

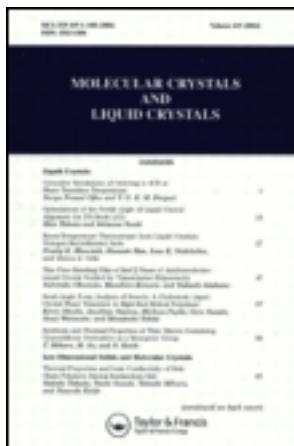
This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]

On: 23 February 2013, At: 07:27

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>

Magnetic Properties of the Cholesteric Mesophases

H. Gasparoux ^a, G. Sigaud ^a & J. Prost ^a

^a Centre de Recherches, Paul Pascal Domaine Universitaire, 33, Talence

Version of record first published: 21 Mar 2007.

To cite this article: H. Gasparoux , G. Sigaud & J. Prost (1973): Magnetic Properties of the Cholesteric Mesophases, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 22:3-4, 189-202

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407308083344>

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.

Magnetic Properties of the Cholesteric Mesophases[†]

H. GASPAROUX, G. SIGAUD and J. PROST

Centre de Recherches Paul Pascal
Domaine Universitaire
33 Talence

Received October 2, 1972

Abstract—By using diamagnetic susceptibility measurements we have studied the magnetic properties of cholesteric mesophases and the distortion of a cholesteric structure by a magnetic field.

The cholesteric mesophase preparations are got by mixing MBBA with either a cholesteryl ester or an optically active material such as cholesterol or progesterone.

By measurements and interpretation of the magnetic susceptibility values of the cholesteric mesophases we have investigated the cholesteric → nematic transition.

The interpretation of the thermal variation of the magnetic susceptibility gives an evaluation of the variation of the pitch of the cholesteric structure (when $H = 0$) versus the temperature.

On doit à G. Friedel d'avoir montré⁽¹⁾ la grande parenté entre les phases nématiques et cholestériques, un mélange racémique de deux cholestériques étant par exemple nématique. Un autre argument en faveur de la grande analogie existant entre ces phases résulte de la non existence de transitions cholestérique → nématique lorsqu'on élève progressivement la température d'un solide pour obtenir successivement des états mésomorphes puis l'état liquide isotrope. Au cours de ces transitions on observe l'état cholestérique ou l'état nématique suivant que les molécules sont optiquement actives ou non mais jamais les deux successivement. Toutefois, la présence d'un champ magnétique peut lever cette interdiction, la transition est alors induite soit en faisant varier la valeur du champ (à température constante)^(2,3,4,5) soit, comme nous le montrons dans ce travail en faisant varier la température (à champ constant).

† Presented at the Fourth International Liquid Crystal Conference, Kent State University, August 21-25, 1972.

Nous avons déjà montré⁽⁶⁾ que l'étude de la variation de la susceptibilité magnétique χ d'une mésophase cholestérique en fonction du champ magnétique appliqué H était un moyen commode de vérifier la théorie de la transition cholestérique \rightarrow nématique proposée par P. G. De Gennes⁽²⁾ et R. B. Meyer.⁽³⁾ Après un bref rappel théorique nous montrerons comment l'exploitation des courbes $\chi = f(H)$ et $\chi = f(T)$ peut conduire à une meilleure connaissance des propriétés des phases cholestériques ainsi qu'à une analyse satisfaisante de la transition cholestérique \rightarrow nématique.

1. Variation de la susceptibilité magnétique d'une mésophase cholestérique en fonction de la distorsion créée par un champ magnétique dans le milieu

A. ETUDE THÉORIQUE

À un point $M(x, y, z)$ de la phase mésomorphe est associé un vecteur directeur n représentant la direction de l'axe optique en ce point (Fig. 1).

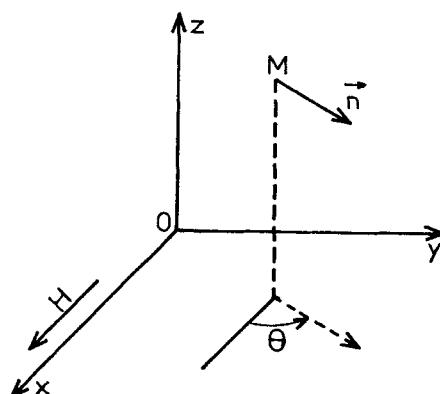


Figure 1.

