

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

On: 23 February 2013, At: 05:36

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>

Polymorphisme Smectique: III. Aire Moléculaire et Angle d'Inclinaison des molécules dans la série des 4,4'-di(p,n- alcoxybenzylidèneamino) biphényles

Daniel Guillon^a & Antoine Skoulios^a

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

Version of record first published: 28 Mar 2007.

To cite this article: Daniel Guillon & Antoine Skoulios (1977): Polymorphisme Smectique: III. Aire Moléculaire et Angle d'Inclinaison des molécules dans la série des 4,4'-di(p,n-alcoxybenzylidèneamino) biphényles, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 38:1, 31-43

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407708084372>

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.

Polymorphisme Smectique

III. Aire Moléculaire et Angle d'Inclinaison des molécules dans la série des 4,4'-di(*p,n*-alcoxybenzylidèneamino) biphényles.

DANIEL GUILLON et ANTOINE SKOULIOS

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

(Received October 13, 1976)

En combinant les résultats obtenus par dilatométrie et par diffraction des rayons X, nous avons déterminé l'évolution thermique de l'aire moléculaire de tous les termes pairs de la série des 4,4'-di(*p,n*-alcoxybenzylidèneamino) biphényles ($4 \leq n \leq 18$). A la transition faisant passer du cristal à la première phase smectique, l'aire moléculaire s'accroît rapidement, par suite de la désorganisation des chaînes aliphatiques. L'étude de la variation de l'aire moléculaire en fonction de la longueur des queues paraffiniques a aussi été réalisée pour chaque phase polymorphique.

A partir de l'épaisseur totale des couches smectiques et des valeurs des volumes partiels molaires qui ont été déterminées pour les parties aromatiques et aliphatiques des molécules, nous avons calculé les épaisseurs respectives des sous-couches polaire et paraffinique. Nous en avons déduit l'angle d'inclinaison des tronçons aromatiques par rapport à la normale aux plans smectiques. L'évolution de cet angle est aussi étudié en fonction de la longueur des chaînes aliphatiques pour chaque phase polymorphique. L'apparition des phases smectiques à partir du cristal correspond à un accroissement de l'angle d'inclinaison, qui est d'autant plus grand que les chaînes aliphatiques sont longues.

Combining dilatometry and small angle X-ray diffraction, we have studied the temperature dependance of the molecular area of all the even terms, from $n = 4$ to $n = 18$, of the 4,4'-di(*p,n*-alcoxybenzylidèneamino) biphenyl homologous series. At the transition from the crystal to the first smectic phase, the molecular area increases rapidly in connection with the melting of the paraffin tails. The thermal evolution of the molecular area as a function of the length of the paraffinic tails has also been determined for each polymorphic phase.

From the total thickness of the smectic layers and the values of the partial molar volumes of the aromatic and the aliphatic parts of the molecules, we have calculated the thickness of the aromatic and paraffinic sublayers, and deduced the tilt angle of the aromatic stems with respect to the normal to the smectic planes. The set up of the smectic mesophases from the crystal corresponds to an increase of the tilt angle, this being the higher the longer the paraffin chains.

I INTRODUCTION

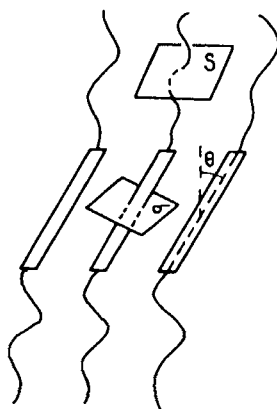
Dans les deux premiers articles de cette série,^{1,2} consacrée à l'étude du polymorphisme smectique de la série homologue des 4,4'-di(*p,n*-alcoxy-benzylidèneamino) biphényles, nous avons décrit les résultats que nous avons obtenus à l'aide de la dilatométrie et de la diffraction des rayons X. Nous avons montré comment mesurer le volume molaire V en fonction de la température, comment en déduire les volumes molaires partiels V_a et V_p des tronçons polaires des molécules et des groupes méthylène des chaînes aliphatiques, et comment déterminer avec une précision suffisante l'évolution thermique de l'épaisseur d des couches smectiques. Dans le présent article, nous combinerons l'ensemble de ces données pour calculer deux paramètres supplémentaires, servant à préciser le polymorphisme smectique du point de vue structural, à savoir l'aire moléculaire et l'inclinaison des tronçons aromatiques.

