

Classification
Physics Abstracts
7.130

POLYMORPHISME SMECTIQUE DU PARABENZYLIDÈNE-DI-n, BUTYL-4-ANILINE (TBBA)

D. GUILLON et A. SKOULIOS

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

(Reçu le 18 août 1976, accepté le 28 septembre 1976)

Résumé. — L'évolution thermique du volume molaire du TBBA a été déterminée par dilatométrie. Les transitions polymorphiques entre le cristal, la phase smectique B et la phase smectique C sont caractérisées par une augmentation brutale du volume. Pour la transition entre la phase smectique C et la phase smectique A, qui est une transition de second ordre, on note seulement un changement dans la valeur du coefficient thermique d'expansion. L'existence de phases smectiques métastables est confirmée.

L'épaisseur des couches smectiques en fonction de la température a été mesurée à l'aide de la diffraction des rayons X aux petits angles de Bragg.

La combinaison de ces deux séries de résultats expérimentaux nous a permis de calculer l'aire moléculaire, qui est la surface occupée par chaque molécule dans le plan des couches. L'analyse de l'évolution thermique de ce paramètre conduit à une nouvelle méthode de calcul de l'angle d'inclinaison des molécules. Les valeurs que nous avons trouvées sont en bon accord avec celles déjà citées dans la littérature.

L'exposant critique β dans la loi de puissance reliant l'angle d'inclinaison à la température a été calculé. On trouve $\beta = 0,51 \pm 0,03$.

Abstract. — The molar volume of TBBA has been studied as a function of temperature using a dilatometer. The polymorphic transitions between the crystal, the smectic B and the smectic C phases can easily be detected by the sudden increase of the volume. For the second order transition between the smectic C and the smectic A phases, only a change of the thermal expansion coefficient is observed. The existence of metastable smectic phases has been confirmed.

The thickness of the smectic layers has been measured as a function of temperature by low-angle X-ray diffractometry.

The combination of these two sets of experimental data makes it possible to calculate directly the molecular area, that is the area occupied by each molecule in the plane of the layers. The analysis of the thermal evolution of this parameter leads to a new method of calculating the tilt angle of the molecules within the layers. The values that have been found are in good agreement with those previously reported in the literature.

The critical exponent β in the power law relating the tilt angle to the temperature has been calculated by a least-square fit of the experimental data ; it was found to be equal to 0.51 ± 0.03 .

1. Introduction. — Le polymorphisme smectique du parabenzylidène-di-n-butyl-4 aniline (communément appelé TBBA) a déjà fait l'objet d'un grand nombre de travaux. C'est sur ce corps qu'ont notamment été déterminées pour la première fois la structure de la phase smectique B [1], ainsi que l'inclinaison des molécules dans les couches smectiques.

Dans le présent travail, nous verrons qu'il est

possible de conjuguer les résultats de l'analyse dilatométrique et diffractométrique du TBBA pour calculer l'encombrement latéral et l'angle d'inclinaison des molécules dans les couches smectiques.

2. Volume molaire. — Pour mesurer le volume molaire du TBBA en fonction de la température, nous avons utilisé la méthode classique de dilato-

métrie de Bekkedahl [2]. Le protocole expérimental que nous avons suivi est décrit par ailleurs [3].

Sur la figure 1 sont représentés les résultats que nous avons obtenus par élévation de la température. La transition cristal \rightarrow smectique B (114,5 °C) se manifeste par une augmentation sensible du volume (4,3 %); la transition smectique B \rightarrow smectique C (145 °C) s'accompagne elle aussi d'une augmentation du volume mais d'une importance moindre (1,5 %).