En présence d'un champ magnétique H dirigé suivant OX , la structure cholestérique subit une distorsion; la recherche de la structure correspondant à l'équilibre (celle pour laquelle l'énergie libre est minimum) conduit à une solution périodique p telle que:^(2,3)

$$p = p_0 \left(\frac{2}{\pi}\right)^2 K(k) E(k) \quad (1)$$

p_0 : période de la structure en champ nul

$K(k) = F(k, \pi/2)$: intégrales elliptiques de 1ère espèce

$E(k) = E(k, \pi/2)$: intégrales elliptiques de 2ème espèce

k est déterminé par la condition de minimisation de l'énergie libre :

$$H \sqrt{\frac{\Delta \chi}{K_{22}}} = \frac{\pi^2}{2p_0} \frac{k}{E(k)} \quad (2)$$

La période de la structure tend vers l'infini (structure nématische) lorsque $k = 1$ ce qui conduit à une valeur du champ critique donnée par l'expression

$$H_c = \frac{\pi^2}{2} \sqrt{\frac{K_{22}}{\Delta \chi}} \frac{1}{p_0} \quad (3)$$

Nous avons montré⁽⁶⁾ qu'il était possible de calculer en fonction du champ magnétique la valeur de la susceptibilité magnétique de la mésophase.

On obtient l'expression :†

$$\chi = \chi_{\parallel} + (\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) \frac{\pi}{2kh} \left(\frac{k^2 - 1}{E(k)} + \frac{1}{K(k)} \right) = \chi_{\parallel} + (\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) A \quad (4)$$

Avec :

$$h = \frac{H}{H_c} \cdot \frac{\pi}{2}$$

χ_{\parallel} : Susceptibilité mesurée dans une direction \parallel au vecteur directeur

χ_{\perp} : Susceptibilité mesurée dans une direction \perp au vecteur directeur

Deux cas limites sont intéressants à préciser :

— si h est faible ($k \ll 1$). On peut montrer que la susceptibilité mesurée est donnée par l'expression :

$$\chi = \frac{\chi_{\parallel} + \chi_{\perp}}{2} + \epsilon(k)^2$$

— A la transition : $h = \pi/2$ et $k = 1$

d'où

$$\chi = \chi_{\parallel} \text{ (soit la susceptibilité d'un nématische pur).}$$

† Notons qu'il y a deux manières a priori de décrire la courbe $A(h)$ soit en faisant varier le champ appliqué, soit en faisant varier H_c par l'intermédiaire de la température par exemple.

B. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Nous reportons ici les résultats relatifs à trois matériaux cholestériques obtenus en mélangeant au MBBA (methoxy benzilidene butyl aniline) trois produits différents conduisant tous à une structure cholestérique :

Mélange No. 1 MBBA + carbonate 2-(2-Ethoxy-ethoxy) éthyl de cholestérol (Fig. 2)

Mélange No. 2 MBBA + cholestérol (Fig. 3)

Mélange No. 3 MBBA + progestérone (Fig. 4).

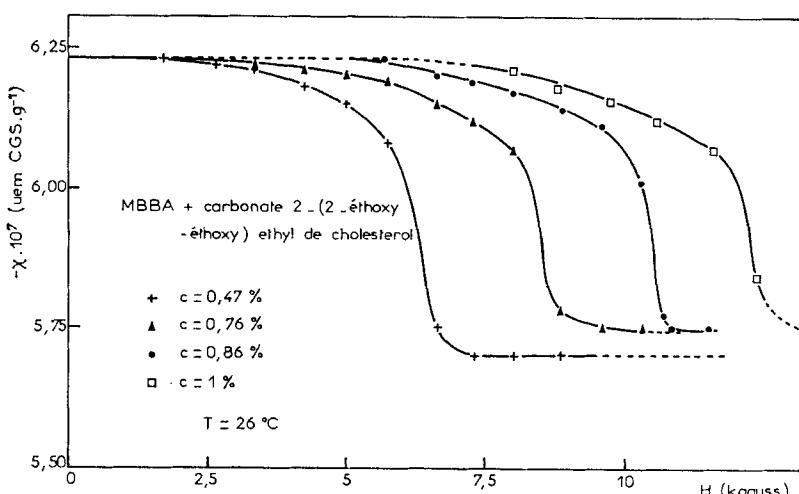


Figure 2. Variation de la susceptibilité magnétique du mélange no. 1 en fonction du champ magnétique et pour différentes concentrations en ester.