II AIRE MOLÉCULAIRE

L'aire moléculaire a déjà été évaluée et utilisée avec profit dans le cas des phases mésomorphes de savon.³ Elle représente l'encombrement latéral des molécules à l'intérieur des lamelles et plus précisément, la surface qu'occupe une molécule dans le plan des feuillet. Dans une structure lamellaire, la valeur de S peut servir à caractériser l'encombrement à n'importe quel niveau de la molécule, en particulier au niveau soit des tronçons aromatiques, soit des chaînes paraffiniques. Lorsque la fraction de la molécule à laquelle elle se réfère est engagée dans un édifice cristallin parfait, l'aire moléculaire S possède une valeur bien précise, qui caractérise l'encombrement latéral effectif des molécules dans le plan de la lamelle. Lorsqu'en revanche cette fraction de la molécule est désordonnée (chaînes aliphatiques liquides), ce paramètre revêt un caractère statistique, et sa valeur ne représente que la valeur moyenne de l'encombrement d'un grand nombre de chaînes. La signification physique de S est très claire. Il traduit à la fois l'encombrement réel des molécules du point de vue de la densité de la matière et leur inclinaison par rapport à la normale au plan. Autrement dit, il dépend de l'aire moléculaire σ , mesurée dans un plan perpendiculaire à la direction d'allongement des molécules, et de l'angle θ (Figure 1). Il est bien évident que $\sigma = S \cos \theta$.

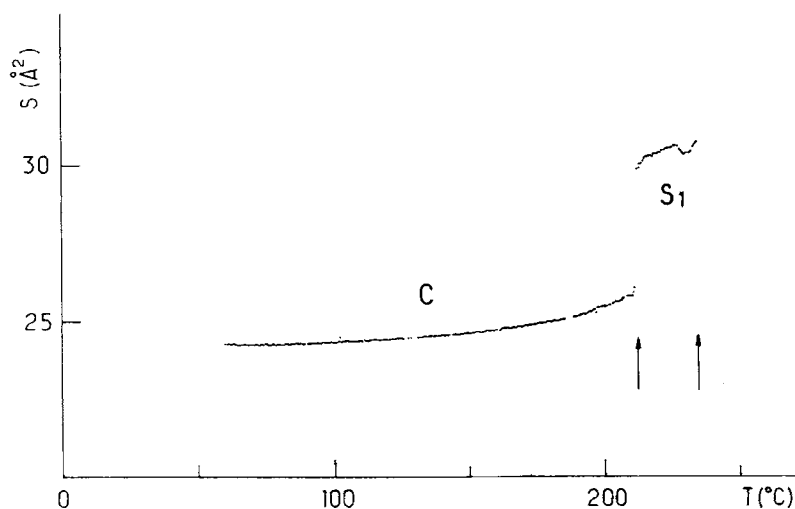
Un raisonnement géométrique simple permet de montrer que l'aire moléculaire S est directement liée au volume molaire V de l'échantillon et à l'épaisseur d de ses couches smectiques :

$$S = \frac{V}{Nd}$$

FIGURE 1 Encombrements des molécules S et σ .

N étant le nombre d'Avogadro. Ce paramètre est donc directement accessible à partir des données de l'expérience; son calcul ne fait appel à aucune hypothèse autre que celle qui consiste à admettre que les molécules sont disposées en simple couche à l'intérieur des lamelles. La précision avec laquelle il peut être connu est assez grande ($5 \cdot 10^{-3}$) puisqu'elle est de l'ordre de grandeur de celle relative à la mesure de d .

L'évolution de l'aire moléculaire des différents termes de la série homologue considérée dans le présent travail est représentée sur les Figures 2 à 9. Les flèches indiquent les températures de transition telles qu'elles ont été

FIGURE 2 Evolution thermique de l'aire moléculaire pour le terme $n = 4$.

