



## Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

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

### Diffusion des Rayons X par une Phase Nématique Orientée. L'ordre à Courte Distance dans le Paraazoxyanisole

P. Delord <sup>a</sup> & G. Malet <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Cristallographie de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, France

Version of record first published: 21 Mar 2007.

To cite this article: P. Delord & G. Malet (1974): Diffusion des Rayons X par une Phase Nématique Orientée. L'ordre à Courte Distance dans le Paraazoxyanisole, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 28:3-4, 223-235

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/1542140740802821>

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.

# Diffusion des Rayons X par une Phase Nématique Orientée. L'ordre à Courte Distance dans le Paraazoxyanisole

P. DELORD et G. MALET

*Laboratoire de Cristallographie de l'Université  
des Sciences et Techniques du Languedoc,  
Montpellier, France*

*(Received February 2, 1973; in final form October 5, 1973)*

Nous rappelons dans quels cas la diffusion des rayons X permet d'obtenir des informations significatives sur l'ordre à courte distance dans un liquide. Nous examinons ensuite le cas de la phase nématique et montrons que seule la diffusion par des phases orientées présente un intérêt. L'examen des fonctions de distributions d'atomes obtenues pour le P.A.A. indique que ces fonctions donnent la statistique globale de toutes les paires intermoléculaires; la comparaison des fonctions de distribution d'atomes et d'axes moléculaires avec un modèle construit à partir de la structure cristalline du P.A.A., permet d'expliquer les résultats obtenus.

We recall in what cases X rays diffraction allows us to obtain significant informations upon short range order in liquids. Afterwards we investigate the case of the nematic phase.

We show that only the diffraction by oriented nematic phases is noteworthy. Investigation of atomic distribution functions for P.A.A. points out that these functions give the whole statistic of intermolecular pairs. The comparison of atomic and molecular distribution functions with a model built from the crystalline structure of P.A.A., permit us to explain the results.

## INTRODUCTION

La diffraction des rayons X ne permet d'atteindre la répartition statistique des atomes dans un corps de structure désordonnée, liquide ou solide amorphe, que dans certains cas très particuliers.<sup>1</sup> Le cas le plus favorable est évidemment celui des liquides monoatomiques qui se rapprochent le plus d'un modèle de sphères

dures. On peut alors, à partir de l'intensité diffusée mesurée dans une section quelconque de l'espace réciproque passant par l'origine, calculer une distribution radiale d'atomes qui fournit la statistique des voisins de chaque atome, donc l'ordre à courte distance dans le milieu.

Dans le cas des molécules polyatomiques, la méthode est encore applicable si l'orientation mutuelle d'un couple de molécules est supposée absolument indépendante de leur distance; cette condition exclut les molécules qui s'éloignent trop de la forme sphérique, ainsi que celles qui ont tendance à établir entre elles des liaisons directionnelles type liaison hydrogène.<sup>2</sup> La fonction de distribution radiale d'atomes représente la statistique des voisins, à la fois dans chaque molécule et entre molécules voisines.

Si la structure de la molécule est connue, on peut définir des distributions radiales moléculaires, en affectant le centre moléculaire d'un facteur de diffusion moléculaire moyen; une telle opération nécessite certaines précautions sur le choix du centre moléculaire.<sup>3</sup> Cette méthode ne conduit à des résultats corrects que pour des molécules de structure simple comme  $\text{CCl}_4$  et  $\text{TiCl}_4$ ; elle a été employée avec succès dans le cas de la glace amorphe.<sup>4, 5, 6, 7</sup>

Si la structure de la molécule est complexe, l'interprétation des fonctions de distributions radiales d'atomes devient difficile, car la fonction de distribution est la superposition des statistiques intermoléculaires et intramoléculaires, et d'autre part la ponctualisation moléculaire n'a plus de sens.

Tels sont, rapidement résumés, les principaux résultats sur la diffusion des rayons X par un corps de structure quelconque.

Les corps organiques donnant une phase nématique à la fusion, sont généralement constitués par des molécules très longues et très rigides; aussi, à la lumière des résultats précédents, il paraît difficile d'obtenir une répartition des molécules dans ces milieux, à l'aide de la diffusion X.