Les courbes $\chi = f(H)$ ont toutes la même forme, la susceptibilité mesurée décroît tout d'abord progressivement (en valeur absolue) et à partir d'un champ critique H_c , elle prend une valeur constante voisine de celle caractérisant le MBBA pur.

Nous avons reporté dans le tableau 1 les champs critiques de transition correspondant aux différents mélanges et aux diverses concentrations en matériaux dopant ajoutés au MBBA; on peut remarquer qu'ils dépendent à la fois de la concentration et de la nature du mélange.†

† Il faut noter que la proportionnalité de c et de H_c est vérifiée dans le cas du mélange no. 1; il n'en est pas de même pour les autres mélanges.

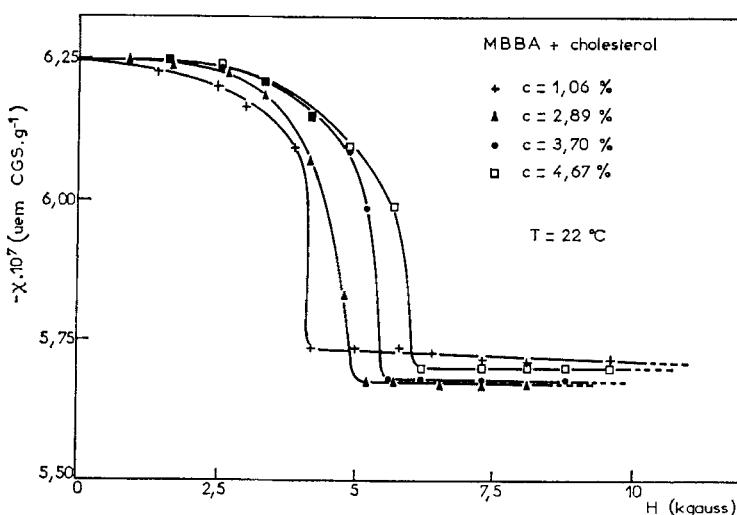


Figure 3. Variation de la susceptibilité magnétique du mélange no. 2 en fonction du champ magnétique et pour différentes concentrations en cholestérol.

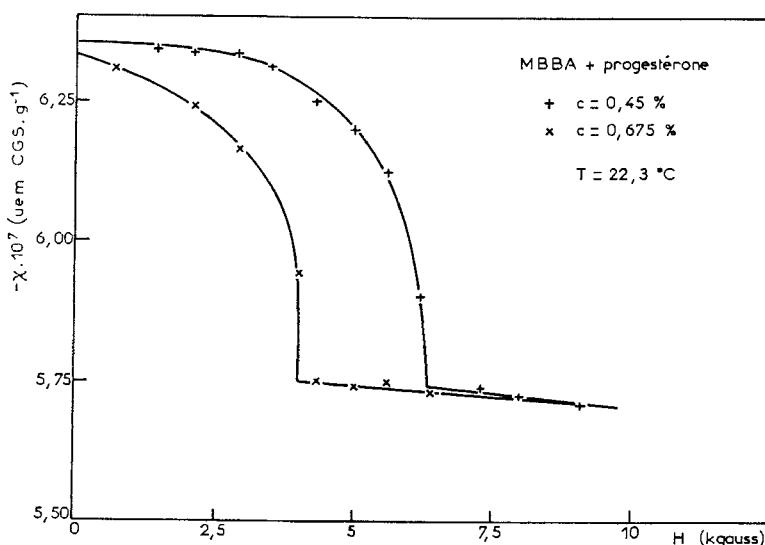


Figure 4. Variation de la susceptibilité magnétique du mélange no. 3 en fonction du champ magnétique et pour différentes concentrations en progestérone.