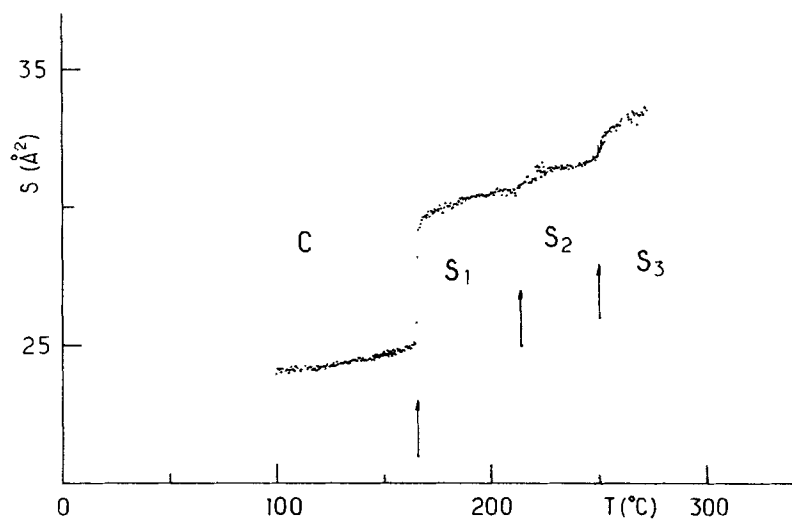


FIGURE 3 Evolution thermique de l'aire moléculaire pour le terme $n = 6$.

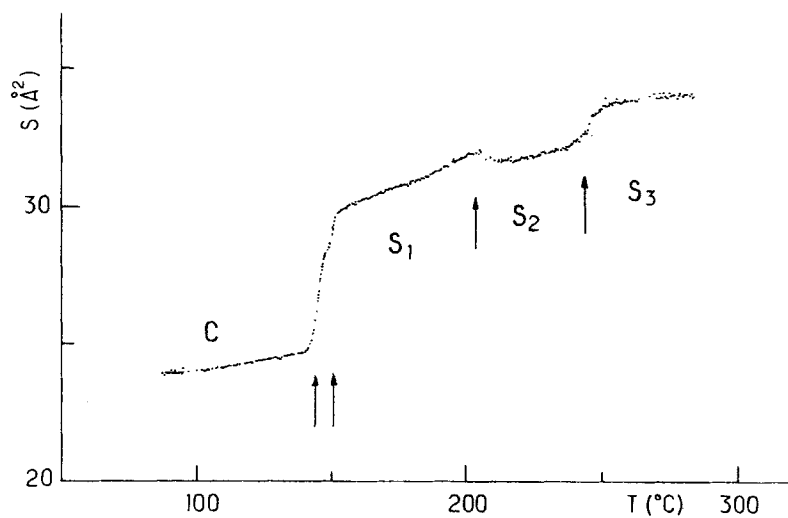
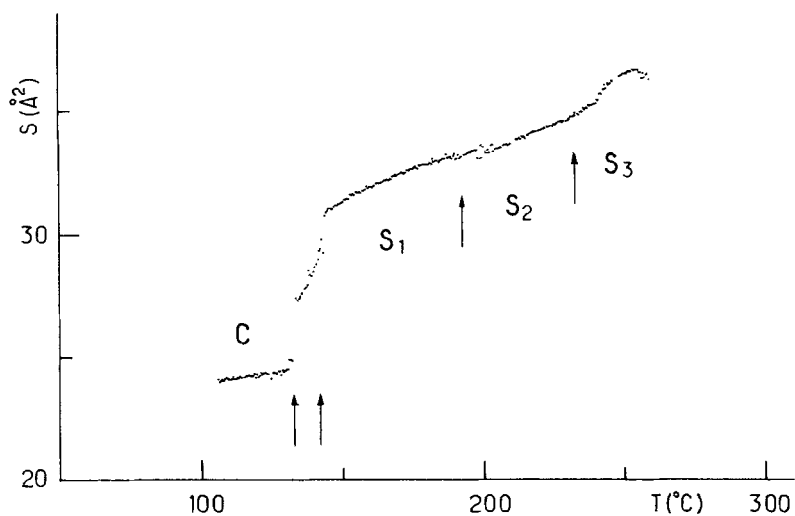
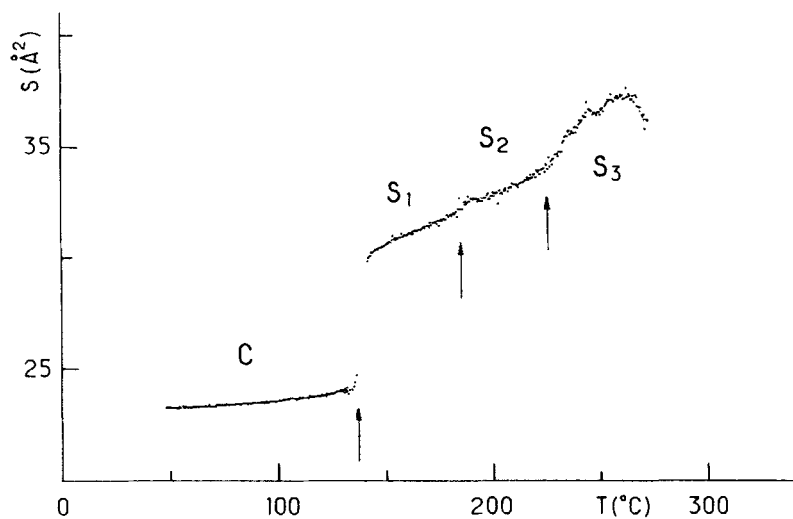