Nous verrons dans cet article, que moyennant certaine hypothèses simplificatrices, il est possible de préciser l'ordre à courte distance, à condition de travailler sur des préparations nématiques orientées; nous discuterons les résultats que nous avons obtenus pour la phase nématique du paraazoxyanisole.

Examinons une phase nématique obtenue sans précautions préalables; on peut considérer le milieu comme constitué d'un ensemble de domaines dont les différents axes optiques prennent toutes les orientations possibles; un tel milieu conduit à un diagramme de diffusion de révolution autour du faisceau direct. On peut estimer que le milieu se compose d'éléments diffusants, de symétrie cylindrique, ensembles de molécules qui peuvent prendre toutes les orientations; dans ce cas, l'intensité diffusée est due à la superposition de deux processus de diffusion: diffusion entre molécules voisines parallèles entre elles, moyennée sur toutes les orientations également probables de l'axe optique, et diffusion entre atomes de

la même molécule, moyennée sur toutes les orientations également probables de l'axe moléculaire. Si pour un tel milieu, on calcule, par application de la transformation de Fourier, des distributions radiales atomiques, la superposition des statistiques intramoléculaire et intermoléculaire sera telle qu'il ne sera pas possible d'interpréter la fonction de distribution obtenue.

Par contre, si on oriente la phase nématique par un champ magnétique, ou mieux, par un champ magnétique agissant en concordance avec les parois frottées, on obtient une préparation dite monocristal liquide, qui présente des extinctions franches en lumière polarisée; dans ces conditions la préparation a un axe d'isotropie unique, le même pour tout le milieu. Examinée aux rayons X, une telle préparation montre un cliché de symétrie cylindrique. L'anneau principal du liquide est scindé en deux croissants intenses, maximums sur l'équateur du diagramme.<sup>10</sup> D'autres croissants, beaucoup moins intenses, maximums sur la direction perpendiculaire, sont dus à des maximums du facteur de structure moléculaire. Il y a donc une première séparation des deux processus de diffusion intermoléculaire et intramoléculaire. Seule une contribution des interférences entre atomes de la molécule, dans un plan perpendiculaire à l'axe moléculaire, se superpose à la diffusion intermoléculaire dans le plan équatorial de l'espace réciproque; ce phénomène, responsable des anneaux équatoriaux faibles, reste négligeable par rapport aux fortes contributions intermoléculaires responsables de l'anneau principal.<sup>10</sup>

On peut alors traiter le milieu comme un milieu à symétrie cylindrique et relier l'intensité équatoriale à des distributions cylindriques d'atomes et d'axes moléculaires en projection sur le plan équatorial de l'espace objet. Cette méthode a été introduite par Vainshtein et appliquée à de nombreux cristaux liquides par Christyakov et ses élèves.<sup>11, 12</sup> La première partie de cette publication contenait une discussion sur les méthodes de calcul et les conditions de validité de ces fonctions de distribution, ainsi qu'une critique des résultats publiés;<sup>13</sup> cette deuxième partie est consacrée à l'examen des résultats obtenus pour la phase nématique du P.A.A. à diverses températures: La plus élevée 132°C, correspond à une phase nématique homogène; c'est la température la plus haute à laquelle on peut travailler sans avoir en présence la phase nématique et la phase isotrope; la deuxième 115° C, correspond à une température voisine de celle de l'apparition de la phase nématique; la troisième 100° C, correspond à une surfusion assez forte.

Les mesures des intensités diffusées ont été faites avec un compteur à scintillation à partir d'un montage diffractométrique par transmission (goniomètre horizontal), utilisant le rayonnement Mo K<sub>α</sub>.<sup>13, 14</sup> Les corrections et la mise à l'échelle de l'intensité, ainsi que les calculs des fonctions de distribution cylindriques (intégrales de Fourier-Bessel) ont été faits sur ordinateur.

### DISTRIBUTIONS CYLINDRIQUES D'ATOMES

Les distributions d'atomes fournissent la statistique de toutes les paires d'atomes appartenant ou non à la même molécule, en projection sur le plan équatorial de l'espace objet; elles représentent la superposition des statistiques intermoléculaires et intramoléculaires.

