raman.¹² Ceci provient de la diffusion de la sonde dans ce milieu qui la place indifféremment dans un environnement de chaînes ou de "cœurs".

b) Phases smectiques du mélange 40.8-40.2. Dans ces phases l'environnement microscopique devient inhomogène et suivant sa localisation et sa diffusion translationnelle la sonde peut se trouver dans un environnement de chaînes ou de "cœurs".

Phase Smectique A. Dans cette phase le paramètre d'ordre associé au grand axe moléculaire continue à croître lorsque la température décroît avec même une faible augmentation de pente à la transition $N \rightarrow S_A$. Ceci s'interprète par une localisation des sondes statistiquement plus importante au niveau des "cœurs" que des chaînes des molécules du cristal liquide. Les valeurs de S_m plus importantes qu'en

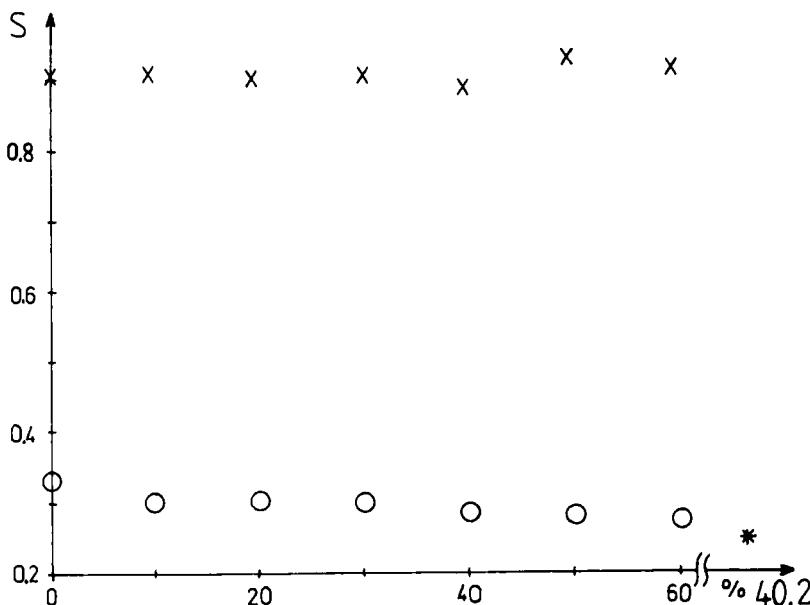


FIGURE 4 Variation du paramètre d'ordre S_m de la sonde I en fonction de la concentration en 40.2: \times : en phase S_B à $T = T_{S_B} - 5^\circ\text{C}$; \circ : en phase N à $T = T_{NI} \times 0.985$; * : en phase N du 40.2 pur à $T = T_{NI} \times 0.985$.

phase N traduisent l'augmentation des interactions orientationnelles latérales dans cette phase. Les valeurs des paramètres d'ordre trouvées sont cependant plus faibles que celles déterminées par d'autres techniques.^{12,13} Ceci est dû en particulier à l'existence de la diffusion possible des sondes au niveau des chaînes aliphatiques mésogènes. A la transition $N \rightarrow S_A$ la direction moyenne d'alignement de l'axe $N \dot{-} O$ par rapport à la direction du champ magnétique varie légèrement confirmant ainsi la différence de localisation microscopique du radical dans les deux phases.

Lorsque la proportion en 40.2 augmente, c'est-à-dire lorsque les "défaux" de chaînes sont créés, pour une même température réduite, l'ordre de la sonde n'est pratiquement pas modifié, donc la statistique de localisation de la sonde est inchangée ainsi que les potentiels orientationnels auxquels elle est soumise; ces résultats, cohérents avec l'existence d'une diffusion translationnelle des molécules courtes à l'intérieur des couches, sont en accord avec ceux déterminés par R.M.D.¹