FIGURE 4 Evolution thermique de l'aire moléculaire pour le terme $n = 8$.

FIGURE 5 Evolution thermique de l'aire moléculaire pour le terme $n = 10$.FIGURE 6 Evolution thermique de l'aire moléculaire pour le terme $n = 12$.

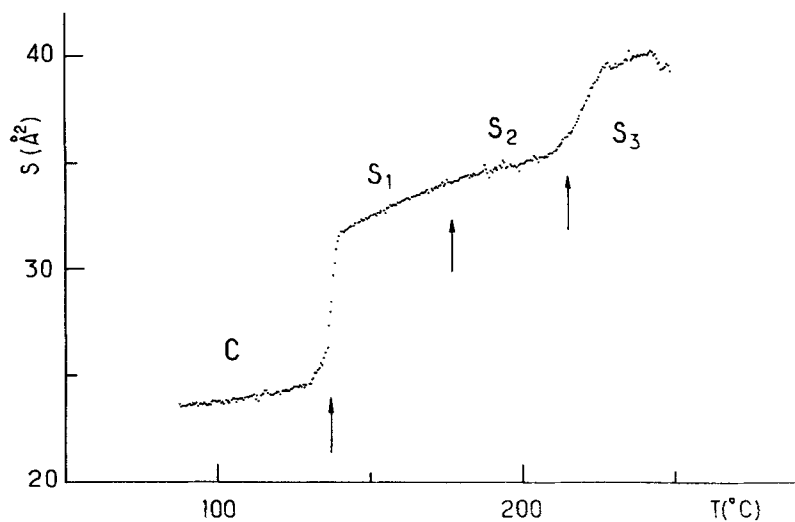


FIGURE 7 Evolution thermique de l'aire moléculaire pour le terme $n = 14$.

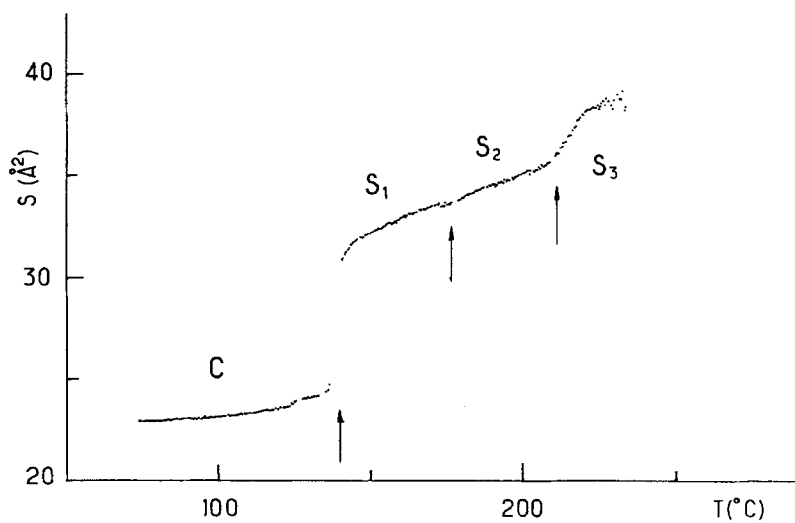


FIGURE 8 Evolution thermique de l'aire moléculaire pour le terme $n = 16$.