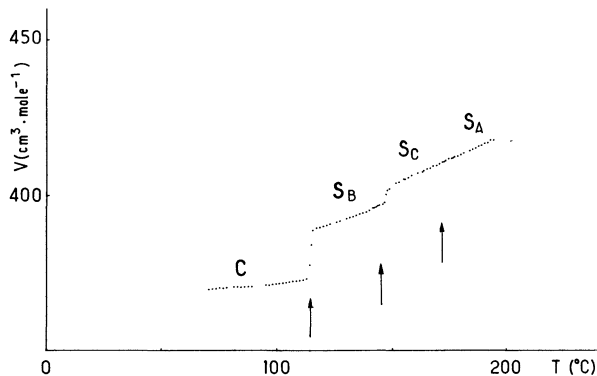


FIG. 1. — Evolution thermique du volume molaire du TBBA (température croissante).

Quant à la transition smectique C \rightarrow smectique A (172 °C), que l'on sait par ailleurs [4] être du deuxième ordre, elle est difficilement perceptible, si ce n'est pas un très léger changement dans la constante de dilatation. En ce qui concerne les domaines de stabilité des phases nématique et isotrope, nous n'avons pas pu y effectuer des mesures de volume, à cause de la dégradation rapide du produit.

Par refroidissement à partir de la phase A, nous avons constaté (Fig. 2) que les transitions entre phases A et C d'une part, B et C d'autre part, sont réversibles.

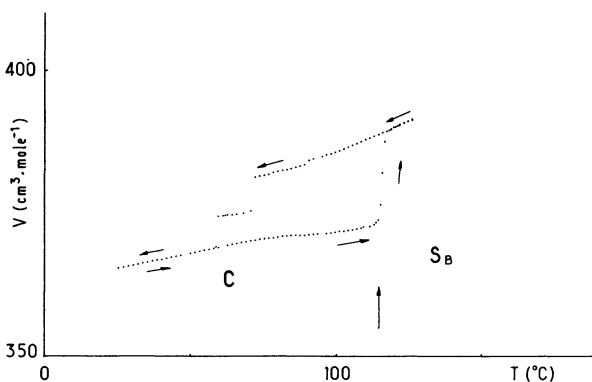


FIG. 2. — Evolution thermique du volume molaire du TBBA (température croissante et décroissante).

Par contre la transition menant de la phase B au cristal est complexe. La phase B reste en effet stable jusqu'à 88 °C, et si l'on poursuit le refroidissement, on relève, avant d'atteindre la phase cristalline à 57 °C, une transition supplémentaire se produisant à 71 °C. Nous retrouvons par conséquent les mésophases métastables mises en évidence par J. Doucet, A. M. Levelut et M. Lambert [5]. Il est intéressant de noter à ce propos que la hauteur du palier de volume relevé entre 57 °C et 71 °C dépend de la vitesse de refroidissement. La nature de la mésophase correspondante dépend donc également de la vitesse de refroidissement.

3. Epaisseur des couches. — Nous avons obtenu l'évolution thermique de l'épaisseur des couches smectiques par la même technique radiocristallographique que nous avons décrite ailleurs [6]. Les résultats sont représentés sur la figure 3. L'apparition des phases mésomorphes à partir du cristal se traduit par une très légère augmentation de l'espacement. Dans les domaines de stabilité des phases B et C, l'épaisseur augmente de manière très sensible. La transition B \rightarrow C s'effectue sans discontinuité apparente de l'espacement. A la transition menant de la phase C à la phase A, l'épaisseur des lamelles, sans accuser de variation discontinue dans sa valeur, cesse d'augmenter, et diminue au contraire faiblement lorsque la température s'élève. Alors que, dans la phase cristalline, nous trouvons une épaisseur de lamelles identique à celle déterminée par J. Doucet *et al.* (24,1 Å) [7], nous trouvons au contraire, pour la phase A, une épaisseur légèrement différente, qui varie de 27,8 Å à 27,6 Å. En accord avec les suggestions de De Vries [8], cette valeur est inférieure à la longueur totale des molécules (29 Å; valeur calculée sur modèle). On peut expliquer ce comportement par l'état désorganisé des extrémités aliphatiques des molécules [9, 10], qui, en s'étalant latéralement, occupent une épaisseur de couche plus faible.