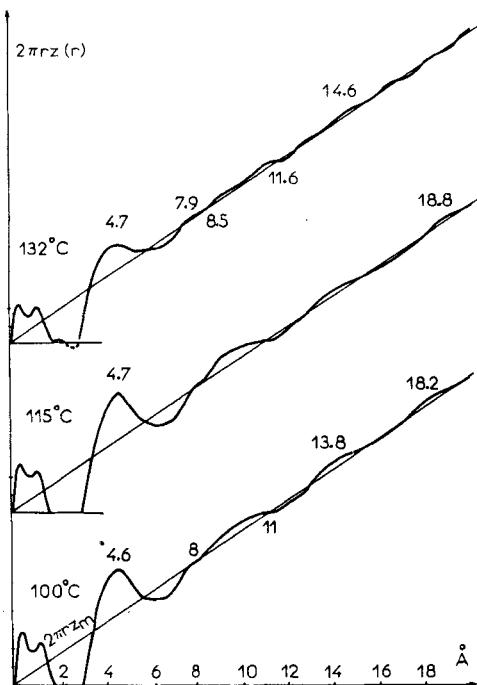


FIGURE 1 Para-azoxy-anisole. Distributions cylindriques d'atomes.

Si on admet le parallélisme des molécules voisines dans la phase nématique, on constate que les distances entre atome d'une même molécule en projection sur le plan équatorial de l'espace objet, sont comprises entre 0 et 3,5 Å, les distances les plus fréquentes étant 1,2 Å et 2,5 Å: il est donc logique d'attribuer les pics de la fonction de distribution pour les valeurs de  $r$  supérieures à 3,5 Å, aux paires  $r_{jk}$  intermoléculaires;  $r_{jk}$  désigne la distance d'un atome  $j$  à un atome  $k$  en projection sur le plan équatorial. On peut supposer par conséquent que les fonctions de distribution d'atomes pour  $r > 3$  Å représentent uniquement la statistique des paires  $r_{jk}$  intermoléculaires.

Les distributions d'atomes permettent de mettre en évidence une augmentation des longueurs des paires  $r_{jk}$  lorsque la température augmente, donc une

augmentation des distances entre molécules.

En effet, on peut attribuer le maximum à 4,6 Å aux distances les plus probables entre molécules voisines; ce premier pic s'élargit et se déplace vers les valeurs plus grandes de  $r$  lorsque la température augmente; il permet de définir un premier cylindre de coordination.

Les multiples de 4,6 Å, soit 9,2 Å, 13,8 Å et 18,4 Å sont présents sur la fonction de distribution calculée et conduisent à la position théorique des centres de gravité des successifs pour un ordre type liquide.

On obtient le quatrième cylindre de coordination pour les températures 100° C et 115° C, alors qu'on ne le distingue plus à 132° C, ce qui traduit une diminution du rayon d'interaction, donc de l'ordre à courte distance dans la phase nématique.

Les distributions d'atomes, ainsi appelées parce qu'elles sont construites en admettant uniquement la présence d'atomes dans le milieu, sans faire intervenir la structure moléculaire, mettent donc en évidence l'ordre type liquide qui existe dans la phase nématique; elles fournissent la statistique de toutes les paires  $r_{jk}$  intermoléculaires; on peut aussi les désigner sous le nom de distribution de molécules non ponctuelles, composées d'atomes ponctuels.

Détermination d'un nombre de coordination atomique et d'un nombre de coordination moléculaire:

Il est possible de relier l'aire sous le premier pic, au nombre de molécules entourant une molécule donnée, et de définir ainsi un nombre de coordination moléculaire. On ne peut espérer résoudre que le premier pic correspondant au premier cylindre de coordination. Il faut noter tout d'abord que seul le profil gauche de ce pic est bien défini, il présente une coupure nette (ou cut-off) due à l'interpénétrabilité des molécules. La détermination du profil droit est beaucoup plus délicate; on peut raisonnablement supposer que le pic s'étend au moins jusqu'à la valeur symétrique du cut-off, par rapport à la position du centre de gravité du pic, ce qui permet de mesurer l'aire sous le premier pic qu'on supposera symétrique; il existe d'autres méthodes de détermination du profil droit de ce pic;<sup>15</sup> celle que nous avons choisie conduit à la plus petite valeur de l'aire sous le pic.