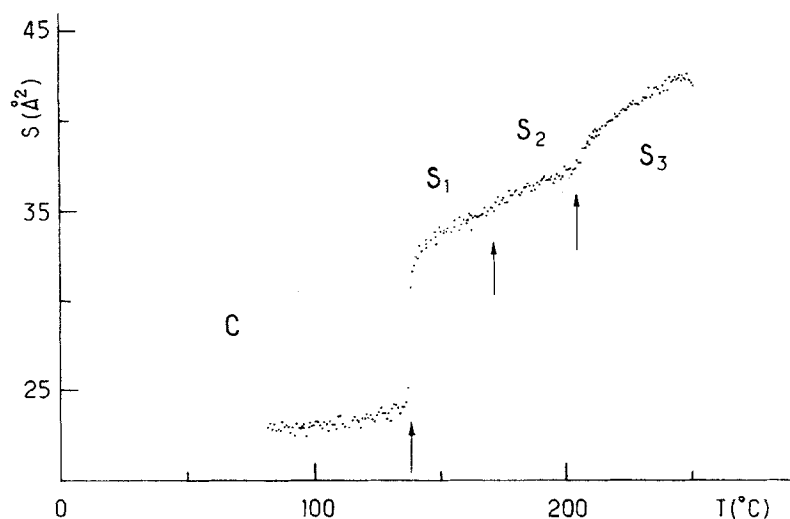


FIGURE 9 Evolution thermique de l'aire moléculaire pour le terme $n = 18$.

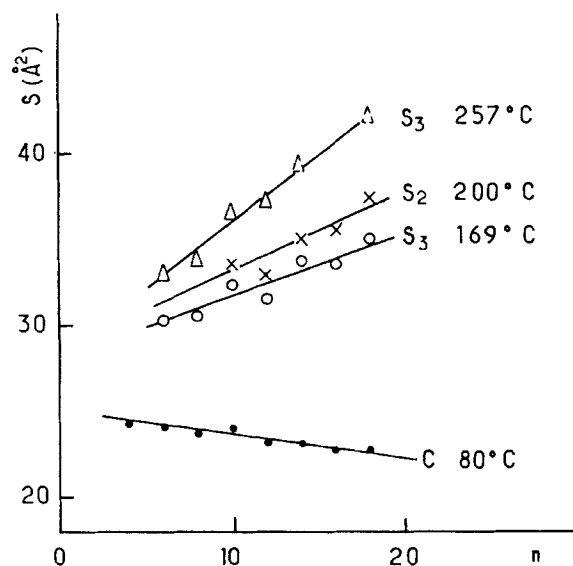


FIGURE 10 Evolution de S avec n pour chaque phase polymorphique.

relevées par dilatométrie.¹ L'ensemble de ces données suscite les remarques suivantes. Tout d'abord, l'aire moléculaire subit une variation discontinue importante lors de la première transition polymorphique, celle qui mène du cristal à la phase smectique S_1 . Rappelons que tel est aussi le cas du volume molaire¹ et de l'épaisseur des lamelles.² Cette variation dépend de la longueur des chaînes aliphatiques et peut atteindre 30 %. Les transitions suivantes entre phases mésomorphes s'accompagnent, elles, de variations beaucoup plus faibles.

Ensuite, l'aire moléculaire augmente constamment avec la température, tant à l'intérieur du domaine de stabilité de chaque phase qu'au passage d'une phase à l'autre[‡]. Notons, toutefois, que, dans la phase S_3 et pour des températures proches de la température de transition vers le nématique ou le liquide isotrope, l'aire moléculaire diminue. Nous verrons que cela est dû au redressement rapide des molécules.

Lorsqu'on porte, enfin, l'aire moléculaire, relevée à une température donnée, en fonction du nombre n d'atomes de carbone (Figure 10), on constate qu'elle augmente sensiblement dans le cas des phases smectiques alors qu'elle diminue légèrement dans le cas de la phase cristalline.