Phase Smectique B. Quelle que soit la composition du mélange, à la transition $S_A \rightarrow S_B$ ou $N \rightarrow S_B$, S_m augmente (Figure 3) avec une forte discontinuité à la transition et augmente légèrement dans la phase S_B . Les fortes valeurs obtenues montrent que la localisation des sondes est stabilisée au voisinage des parties rigides des molécules smectogènes. En effet, la diffusion translationnelle est bloquée et ceci donne naissance à des souscouches aromatiques et aliphatiques bien définies. Lorsque la concentration en 40.2 varie, (Figure 4) l'absence de variations de S_m indique que dans cette phase l'organisation du milieu et la localisation des sondes proviennent des fortes interactions latérales entre "cœurs" et sont en particulier indépendantes des perturbations créées au niveau des chaînes. Les valeurs de S_m proches de l'unité traduisent la faible perturbation locale créée dans les potentiels orientationnels par la sonde qui s'insère certainement dans le réseau hexagonal caractéristique des phases S_B . Cette localisation près des "cœurs" smectogènes se traduit par les variations de la direction moyenne d'alignement de l'axe $N \dot{-} O$ lorsque l'on passe dans la phase smectique ordonnée.

II. Comportement de la sonde II dans le mélange 40.8 – 40.2

Cette sonde possède une structure aliphatique et par suite une localisation préférentielle au niveau des chaînes dans les phases S_A et S_B ⁵ où il y a séparation des milieux aromatiques et aliphatiques. Cette localisation nous renseignera donc sur les modifications apportées au milieu

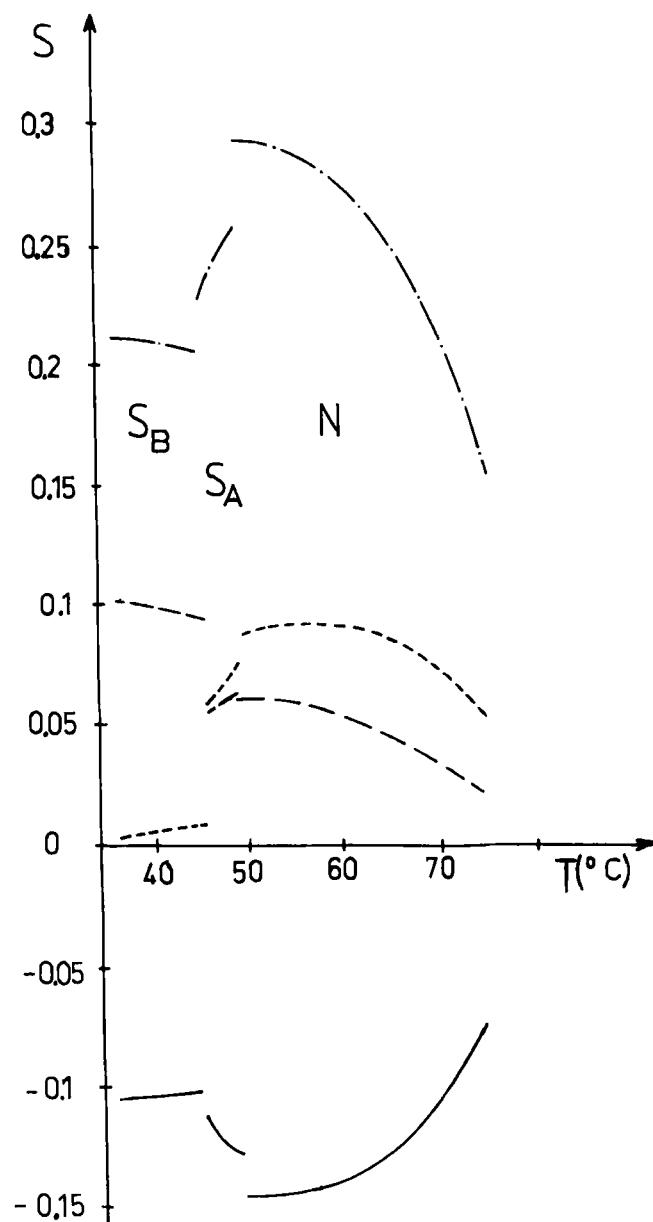


FIGURE 5 Paramètres d'ordre de la sonde II dissoute dans le mélange 40.8-40.2 (20% de 40.2):

— : S_{ZZ}^{xx} ; - - : S_{ZZ}^{yy} ; - - - : S_{ZZ}^{zz} ; - · - : S_m

aliphatique lorsque l'on fait varier la concentration en défauts par l'introduction des molécules à chaînes courtes.