TABLEAU 1

Mélange no. 1		Mélange no. 2		Mélange no. 3	
c (% en poids)	H_c (gauss)	c (% en poids)	H_c	c (% en poids)	H_c
0,47	6650 ± 50	1,06	4150 ± 50	0,45	3500
0,76	8850 ± 50	2,89	4900 ± 50	0,675	3900
0,86	10700 ± 100	3,70	5400 ± 50		
1,00	11700 ± 100	4,67	6000 ± 50		

C. ANALYSE DES RÉSULTATS

1) *Comparaison de nos résultats avec la théorie*

Nous pouvons vérifier que dans les cas limites ($H \ll H_c$ et $H \gg H_c$) les valeurs expérimentales de χ correspondent bien aux grandeurs calculées en prenant pour valeurs de χ_{\parallel} et de χ_{\perp} les grandeurs caractérisant le MBBA (à 26 °C par exemple) et que nous avons déjà publiées par ailleurs.⁽⁷⁾

Le tableau 2 montre la bonne concordance qui existe entre ces différentes valeurs.

TABLEAU 2

H	χ			$\chi_{\text{cal}} \cdot 10^7$	
	$-\chi_{\text{exp}} \cdot 10^7$				
	mélange no. 1	mélange no. 2	mélange no. 3		
$H \ll H_c$	6,22	6,25	6,34	$\chi = \frac{\chi_{\parallel} + \chi_{\perp}}{2} = 6,29$	
$H \gg H_c$	5,70	5,70	5,72	$\chi = \chi_{\parallel} = 5,80$	

A partir des valeurs des susceptibilités magnétiques et des intensités des champs magnétiques de transition nous avons calculé les valeurs de

$$X_i = \left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{H_i}{H_c} \right) = h_i \text{ et de } Y_i = \frac{1}{2} = \frac{\chi_i - \chi_{\text{nem}}}{\chi_{\text{max}} - \chi_{\text{nem}}}$$

pour chaque point i de chacune des courbes relatives aux différents mélanges, afin de vérifier que la courbe $Y_i = f(h_i)$ correspond bien à

la courbe dont nous avions précédemment établi l'équation en prenant comme point de départ la théorie de De Gennes

χ_i : susceptibilité magnétique du point i étudié

χ_{nem} : susceptibilité magnétique du mélange nématique (après transition)

χ_{max} : susceptibilité magnétique du mélange cholestérique à champ faible

H_i : champ magnétique correspondant au point i étudié

H_c : champ magnétique critique de transition pour échantillon étudié.

Nous avons porté les valeurs de X_i en abscisses et de Y_i en ordonnées pour les échantillons correspondant aux divers mélanges (Fig. 5); on peut constater que ces différents points se placent sur la courbe théorique.†

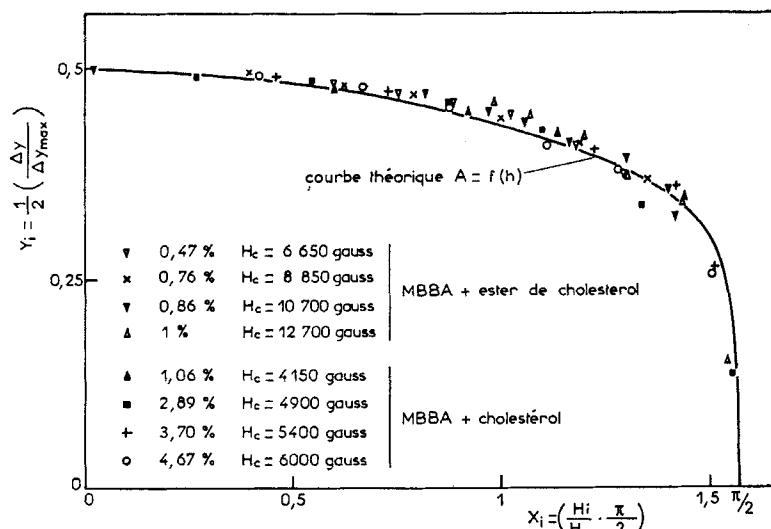


Figure 5. Courbe en coordonnées réduites permettant de comparer nos résultats expérimentaux à la théorie de De Gennes.