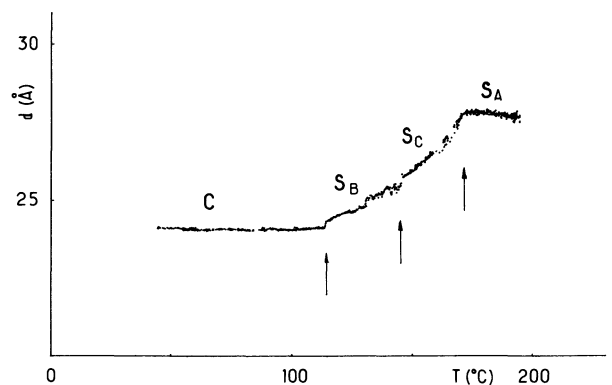


FIG. 3. — Evolution thermique de l'épaisseur des lamelles du TBBA.

4. **Aire moléculaire.** — La connaissance conjuguée du volume molaire et de l'épaisseur des couches smectiques nous permet de calculer aisément l'aire moléculaire [6]. L'évolution thermique de ce paramètre

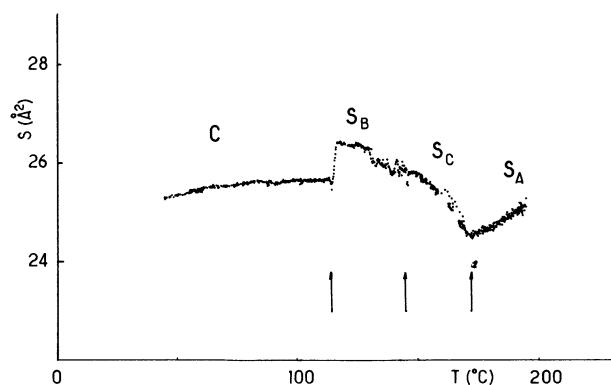


FIG. 4. — Evolution thermique de l'aire moléculaire S du TBBA.

est représentée sur la figure 4. Lors de l'apparition des phases smectiques, par température croissante, l'aire moléculaire croît d'une quantité de l'ordre de 3%. Puis, elle diminue dans les phases B et C en fonction de la température. Comme il a été montré par ailleurs [7, 4], les molécules se redressent progressivement pour atteindre l'orientation normale dès l'apparition de la dernière phase smectique A. C'est donc principalement l'angle d'inclinaison θ qui détermine la variation thermique de S .

5. **Angle d'inclinaison.** — Il a déjà été montré [9, 10, 11] que dans les différentes phases smectiques rencontrées en fonction de la température, les chaînes aliphatiques se trouvent à l'état désorganisé. Aussi, dans la suite de cet exposé, ne parlerons-nous simplement que de l'inclinaison de la partie centrale aromatique, qui, rigide, a un axe beaucoup plus facile à définir avec sûreté [6].

L'inclinaison des molécules dans les phases smectiques du TBBA, et plus particulièrement dans la phase smectique C, a fait jusqu'ici l'objet de nombreuses études, tant par cristallographie [7], que par l'étude de la polarisation de la lumière [4], ou bien par résonance magnétique nucléaire [12, 13], ou encore tout dernièrement par diffraction des neutrons [14]. Dans le cas de la première technique, l'angle est déterminé par comparaison de l'épaisseur des lamelles avec la longueur totale des molécules supposées complètement étirées et mesurées sur modèle. Dans le cas de la seconde technique, l'angle évalué est en réalité celui que fait l'axe optique de la molécule avec la normale au plan des feuilletts. La résonance magnétique nucléaire permet de calculer l'angle d'inclinaison par la relation existant entre la variation du second moment et celle de l'orientation de l'échantillon dans le champ appliqué. Enfin, la dernière méthode permet de calculer directement

l'angle d'inclinaison à partir de la distance angulaire entre deux pics de Bragg qui apparaissent dans une seule *rocking curve*.