a) *Phase Nématique.* Le paramètre d'ordre mesuré est relativement faible (Figure 5) mais comme pour les sondes précédentes, il reflète l'homogénéité du milieu quelle que soit la concentration en 40.2; le potentiel orientationnel reste sensiblement constant (Figure 6).

b) *Phases Smectiques*

Phase Smectique A. Dans le 40.8 à la transition $N \rightarrow S_A$ (Figure 5), S_m décroît brusquement. Cette décroissance traduit la localisation préférentielle de la sonde II près des chaînes aliphatiques dans le mélange inhomogène à l'échelle microscopique.¹

Cette migration de la sonde vers le milieu aliphatique s'accompagne d'une modification de l'angle de symétrisation moyen de la matrice d'ordre. (Il varie de $\sim 41^\circ$ à la fin de la phase N à $\sim 46^\circ$ en fin de phase S_A .) Cet effet est observé dans toute la gamme de concentrations où la phase S_A existe mais cet effet ne dépend pas au premier ordre de la concentration en "défauts de chaînes". Ceci s'interprète en suppo-

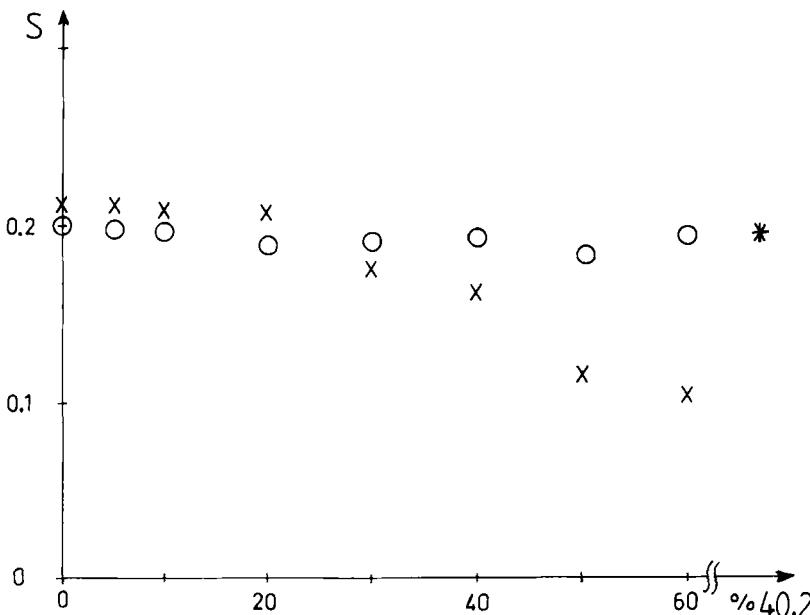


FIGURE 6 Variation du paramètre d'ordre S_m de la sonde II en fonction de la concentration en 40.2: x : en phase S_B à $T = T_{S_B} - 5^\circ\text{C}$; o : en phase N à $T = T_{NI} \times 0.985$; $*$: en phase N du 40.2 pur à $T = T_{NI} \times 0.985$.

sant que dans cette phase l'environnement de la sonde reste pratiquement inchangé lorsque la concentration varie entre 0 et 30% en 40.2.

Phase Smectique B. A la transition $S_A \rightarrow S_B$ (Figure 5), dans le 40.8 pur, le paramètre d'ordre décroît; la sonde est alors pratiquement totalement localisée dans le milieu aliphatique. L'angle de symétrisation de la matrice d'ordre varie de $\sim 46^\circ$ en fin de phase S_A à $\sim 51^\circ$ en phase S_B .

Lorsque la concentration en 40.2 augmente, S_m diminue (0.22 dans le 40.8 et 0.11 pour 50% de 40.2) tandis que l'angle de symétrisation de la sonde varie par suite de l'existence d'un environnement à concentration de défauts variable. Si l'on compare ces résultats de R.P.E. à ceux déduits de la R.M.D., on constate que l'effet observé par R.P.E. (variations de S_m) est plus important que celui obtenu dans les mêmes conditions par R.M.D. (variations des écarts quadrupolaires). Ceci peut se justifier:

—par la possibilité que peuvent avoir les sondes de se localiser préférentiellement dans des défauts de densité aliphatiques (où les potentiels orientationnels seraient moins importants) dûs à la présence des chaînes courtes,

—par la “rigidité partielle” que conservent les chaînes thermotropes malgré l'existence des nouvelles conformations qui leurs sont accessibles dans les mélanges.¹ Cette rigidité partielle pouvant provenir d'une structure d'interprétation plus ou moins grande des couches voire d'une “rigidité intrinsèque” des chaînes latérales à seulement 8 atomes de carbone fixées à l'une de leurs extrémités.