On peut donc dire que l'étude des propriétés magnétiques est un moyen d'analyser des transitions cholestériques → nématiques et conduit à une détermination relativement précise des champs de transition.

† Nous avons seulement reporté les points relatifs aux mélanges no. 1 et no. 2 afin de ne pas surcharger la figure. Les points relatifs au mélange no. 3 conduisent à un accord rigoureusement analogue avec la courbe théorique.

Au niveau de la courbe réduite il faut noter que rien ne permet de distinguer l'effet de l'ester de cholestérol (contribuant vraisemblablement à l'ordre local du fait de sa structure cholestérique) de l'effet de la progestérone ou du cholestérol (ne contribuant vraisemblablement pas à l'ordre local).

2) Application à la mesure de K_{22}

La connaissance du champ critique de transition permet de calculer la constante élastique de torsion ; il suffit pour cela de représenter sur un graphe la variation de H_c en fonction de l'inverse du pas de la structure cholestérique. La détermination de la pente de la droite ainsi obtenue permet d'évaluer la valeur de K_{22} lorsque l'anisotropie magnétique du milieu est connue (relation 3).

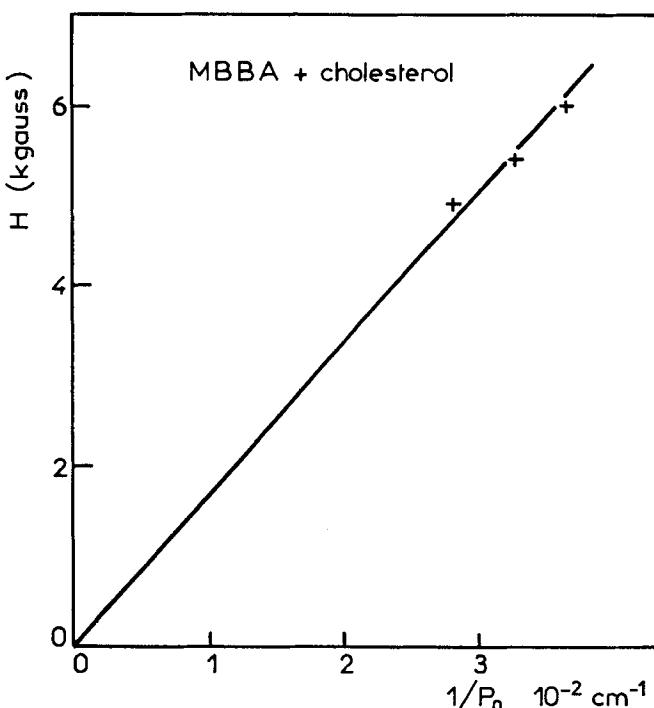


Figure 6. Variation du champ critique en fonction de l'inverse du pas de la structure cholestérique dans le cas d'échantillons correspondant au mélange no. 2.

Nous avons déjà donné une illustration de cette méthode à propos du mélange MBBA + ester du cholestérol ; nous avions trouvé dans ce cas un rapport $K_{22}/4\chi = 3,1$ uem CGS soit $K_{22} = 3,5 \cdot 10^{-7}$ uem CGS (à 25 °C).

Dans le cas du mélange no. 2 (MBBA + cholestérol) nous avons effectué le même type de détermination (Fig. 6). La valeur de K_{22} ainsi obtenue : $K_{22} = 3,25 \cdot 10^{-7}$ uem CGS (à 22 °C) est en bon accord avec la détermination précédemment effectuée. Ces deux résultats semblent montrer que la nature des dérivés utilisés pour le dopage des MBBA influe peu sur la valeur de K_{22} . Les valeurs obtenues sont en outre en bon accord avec d'autres déterminations.^(8,9,10)

2. Variation de la susceptibilité magnétique, mesurée à champ constant, en fonction de la température

A. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

L'étude des propriétés magnétiques des phases cholestériques, peut être à même d'apporter des renseignements concernant la variation de l'ordre local en fonction de la température ; cette variation peut en effet être déduite de la variation thermique des susceptibilités χ_{\parallel} et χ_{\perp} mesurées respectivement dans la direction de l'axe optique local et perpendiculairement à cet axe.