Dans le cas des milieux à symétrie cylindrique, on se heurte à une difficulté supplémentaire; en effet, l'élément de volume diffusant n'est pas fini.<sup>16</sup> On peut toutefois admettre que pour une différence de côté suffisante entre les centres de gravité de deux molécules parallèles, tout se passe comme si les molécules diffusaient indépendamment;<sup>10</sup> nous proposerons donc un nombre de coordination en supposant que cette différence de côté limite est justement la longueur moléculaire.

L'aire sous le premier pic des distributions cylindriques d'atomes du P.A.A. varie peu avec la température; elle conduit à un nombre de coordination atomique égal à 16. Ce nombre est par définition le nombre d'atomes en projection

sur le plan équatorial, entre deux cylindres coaxiaux de rayons respectifs 3,1 et 6,1 Å; il est lié au nombre de molécules entourant une molécule donnée: en effet, si on place l'origine sur la projection de chacun des atomes d'une molécule, les atomes dont les distances à l'origine sont comprises entre 3,1 Å et 6,1 Å appartiennent alors en majorité aux molécules voisines.

Pour déterminer un nombre de coordination moléculaire, il faut d'abord calculer un nombre moyen d'atomes dans une section moléculaire moyenne. La molécule de P.A.A. a une section variable; en tenant compte de l'encombrement des atomes d'hydrogène, on définit trois types de sections le long de l'axe.<sup>17</sup> La plus grande est la section des cycles benzéniques qui est de l'ordre de  $6,2 \times 3,6 = 22,3 \text{ \AA}^2$ ; on la retrouve sur 55% de la longueur de la molécule (17 Å). La section moléculaire au niveau du groupe azoxy est plus petite,  $5,3 \times 3,6 = 18 \text{ \AA}^2$  et occupe 10% de la longueur moléculaire. Les sections aux extrémités ont pour dimension moyenne  $4 \times 3,6 = 14,4 \text{ \AA}^2$  et occupent 35% de la longueur.

Une des hypothèses de base sur la structure de la phase nématique, est qu'il n'y a pas de corrélation entre les positions des centres de gravité moléculaire en projection sur l'axe d'isotropie; on doit donc retrouver dans un plan perpendiculaire à cet axe, les différentes sections avec un poids statistique qui est celui de leur présence le long de l'axe moléculaire.

On définit alors une section moléculaire moyenne:

$$\Sigma_M = \frac{55}{100} \cdot 22 + \frac{35}{100} \cdot 14 + \frac{10}{100} \cdot 19 = 19 \text{ \AA}^2 .$$

Il reste à déterminer un nombre moyen d'atomes dans une section moyenne. Ce nombre est calculé à partir de la densité du liquide nématique; en effet, la masse volumique  $\xi_0$  est liée au nombre d'atomes par unité de volume  $z_0$  par la relation

$$z_0 = \frac{\xi_0}{A_c m_H} ,$$

où  $m_H$  est la masse de l'atome d'hydrogène et  $A_c m_H$  celle de l'atome de carbone; le nombre moyen par unité de surface est donc:

$$z_m = (z_0)^{2/3} = \left( \frac{1,155}{12 \cdot 1,66} \right)^{2/3} = 0,15 \text{ atomes/\AA}^2 ;$$

le nombre de molécules entourant une molécule donnée est alors:

$$16 / 0,15 \cdot 19 = 5,7 .$$

Si l'on tient compte du fait que la méthode choisie conduit à des valeurs par défaut du nombre de coordination, on peut estimer que dans la phase nématique, chaque molécule est entourée de six autres et ceci en projection. Ce

nombre suggère un arrangement hexagonal des centres moléculaires en projection sur le plan équatorial. Il varie peu avec la température, sauf peut être au voisinage immédiat du point de clarification.

On peut se faire une idée de l'environnement d'une molécule donnée, en envisageant les contacts qui peuvent s'établir entre des sections moyennes distantes de  $4,6 \text{ \AA}$ , premier maximum de la fonction de distribution d'atomes; les distances entre molécules deuxièmes voisines sont de deux types  $7,9 \text{ \AA}$  et  $9,2 \text{ \AA}$  et correspondent effectivement à des maximums importants de la fonction de distribution (fig. 2)