La non linéarité (Figure 6) observée pour les variations de S_m , mesurées par R.P.E. (petites pour les faibles concentrations en 40.2, plus importantes pour les concentrations plus élevées), traduit sans doute la différence de nature des “défauts” en fonction de la concentration: défauts plus importants aux fortes concentrations dûs à la présence contiguë possible de deux ou plusieurs molécules à chaînes courtes.

Les résultats déduits des Résonances Magnétiques, à eux seuls, ne sont pas suffisants pour préciser totalement le modèle microscopique du milieu à ce niveau. Des renseignements complémentaires pourraient être obtenus à partir de mesures d'épaisseur des couches par R.X.^{14,15} ou par des mesures de dilatométrie.^{16,17}

Remerciements

Nous remercions sincèrement Messieurs M. Ptak et A. Sanson qui ont aimablement mis à notre disposition la sonde II, Messieurs J. Billard et L. Liebert qui nous ont aidés pour

l'élaboration du diagramme des phases et Messieurs B. Deloche et J. Charvolin pour les fructueuses discussions que nous avons eues avec eux.

Bibliographie

1. F. Barbarin, J. Charvolin, J. P. Chausse, B. Deloche, C. Fabre and J. P. Germain, *J. Phys.*, **44**, 45 (1983).
2. Dans la référence 1 le diagramme publié avait été obtenu par la méthode de contact. Il a depuis été précisé par les études, en fonction de la température, des textures des divers mélanges et des transitions par R.M.D. S'il n'apparaît pas de différences fondamentales entre ces deux diagrammes, il faut cependant noter que le fuseau séparant les phases S_B et S_G apparaît pour des concentrations en 40.2 de l'ordre de 75%–80%.
3. E. Meirovitch, D. Igner, E. Igner, G. Moro and J. H. Freed, *J. Chem. Phys.*, **77**, 3915 (1982).
4. (a) F. Barbarin, J. P. Chausse, C. Fabre and J. P. Germain, *J. Phys.*, **42**, 1183 (1981); (b) F. Barbarin, E. Boulet, J. P. Chausse, C. Fabre and J. P. Germain, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **69**, 245 (1981).
5. A. Sanson and M. Ptak, *J. Phys.*, **42**, 331 (1981).
6. J. H. Freed, "Spin Labeling", p. 53, L. J. Berliner (Academic Press), (1976).
7. P. L. Nordio, "Spin Labeling", p. 5, L. J. Berliner (Academic Press), (1976).
8. G. R. Luckhurst, "Spin Labeling", p. 133, L. J. Berliner (Academic Press), (1976).
9. J. Pilar, J. Labsky, J. Kalal and J. H. Freed, *J. Phys. Chem.*, **83**, 1907 (1979).
10. W. Maier and A. Saupe, *Z. Naturforsch.*, **13a**, 564 (1958); **14a**, 882 (1959); **15a**, 287 (1960).
11. R. C. Humphries, P. G. James and G. R. Luckhurst, *J. Chem. Soc. Trans., Faraday II*, **68**, 1031 (1972).
12. S. Jen, N. A. Clark, P. S. Pershan and E. B. Priestley, *J. Chem. Phys.*, **66**, 4635 (1977).
13. A. H. Leadbetter and P. G. Wrighton, *J. Phys. Colloque*, **40**, C6-234 (1979).
14. J. Doucet, Thèse Université de Paris Sud (1978).
15. A. J. Leadbetter and E. K. Norris, *Mol. Phys.*, **38**, 669 (1979).
16. D. Guillon, P. Seurin and A. Skoulios, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **51**, 149 (1979).
17. P. Seurin, D. Guillon and A. Skoulios, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **71**, 371 (1981).