Avant d'aborder l'étude des composés cholestériques purs il nous a semblé préférable d'étudier le comportement des trois mélanges dont les propriétés ont déjà été rapportées dans la première partie.

Les résultats relatifs aux, mélanges no. 1 et no. 2 sont répartis sur les Figs. 7, 8 et 9.

On peut constater que les courbes obtenues ont des formes variées qui dépendent de la valeur du champ auquel sont effectuées les mesures relatives aux diverses variations thermiques.

Dans le cas de la Fig. 7, le champ auquel est effectuée la mesure reste toujours inférieur au champ de transition cholestérique → nématische ; lorsque la température augmente on réalise les transitions suivantes :

Solide cristallin → mésophase cholestérique → liquide isotrope

Dans le domaine d'existence de la mésophase, la mesure de susceptibilité donne la valeur de $(\chi_{\perp} + \chi_{\parallel})/2$; on peut remarquer que

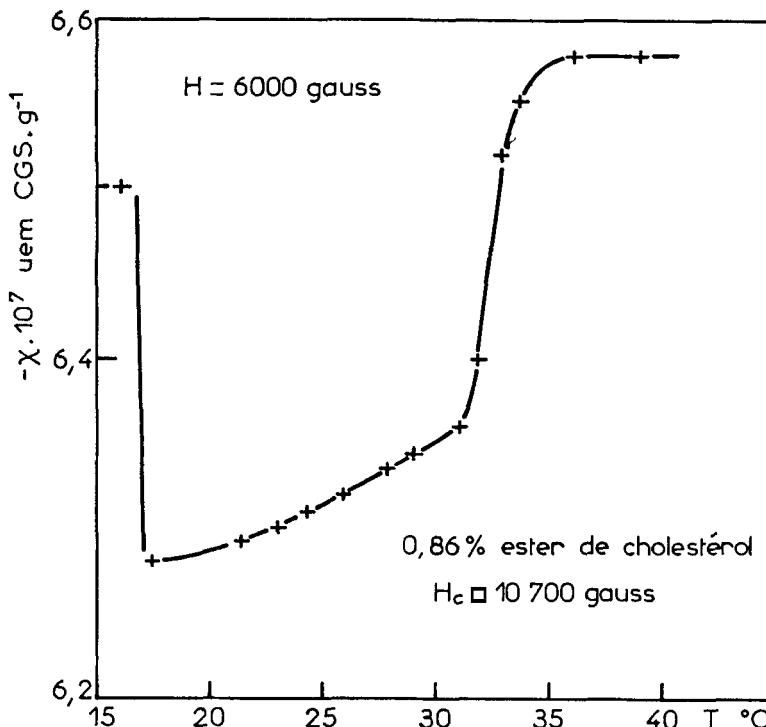


Figure 7. Variation thermique de la susceptibilité d'un matériau cholestérique (MBBA + 0,86% d'ester de cholestérol) lorsque le champ appliqué est égal à 6000 gauss.

la température de transition cholestérique \rightarrow isotrope est notablement abaissée par la présence d'ester de cholestérol ajouté au MBBA.

Sur les Figs. 8 et 9 on peut observer la succession des étapes suivantes solide cristallin \rightarrow mésophase cholestérique \rightarrow mésophase nématique \rightarrow liquide isotrope.

Cette transition cholestérique \rightarrow nématique obtenue en faisant varier la température est originale; elle est rendue possible par la présence d'un champ magnétique extérieur dont l'existence modifie les séquences naturelles de succession des diverses phases.

Le cholestérol qui agit à concentration relativement faible conduit donc à une structure dont le pas est une fonction croissante de la température alors que les structures cholestériques les plus souvent décrites dans la littérature présentent un comportement inverse (ii).