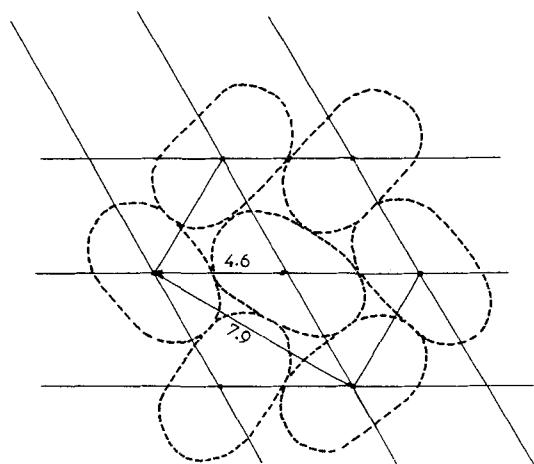


FIGURE 2 Modèle hexagonal de l'ordre à courte distance

### DISTRIBUTIONS D'AXES MOLECULAIRES

L'allure des distributions cylindriques d'atomes est essentiellement guidée par la statistique de toutes les paires intermoléculaires; ces fonctions permettent donc de se faire une idée précise sur la distribution des molécules.

On peut se demander s'il ne serait pas possible de calculer des distributions d'axes moléculaires, qui permettraient d'obtenir la loi de distribution des centres moléculaires en projection sur le plan équatorial de l'espace objet.

Nous avons montré par ailleurs que cette méthode introduite par Vainshtein, et qui consiste à "ponctualiser" la molécule sous la forme d'un segment de droite n'est valable, en toute rigueur, que pour des molécules centrées en projection, dont les sections sont quasi circulaires;<sup>13, 14</sup> elle n'est donc pas applicable de manière rigoureuse à des molécules telles que celles du P.A.A., dont la section au niveau des cycles benziques est une ellipse d'axes  $3,7$  et  $6,2 \text{ \AA}$ , surtout dans la

mesure où le milieu constitue un système dense. Cette méthode nécessite en outre une hypothèse sur la structure de la molécule et le choix d'un axe moléculaire.<sup>14</sup>

Le calcul des fonctions de distribution d'axes moléculaires pour le P.A.A. donne les résultats suivants:

— En dehors du premier cylindre de coordination défini au paragraphe 2, les fonctions de distribution moléculaires conduisent à des résultats tout à fait comparables à ceux que nous avons obtenus pour les distributions atomiques (fig. 4), ce qui indique que lorsque les distances entre molécules sont assez grandes, les paires intermoléculaires se moyennent pour donner la distance moyenne des molécules; autrement dit, les corrélations entre les orientations azimuthales des molécules sont négligeables.

— A l'intérieur du premier cylindre de coordination, il y a apparition de deux pics à 3,7 Å et 5,3 Å, donc résolution du pic à 4,6 Å de la distribution d'atomes. Il serait pourtant hasardeux d'affirmer que les contacts les plus souvent réalisés sont effectivement tels que les distances entre molécules soient 3,7 Å et 5,3 Å, car ce résultat suppose la symétrie cylindrique de la fonction de distribution aux petites valeurs de  $r$ .

Pour étudier l'ordre à courte distance dans la phase nématique, à partir de la diffusion des rayons X, on dispose donc de deux types de fonctions de distribution:

Une fonction de distribution d'atomes, sûre puisqu'elle ne nécessite pas d'autre hypothèse que le parallélisme des molécules voisines, mais qui manque de résolution.

Une fonction de distribution d'axes moléculaires, moins sûre puisqu'elle nécessite le choix d'un axe moléculaire et une hypothèse sur la structure de la molécule, dont les conditions de validité sont douteuses aux petites valeurs de  $r$ , mais de résolution bien meilleure.

Les méthodes d'atomes lourds permettraient d'augmenter la résolution, à condition toutefois que l'introduction de tels atomes soit compatible avec l'existence de la phase nématique; on peut également espérer des résultats de la diffusion neutronique par des produits deutérés.