III INCLINAISON DES MOLÉCULES

Avant d'aborder ce problème, il convient de préciser la notion d'inclinaison. Lorsque la molécule comporte, comme ici, deux parties distinctes, apparemment très indépendantes, les chaînes aliphatiques et les tronçons aromatiques, la définition de l'inclinaison des molécules est délicate. En effet, dans la mesure où elles ont une conformation étirée, comme à l'état cristallin notamment, ces deux parties n'accusent pas forcément la même inclinaison par rapport au plan des lamelles; et au passage d'une phase à l'autre, rien n'impose a priori que l'angle qu'elles font entre elles reste constant. D'autre part, lorsque l'une des parties, par exemple les chaînes aliphatiques, présente une conformation désordonnée, et que sa direction d'allongement ne peut se définir qu'en valeur moyenne, la géométrie globale de la molécule est encore plus difficile à caractériser, car elle est susceptible de varier en fonction de la température. C'est la raison pour laquelle, dans la suite de cet exposé nous traiterons uniquement de l'inclinaison des tronçons aromatiques qui, rigides, ont un axe plus facile à définir avec sûreté.

Dans le cas du téréphtal-bis-butylaniline (TBBA), nous avons récemment⁶ calculé l'angle d'inclinaison des tronçons aromatiques dans les phases S_B

[‡] La phase S_2 du terme $n = 8$ constitue une exception, puisque la transition $S_1 \rightarrow S_2$ entraîne une légère diminution de S .

et S_C en comparant l'aire moléculaire dans ces phases avec celle de la phase S_A . Dans le cas présent de la série homologue des 4,4'-di(*p,n*-alcoxybenzyl-idèneamino) biphényles, ce calcul n'est pas possible par cette méthode, par suite de l'absence de phase smectique de type *A*. Pour y parvenir, nous avons procédé différemment; nous avons choisi de calculer d'abord les épaisseurs de la sous-couche aromatique dans une strate smectique, et de la comparer ensuite à la longueur des tronçons aromatiques, telle qu'elle peut être mesurée sur des modèles moléculaires.

L'évaluation de l'épaisseur d_a des sous-couches aromatiques, ou de celle d_p des sous-couches paraffiniques, est en principe élémentaire puisque:

$$d = d_a + d_p$$

$$\frac{d_a}{d_p} = \frac{V_a}{2nV_p}$$

En réalité, cette évaluation est subordonnée à la connaissance précise de V_a et V_p , c'est à dire des volumes molaires respectifs de la partie polaire des molécules et d'un groupe méthylène.⁴ Or, ces volumes sont calculés à partir de l'hypothèse de la stricte additivité des volumes molaires partiels des parties constituantes des molécules. Les valeurs de d_a et d_p sont donc sujettes elles aussi à incertitude: à notre avis, l'erreur qui les affecte ne doit cependant pas dépasser quelques pour cent.

Nous avons porté dans la Figure 11 les résultats obtenus pour le terme $n = 16$ de la série; pour les autres termes, les résultats sont analogues.

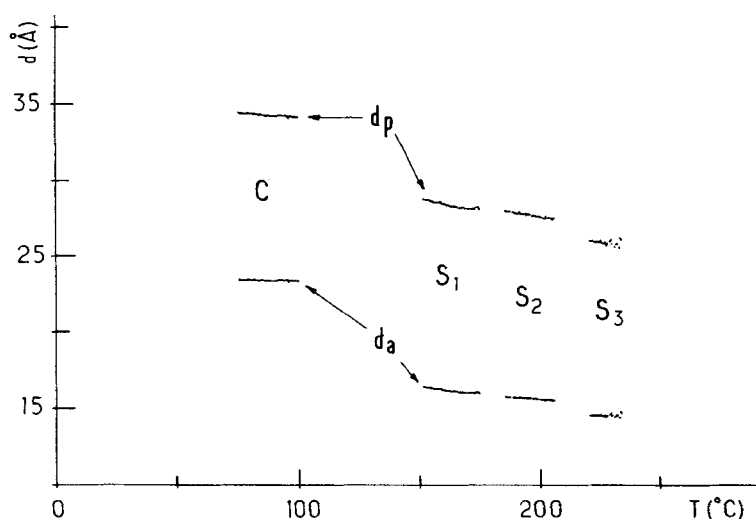


FIGURE 11 Evolution thermique des épaisseurs polaire et paraffinique pour le terme $n = 16$.