Pour notre part, nous avons calculé l'angle d'inclinaison des seuls tronçons aromatiques, en faisant usage des valeurs de l'aire moléculaire dont nous disposons. La signification géométrique de ce paramètre est en effet très claire. Elle est liée à la fois à l'encombrement réel des molécules du point de vue de leur écartement latéral et à leur inclinaison par rapport à la normale au plan. Autrement dit, elle est liée à l'aire moléculaire, σ , mesurée dans un plan perpendiculaire à la direction d'allongement des molécules (Fig. 5) et à l'angle θ . Il va de soi que $\sigma = S \cos \theta$. Il est bien évident que dans la dernière phase smectique A, si les molécules sont orientées perpendiculairement à la surface des lamelles, seul l'encombrement latéral réel intervient : $S = \sigma$. Dans les phases smectiques B et C nous avons fait l'hypothèse que l'évolution de σ en fonction de la température est la même que celle relative à la phase A. En toute

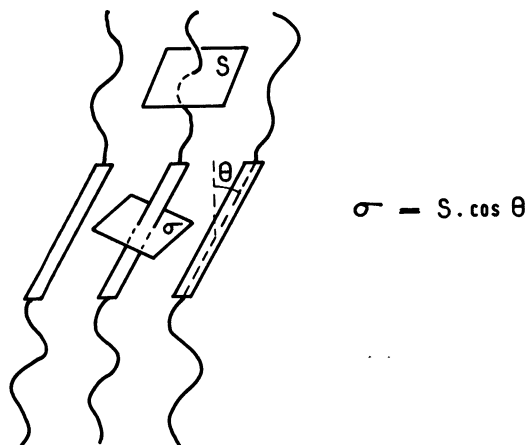


FIG. 5. — Encombrements des molécules : S et σ .

rigueur, rien ne nous autorisait au départ à faire cette hypothèse, car σ peut subir, non seulement une augmentation de coefficient de dilatation entre les phases C et A, mais aussi un changement de valeur absolue à la transition B \rightarrow C. Nous l'avons faite néanmoins, car nous avons remarqué que le changement de pente dans la courbe représentant le volume molaire en fonction de la température est extrêmement faible lors de la transition C \rightarrow A, et qu'il en est de même du saut discontinu de volume pour la transition B \rightarrow C. Or, le volume molaire définit la compacité de l'assemblage des molécules dans l'espace et reflète assez bien l'encombrement latéral réel σ . Par conséquent, l'erreur qui affecte la valeur extrapolée de σ pour les phases B et C ne doit pas être excessive. Nous estimons qu'en calculant l'angle θ par la relation $\cos \theta = \sigma/S$ (en prenant pour σ la valeur extrapolée linéairement de S relative à la phase A, et pour S la valeur mesurée pour la phase considérée), nous

commettons une erreur qui n'excède pas 1 degré en valeur absolue. Nous avons porté le résultat de nos calculs dans la figure 6. On constate que dans tout le domaine de stabilité de la phase smectique C l'accord entre les valeurs que nous avons trouvées et celles des autres auteurs, notamment les valeurs de T. R. Taylor, S. L. Arora et J. L. Ferguson [4] est satisfaisant.

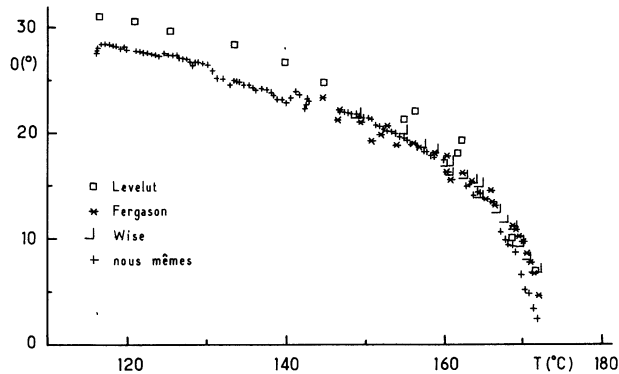


FIG. 6. — Evolution thermique de l'angle d'inclinaison θ du TBBA dans les phases S_B et S_C , d'après différents auteurs.