#### COMPARAISON AVEC LES RESULTATS OBTENUS A PARTIR D'UN MODELE CONSTITUE PAR LA STRUCTURE CRISTALLINE

Nous avons essayé d'aller plus loin, en comparant les résultats obtenus à des modèles de l'ordre à courte distance. Un modèle intéressant est constitué par l'arrangement des molécules tel qu'il est réalisé dans la structure du P.A.A. à l'état solide. Il existe en effet une grande similitude entre la fonction de Patterson du cristal, moyennée pour une rotation de  $2\pi$  autour de l'axe moléculaire,

et celle de la phase nématique orientée; on peut supposer que le modèle constitué par la structure cristalline, relaxé de manière à détruire la structure triplement périodique du milieu cristallin, est assez voisin d'une configuration possible de l'état nématique.<sup>14</sup>

Nous avons procédé de la manière suivante:

A partir de la structure cristalline du P.A.A.,<sup>18</sup> nous avons déterminé une fonction distance interatomique, en projection sur un plan perpendiculaire à l'axe moléculaire, composée de toutes les distances entre atomes de pouvoir diffusant notable appartenant à des molécules voisines, affectées d'un poids égal à leur multiplicité. Nous avons ensuite défini des distances entre molécules dans le cristal, et comparé les résultats obtenus aux fonctions de distribution du milieu nématique.

a) Fonction distance interatomique du cristal.

Dans le cristal de P.A.A. les molécules sont parallèles entre elles; le groupe de symétrie est  $P_{21}/c$ ; la direction commune à toutes les molécules est voisine de la rangée [101]. Les paramètres du cristal sont:

$$a = 11,1 \text{ \AA} \quad b = 8,1 \text{ \AA} \quad c = 15,8 \text{ \AA}$$

$$\beta = (a, c) = 115^\circ$$

Les molécules sont imbriquées de telle manière que le groupe méthyl terminal d'une molécule soit voisin du groupe azoxy central d'une autre molécule. Nous avons calculé la fonction distance interatomique, en projection sur un plan perpendiculaire à la direction d'allongement des molécules, et choisi un ensemble cristallin composé de huit molécules, de préférence au modèle plus classique pour lequel on aurait pris une molécule environnée de six autres (fig. 3).

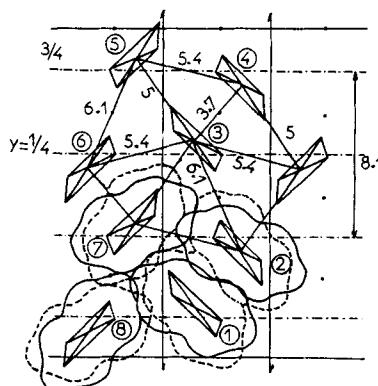


FIGURE 3 Disposition des molécules d'après la structure cristalline du P.A.A.

Ce choix permet d'introduire des distances entre atomes de molécules appartenant au troisième cylindre de coordination, sans alourdir le calcul de façon prohibitive. En effet, la molécule de P.A.A. se compose de 19 atomes de facteur diffusant notable; on doit donc déterminer la fonction distance interatomique d'un ensemble de 152 atomes, ce qui représente 23.104 termes. On peut éliminer 152 termes nuls ( $r_{jj}$ ) et se contenter de dénombrer la moitié des termes restant car la fonction est centrosymétrique ( $r_{jk} = r_{kj}$ ); mais il reste à calculer 11.476 distances distinctes à partir des coordonnées des atomes, à les classer par valeurs croissantes et à dénombrer les distances égales à une distance donnée pour déterminer la multiplicité.

La fonction ainsi obtenue est représentée sur la figure 4, ce qui permet de la comparer aux fonctions de distribution du liquide nématicque.

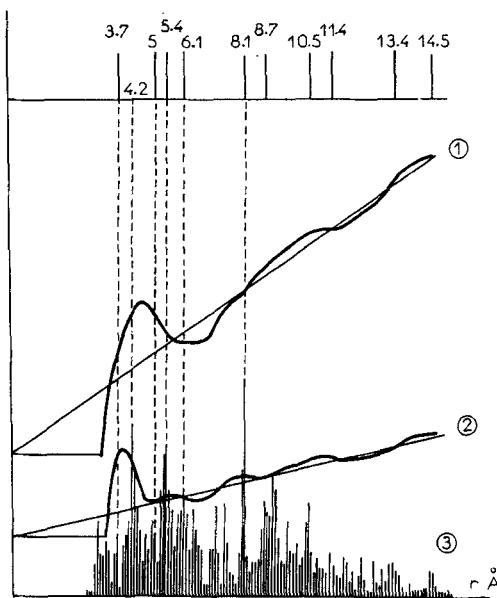


FIGURE 4 Para-azoxyanisole.  
Fonctions de distribution cylindrique d'atomes (1) et d'axes moléculaires (2) du P.A.A. à 100° C; fonction distance interatomique du cristal (3)

Le résultat amène les remarques suivantes:

- La distance 8,1 Å qui correspond au paramètre  $b$  du cristal, est le pic le plus important et le plus aigu, car les atomes homologues appartenant à des molécules qui se correspondent par la translation  $b$  du réseau sont eux même

distant de  $b$ ; cette distance est moins importante pour le liquide, mais correspond quand même à une contribution de la distribution d'axes moléculaires.