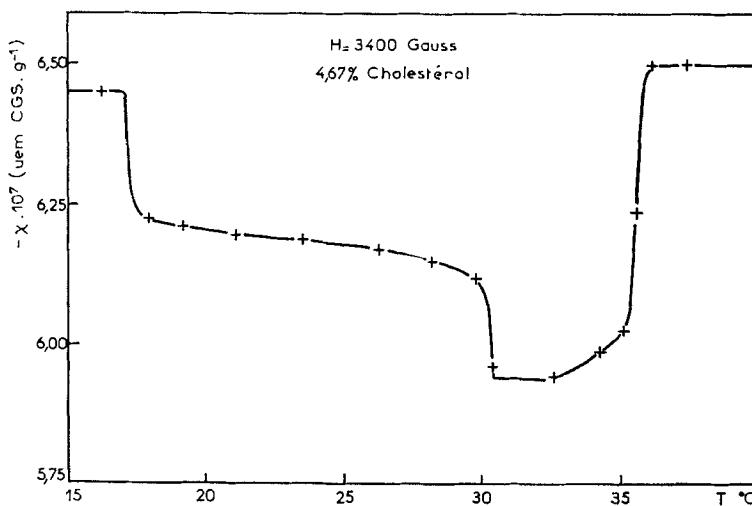


Figure 8. Variation thermique de la susceptibilité d'un matériau cholestérique (MBBA + 4,67% de cholestérol) lorsque le champ appliqué est égal à 3400 gauss.

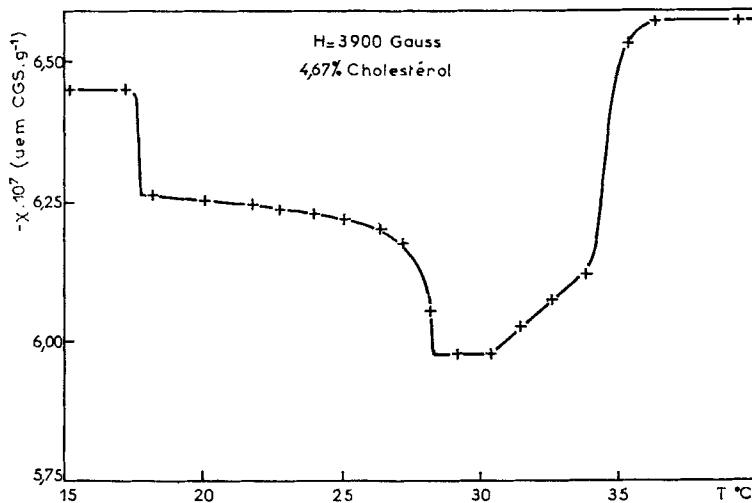


Figure 9. Variation thermique de la susceptibilité d'un matériau cholestérique (MBBA + 4,67% de cholestérol) lorsque le champ appliqué est égal à 3900 gauss.

B. INTERPRÉTATION

Après la description qualitative précédente, nous pouvons envisager d'analyser les courbes de variation thermique de χ à l'aide de la théorie développée par De Gennes et Meyer.

La relation (4) est valable à une température T on peut donc écrire :

$$\chi(T) = \chi_{\parallel}(T) + [\chi_{\perp}(T) - \chi_{\parallel}(T)]A(T) \quad (5)$$

Les variations thermiques de χ_{\parallel} et de χ_{\perp} sont déjà connues;⁽⁷⁾ pour reporter ces valeurs dans l'équation (5) nous avons pris en compte non pas les valeurs correspondant à la température T choisie mais à une valeur $(T - T_c)$ donnée (T_c = température de transition du mélange); ce paramètre est en effet plus significatif du degré d'ordre du mélange le domaine mésomorphe n'étant plus constant d'un mélange à un autre.

A une température T donnée, le terme A est connu si H_c est connu (H est en effet maintenu constant tout au long de la variation thermique) or, nous avons la relation :

$$H_c = \frac{\pi^2}{2} \sqrt{\frac{K_{22}}{\Delta\chi}} \frac{1}{p_0}$$

Connaissant les valeurs de H_c et de $\sqrt{(K_{22}/\Delta\chi)}$ à différentes températures, on peut en déduire la variation thermique de p_0 en faisant une hypothèse sur la loi de variation à laquelle obéit ce paramètre; on peut ensuite rechercher la valeur $\chi(T)$ à toute température ce qui permet une vérification a posteriori de la validité de la loi envisagée pour rendre compte de la variation de p_0 .