Pour la phase B, nos valeurs sont inférieures de 2° en moyenne à celles qu'ont déterminées J. Doucet *et al.* [7], mais cela doit tenir aux hypothèses de calcul.

6. **Exposant critique β .** — Ayant à notre disposition un grand nombre de valeurs de l'angle θ en fonction de la température, nous avons essayé de déterminer la valeur de l'exposant β dans la loi de puissance $\theta = K(T_c - T)^\beta$ [15].

Rappelons brièvement les résultats déjà trouvés pour cet exposant par d'autres auteurs. T. R. Taylor *et al.* [4] ont trouvé $\beta \simeq 1/3$, Wise *et al.* [12] $0,40 \pm 0,04$, Z. Luz et S. Meiboom [13] $0,5 \pm 0,1$. Toutes ces valeurs ont été déterminées pour la transition smectique C \rightarrow smectique A du TBBA. Plus récemment, Y. Galerne [16] par des mesures optiques de l'angle d'inclinaison à la transition smectique C \rightarrow smectique A du 4,4'-azoxy (α -méthylcinnamate d'un décyle) a trouvé pour β une valeur de 0,4.

En fait la détermination précise de cet exposant critique est extrêmement délicate, car les valeurs que l'on peut trouver dépendent très sensiblement de la température T_c choisie comme température de transition. C'est pourquoi nous avons procédé de la manière suivante. En choisissant arbitrairement une série de valeurs de T_c , comprises toutefois dans le voisinage de la température réelle de transition, nous avons calculé par les moindres carrés les droites de régression $\log \theta$ en fonction de $\log (T_c - T)$, donc les valeurs correspondantes de β . Pour $171 < T_c < 173$ °C, l'exposant β (Fig. 7) varie de 0,40 à 0,60. Plutôt que de choisir d'emblée pour T_c la valeur de 172 °C que nous avons déterminée par microscopie optique, valeur qui correspond à $\beta = 0,50 \pm 0,01$, nous avons préféré opérer de manière plus cohérente. Nous avons essayé de déterminer T_c

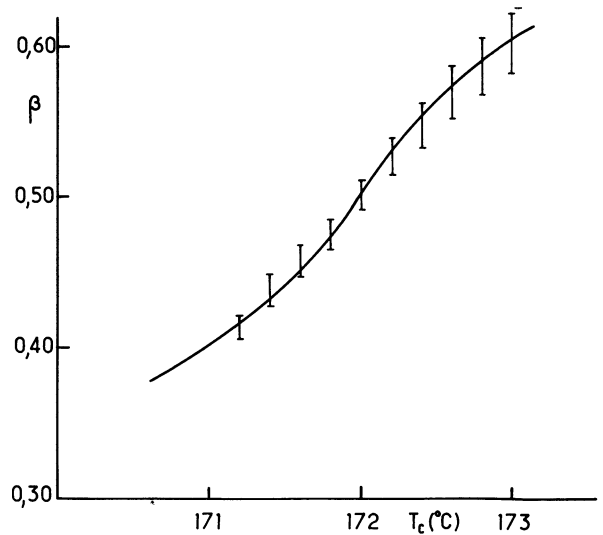


FIG. 7. — Variation de β en fonction de la valeur de T_c choisie.