— Au contraire, les distances entre atomes appartenant à des molécules qui se correspondent par des centres ou des axes d'ordre 2, conduisent à des pics plus larges et définissent statistiquement des distances moyennes entre molécules; c'est le cas des distances telles que  $8,7 \text{ \AA}$ ,  $10,5 \text{ \AA}$ ,  $13,4 \text{ \AA}$  qui sont tout à fait comparables aux distances entre molécules dans la phase nématique ( $100^\circ \text{ C}$ ), obtenues par une distribution d'axes moléculaires ( $9,2 \text{ \AA}$ ,  $10,6 \text{ \AA}$ ,  $13,7 \text{ \AA}$ ) ou une distribution d'atomes ( $9,5 \text{ \AA}$ ,  $10,6 \text{ \AA}$ ,  $13,8 \text{ \AA}$ ).

b) Distances entre molécules dans le cristal.

Aux petites valeurs de  $r$ , il est difficile de mettre en évidence une distance entre molécules voisines; la conformation de la molécule se prête mal à la matérialisation d'un axe moléculaire et les distances qu'on pourrait considérer comme intermoléculaires ne sont pas forcément des pics importants de la fonction distance interatomique du cristal.

Pour définir la distance entre molécules voisines nous avons procédé de la manière suivante:

On peut représenter schématiquement chaque molécule en projection, en reliant entre elles les projections des atomes périphériques autres que les atomes d'hydrogène; on obtient alors un trapèze dont les deux diagonales représentent les plans du cycle benzénique; le sommet correspondant à l'angle le plus aigu est la projection de l'atome d'oxygène du groupement azoxy; l'angle des plans des cycles benzéniques est de  $22^\circ$ ; le groupement azoxy est dans le plan d'un des cycles.

Nous avons pris pour origine de chaque molécule, l'intersection des traces des plans des cycles, ce qui nous a permis de déterminer les distances en projection entre les diverses molécules. Au niveau du premier cylindre de coordination ces distances sont:  $3,7 \text{ \AA}$ ,  $5 \text{ \AA}$ ,  $5,4 \text{ \AA}$  et  $6,1 \text{ \AA}$ .

Les valeurs telles que  $3,7$  et  $5,4 \text{ \AA}$  correspondent à des pics de la distribution cylindrique moléculaire. Par contre, le pic à  $4,2 \text{ \AA}$  de la fonction distance interatomique du cristal, ne correspond pas à une distance entre molécules, sur la distribution correspondante; dans le modèle structural choisi, cette distance correspond à des paires intermoléculaires et apparaît comme la conséquence des orientations préférentielles en azimuth des molécules voisines. On peut lui associer le pic à  $4,6 \text{ \AA}$  de la distribution cylindrique d'atomes dans le milieu nématique, ce qui permet de penser que ces distances sont le plus affectées par la ponctualisation moléculaire; on expliquerait ainsi la disparition du pic à  $4,6 \text{ \AA}$  dans le passage de la distribution d'atomes à la distribution moléculaire, et la mise en évidence de distances telles que  $3,7 \text{ \AA}$  et  $5,4 \text{ \AA}$ .

## CONCLUSION

La diffusion des rayons X qui ne permet généralement pas d'obtenir des précisions sur l'ordre à courte distance, lorsque le liquide est constitué de molécules complexes, reste une méthode significative dans le cas du milieu nématique, à condition de travailler sur des préparations orientées.