La théorie (12) prévoit une dépendance de K_{22} proportionnelle au carré du paramètre d'ordre, relation qui a été assez bien vérifiée par l'expérience.^(8,9,13) L'anisotropie magnétique $\Delta\chi$ est proportionnelle à ce même paramètre d'ordre, on peut donc écrire :

$$\left(\frac{K_{22}}{\Delta\chi}\right)_{T_2} = \left(\frac{K_{22}}{\Delta\chi}\right)_{T_1} \cdot \frac{(\Delta\chi)_{T_2}}{(\Delta\chi)_{T_1}} \quad (6)$$

Ayant déterminé la courbe $\Delta\chi = f(T)$ d'une part et connaissant la valeur du rapport $K_{22}/\Delta\chi$ à une température d'autre part, on est à même de calculer $K_{22}/\Delta\chi$ à toute température à l'aide de la relation 6.

Si de plus on admet que la variation de p_0 avec la température suit une loi du type

$$P_0(T) = P_0(T_0) + a(T - T_0) \quad (7)$$

on peut calculer le coefficient a si on connaît la température de transition cholestérique → nématische pour une valeur H du champ magnétique.

Les deux variations thermiques effectuées sur le mélange no. 2 (Figs. 8 et 9) permettent (sachant que $p_0(T_0)$ est déjà connu) d'obtenir les valeurs[†] suivantes du paramètre a .

$$H_C = 3400 \text{ Gauss } (T = 30,3 \text{ }^{\circ}\text{C}) \rightarrow a = 1,2(0) \mu\text{m }^{\circ}\text{K}^{-1}$$

$$H_C = 3900 \text{ Gauss } (T = 28,3 \text{ }^{\circ}\text{C}) \rightarrow a = 1,2(6) \mu\text{m }^{\circ}\text{K}^{-1}$$

Nous avons pu vérifier que la courbe $\chi(T)$ recalculée à partir de ces valeurs de a était en bon accord avec la courbe expérimentale. La validité du développement linéaire proposée pour $p_0(T)$ est donc confirmée a posteriori.

Nous ne proposons pour l'instant aucune explication simple à ce résultat expérimental qui semble difficilement interprétable à l'aide du modèle développé par Keating.⁽¹⁴⁾

3. Conclusion

On peut maintenir en conclusion les points suivants :

- Les mesures magnétiques permettent de calculer la constante de torsion K_{22} d'un matériau mesomorphe.
- La généralisation des premiers résultats que nous avions obtenus permet de confirmer le bon accord entre les résultats expérimentaux issus des mesures magnétiques et la théorie de De Gennes.
- L'exploitation des variations thermiques de la susceptibilité magnétique des mélanges cholestériques en terme de structure a été proposée : elle permet de rendre compte de la transition cholestérique → nématische à champ magnétique constant sous l'effet d'une modification de la température.

[†] Le bon accord entre les deux valeurs est un justification de la forme choisie pour $p_0(T)$ (Equation 7).

BIBLIOGRAPHIE

1. Friedel, G., *Ann. Phys. (Paris)* **18** (1922).
2. De Gennes, P. G., *Sol. Stat. Comm.* **163** (1968).
3. Meyer, R. B., *Appl. Phys. Letters* **12**, 281 (1968).
4. Sackmann, F., Meiboom, S. et Snyder, L. C., *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 5982 (1967).
5. Durand, G., Leger, L., Rondelez, F. and Veyssié, M., *Phys. Rev. Letters* **14**, 208 (1969).
6. Regaya, B., Gasparoux, H. et Prost, J., *J. de Phy. Appliquée*, in the press.
7. Gasparoux, H., Regaya, B. et Prost, J., *C.R. Acad. Sci. Paris* **272**, 1168 (1971).
8. Williams, C. and Cladis, P. F., *Sol. Stat. Comm.* **10**, 357 (1972).
9. Leger, L., *Sol. Stat. Comm.* **10**, 697 (1972).
10. Haller, I., private communication.
11. De Gennes, P. G. and Meyer, R. B., *Liquid Crystal Physic*, to be published.
12. Maier, W. et Saupe, A., *Naturforsch* **13a**, 564 (1958); **14a**, 882 (1959); **15a**, 287 (1960).
13. Zvetkoff, V., *Acta Pysicochim URSS* **6**, 865 (1937).
14. Keating, P. N., *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **8**, 315 (1969).