Pour compléter ces renseignements, nous avons porté dans la Figure 12 l'évolution de d_a en fonction de n pour 4 températures, choisies respectivement à l'intérieur du domaine de stabilité des 4 phases reconstruites. Nous avons représenté d_p de la même manière dans la Figure 13. On constate d'une part, que pour une phase donnée, l'épaisseur d_p des couches paraffiniques augmente, comme il se doit, de façon importante à mesure que les chaînes paraffiniques s'allongent. On constate, d'autre part, que l'épaisseur d_a des couches aromatiques, après une chute brutale de grande envergure à la transition $C \rightarrow S_1$, décroît quand n augmente.

La forte décroissance de d_a lors de l'apparition des phases mésomorphes indique clairement que les tronçons aromatiques, qui sont rigides, s'inclinent fortement par rapport à la normale aux strates. Pour avoir une indication plus précise sur l'angle d'inclinaison, nous avons comparé, comme nous l'avons dit plus haut, l'épaisseur d_a à la longueur des tronçons aromatiques L , que nous avons évaluée sur modèle ($L = 25,6 \text{ \AA}$). Il est en effet évident que $d_a/L = \cos \theta$ (Figure 14).

Pour corroborer ces valeurs d'angle, nous les avons calculées d'une manière indépendante, à partir des renseignements fournis par les diagrammes de diffraction des rayons X aux grands angles de Bragg.² En effet, dans l'hypothèse que les deux raies principales, observées dans la

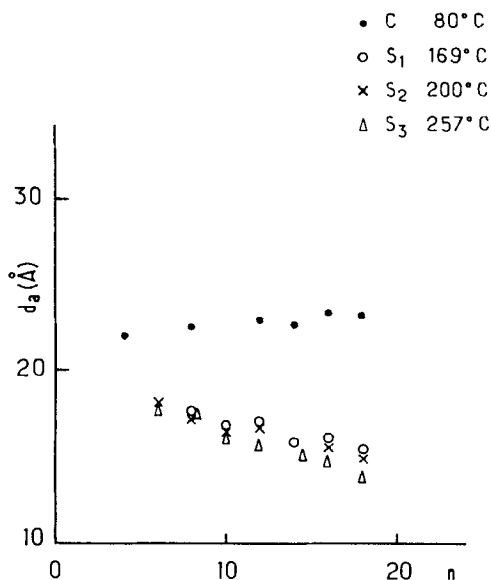


FIGURE 12 Evolution de l'épaisseur polaire en fonction de n pour chaque phase polymorphe.

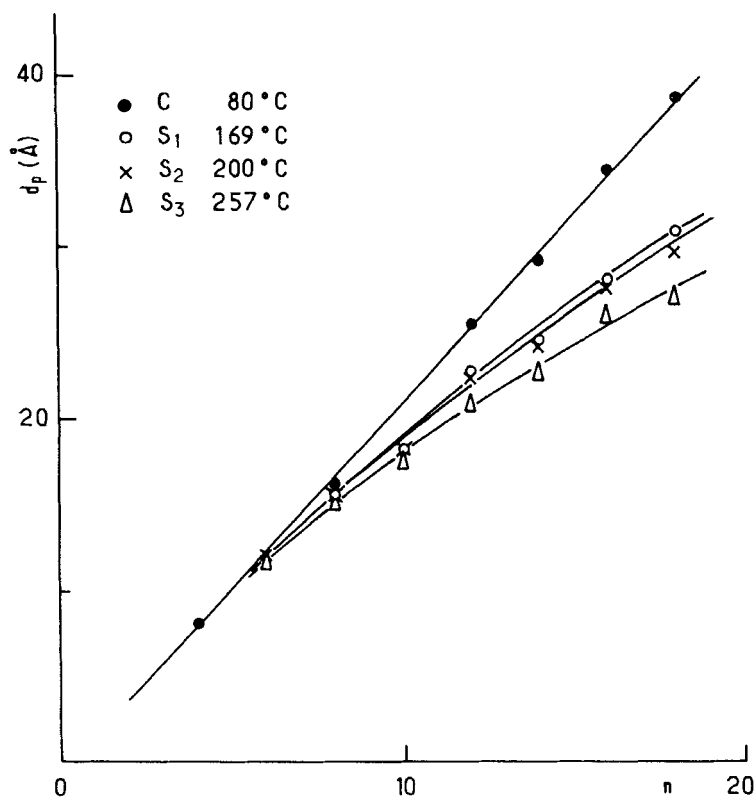


FIGURE 13 Evolution de l'épaisseur paraffinique en fonction de n pour chaque phase polymorphique.