Dans les cas du paraazoxyanisole, les fonctions de distribution d'atomes donnent la statistique globale de toutes les paires intermoléculaires et mettent en évidence un ordre type liquide en projection sur un plan perpendiculaire à l'axe d'isotropie du milieu. Nous avons mis en évidence les différents cylindres de coordination moléculaire et l'augmentation du rayon d'interaction lorsque la température diminue. Ces fonctions permettent de proposer un modèle hexagonal de l'environnement d'une molécule.

Les fonctions de distribution moléculaires conduisent à des résultats tout à fait comparables, en dehors du premier cylindre de coordination; à l'intérieur de ce cylindre, elles possèdent une meilleure résolution que les distributions atomiques mais leur validité est alors contestable bien qu'elles ne conduisent à aucune impossibilité du point de vue stérique; la ponctualisation peut en effet favoriser certaines distances au dépens d'autres tout aussi probables, comme le montre l'examen d'un modèle structural de l'arrangement moléculaire.

Nous avons étudié de la même manière la phase nématique du paraazoxyphénolé, <sup>19</sup> les résultats obtenus sont tout à fait analogues; les molécules de paraazoxyanisole et de paraazoxyphénolé sont trop voisines et la méthode manque trop de résolution pour qu'on puisse entirer des informations significatives, de la comparaison des résultats.

L'introduction d'un atome lourd au centre de gravité moléculaire, pourrait permettre d'augmenter la résolution de ces méthodes; encore faudrait-il qu'une telle substitution soit compatible avec l'existence de la phase nématique.

Seules des informations provenant d'autres techniques telles que la diffusion neutronique, pourront peut-être lever les ambiguïtés qui subsistent dans le choix d'un modèle de l'ordre à courte distance dans la phase nématique.

## Bibliographie

1. Guinier A., "Théorie et Technique de la Radiocristallographie", Dunod (1956).
2. Fournet G., *Handbuch der Physik* 32 238 (1957).
3. De Vries A., *J. Chem. Phys.* 46, 1610 (1967).
4. Narten A.H., Danford M. D. et Levy H.A. Structure and molecular potential of liquid carbon tetrachloride derived from X Ray diffraction data. *J. Chem. Phys.* 46, 4875 (1967).
5. Grueble R.W. and Clayton G.T., *J. Chem. Phys.* 46, 639 (1967).
6. Regis R.E., Détermination de l'ordre local dans les liquides moléculaires simples. Thèse, Montpellier (1971).
7. Bondot P., Etude de la détermination de la distribution moléculaire radiale dans la

- glace vitreuse à partir de la diffusion X. Thèse de 3ème Cycle, Fac. Sciences Paris Juin 1968.
- 8. Zadoc Kahn-Eisenmann J., Sur les propriétés magnéto et électro optiques du P.A.A. Thèse, Paris A, n° 1626, n° 2492 (1936).
  - 9. Chatelain P., Thèse, Bull. Soc. Franç. Minéral. 60300 (1937)
  - 10. Falgeirettes J., Thèse, Montpellier (1958) Bull. Franç. Minéral. LXXXII, 171–200 (1959).
  - 11. Vainshtein B.K., "Diffraction of X Rays by Chain Molecules," Elsevier (1966).
  - 12. Chistyakov I.G., *Soviet Physics Crystallography* 8, no. 4 January–February (1964). 8 n° 6 Mai–Juin (1964).
  - 13. Delord P. et Malet G. Mol. Cryst., diffusion des rayons X par une phase nématische orientée. I – Calcul et validité des fonctions de distribution cylindriques d'atomes et d'axes moléculaires (à paraître).
  - 14. Delord P., Diffusion des rayons X par une phase nématische orientée. Thèse, Montpellier CNRS A.O 4372 (1970).
  - 15. Pings C.J., Structure of simple liquids by X-Ray diffraction. Chapter 10 p. 389 in physic of simple liquids. Temperley North Holland Publishing company (1968).
  - 16. De Vries A., *J. Chem. Phys.*, 56, 9, 4489, (1972).
  - 17. Kosterin E.A. and Chistyakov I.G. X Ray analysis of the structure of paraazoxyanisole in an altering electric field. *Soviet Physics Crystallography*, 14 n° 2 Sept.–Oct. (1969).
  - 18. Braun, Hornstra et Leenhouts Philips research laboratories Eindhoven, Netherlands (Private communication).
  - 19. Cabos C. et Delord P., *C.R. Acad. Sc. Paris*, 275, Série B, 387 (1972).