à partir des mêmes valeurs expérimentales de θ en fonction de T . Par suite de la valeur fractionnaire de β , nous n'avons pas réussi à trouver la valeur de T_c par une méthode statistique de calcul par itération. Nous avons été amenés à la déterminer graphiquement (Fig. 8). La valeur trouvée pour

$$T_c(172,1 \pm 0,2 \text{ °C}),$$

correspond à des valeurs de β comprises entre 0,48 et 0,54 (la valeur de β correspondant au point d'inflexion de la courbe illustrée dans la figure 7, est de 0,49). Encore que des expériences plus précises soient nécessaires pour confirmer les valeurs trouvées, tout semble indiquer pour β une valeur très proche de 0,5 [17].

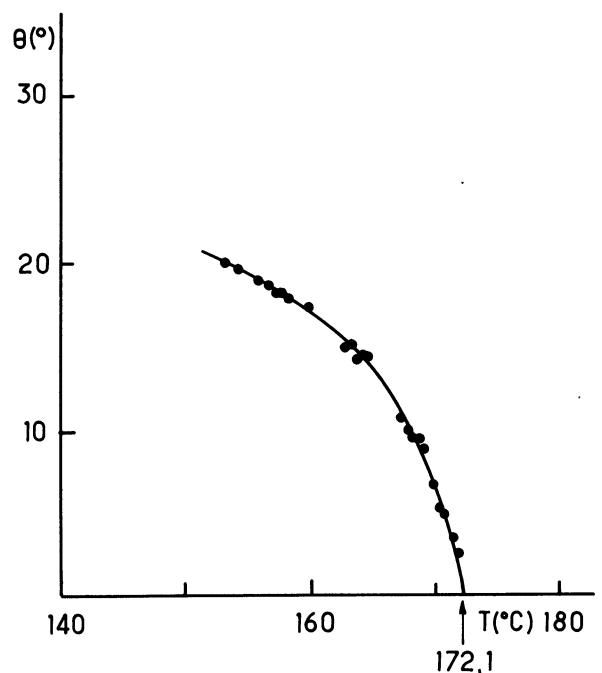


FIG. 8. — Détermination graphique de T_c .

Bibliographie

- [1] LEVELUT, A. M. et LAMBERT, M., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **272** (1971) 1018.
- [2] BEKKEDAHL, N., *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **42** (1949) 145.
- [3] GUILLON, D. et SKOULIOS, A., soumis à *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*
- [4] TAYLOR, T. R., ARORA, S. L. et FERGASON, J. L., *Phys. Rev. Lett.* **25** (1970) 722.
- [5] DOUCET, J., LEVELUT, A. M. et LAMBERT, M., *Phys. Rev. Lett.* **32** (1974) 301.
- [6] GUILLON, D., MATHIS, A. et SKOULIOS, A., *J. Physique* **36** (1975) 695.
- [7] DOUCET, J., LEVELUT, A. M. et LAMBERT, M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **24** (1973) 317.
- [8] DE VRIES, A., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **16** (1972) 311.
- [9] DVOLAITZKY, M., POLDY, F. et TAUPIN, C., *Phys. Lett.* **45A** (1973) 454.
- [10] GUILLON, D. et SKOULIOS, A., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci. C* **278** (1974) 389 ; *J. Physique* **37** (1976) 797.
- [11] DELOCHE, B., CHARVOLIN, J., LIEBERT, L. et STRZELECKI, L., *J. Physique Colloq.* **36** (1975) C1-21.
- [12] WISE, R. A., SMITH, D. H. et DOANE, J. W., *Phys. Rev.* **A 7** (1973) 1366.
- [13] LUZ, Z. et MEIBOOM, S., *J. Chem. Phys.* **59** (1973) 275.
- [14] HERVET, H., LAGOMARSIMO, S., RUSTICHELLI, F. et VOLINO, F., *Solid State Commun.* **17** (1975) 1533.
- [15] DE GENNES, P. D., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **21** (1973) 49.
- [16] GALERNE, Y., Conférence Européenne sur les cristaux liquides thermotropes et leurs applications (1975), les Arcs, France.
- [17] GUILLON, D. et SKOULIOS, A., *J. Physique Colloq.* **37** (1976) C 3-83.
-