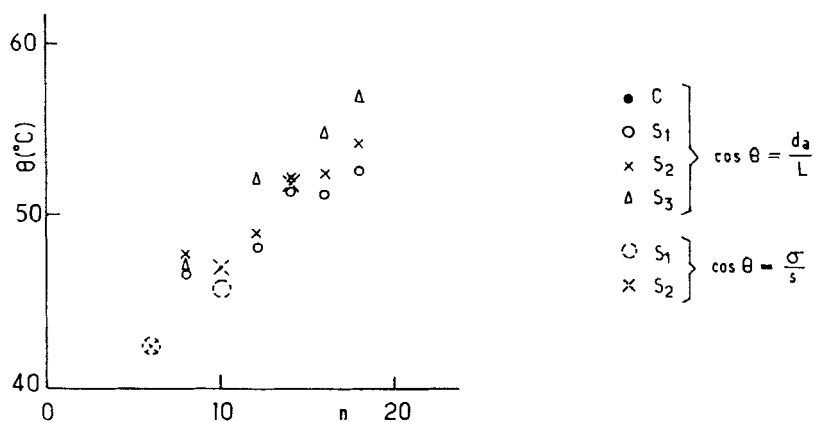


FIGURE 14 Valeurs de θ déterminées par comparaison entre d_a et L , et entre σ et S .

TABLEAU I

Encombrement latéral réel $\sigma(\text{\AA}^2)$ dans le cas des réseaux orthorhombique et hexagonal—(T en $^{\circ}\text{C}$, d_{110} , d_{200} , et d_{100} en \AA)

Réseau orthorhombique					Réseau hexagonal			
n	T	d_{110}	d_{200}	σ	n	T	d_{100}	σ
6	170	4.48	4.1	21.9	6	220	4.46	23.0
6	210	4.50	4.28	22.7	10	200	4.42	22.6
10	145	4.50	3.97	21.7	10	225	4.52	23.6
10	190	4.58	4.33	23.4	14	180	4.32	21.6
					14	210	4.58	24.2

phase S_1 (Tableau I) correspondent aux réflexions 110 et 200 d'un réseau orthorhombique bidimensionnel, et que l'unique raie mise en évidence dans la phase S_2 correspond à la réflexion de premier ordre d'un réseau bidimensionnel hexagonal, l'encombrement latéral réel σ des tronçons aromatiques peut être immédiatement calculé à l'aide des relations suivantes^{3,5}

$$\sigma = \frac{2 d_{110} d_{200}}{(4 d_{200}^2 - d_{110}^2)^{1/2}}$$

$$\sigma = \frac{2 d_{100}^2}{\sqrt{3}}$$

Comme nous l'avons déjà montré dans le cas du TBBA,⁶ l'angle d'inclinaison θ peut être obtenu par la comparaison des valeurs trouvées de σ avec les valeurs des aires moléculaires S (Tableau II). Nous avons effectué ces calculs dans quelques cas seulement. On constate qu'ils sont en bon accord avec ceux obtenus précédemment à partir de l'épaisseur d_a (Figure 14).

Une première remarque découle de ces observations qui a trait au rôle de la longueur des chaînes et de la température dans l'inclinaison des molé-

TABLEAU II

Angle d'inclinaison θ (en $^{\circ}$) calculé par comparaison de σ et S (en \AA^2)—(T en $^{\circ}\text{C}$)

Réseau orthorhombique					Réseau hexagonal				
n	T	σ	S	θ	n	T	σ	S	θ
6	170	21.9	29.7	42.5	6	220	23.0	31.0	42.1
6	210	22.7	30.7	42.3	10	200	22.6	33.3	47.3
10	145	21.7	31.1	45.8	10	225	23.6	34.4	46.7
10	190	23.4	33.1	45.0	14	180	21.6	34.4	50.9
					14	235	24.2	39.9	52.7

cules. Alors que T n'affecte guère l'aire moléculaire et l'angle θ , n semble, lui, jouer un rôle déterminant, lié à l'encombrement latéral accru des chaînes désordonnées.

IV DISCUSSION

L'un des résultats les plus frappants que nous avons obtenus dans le présent travail concerne l'aire moléculaire S des molécules. Ce paramètre accuse une augmentation importante dès la première transition, celle qui mène du cristal à la phase smectique S_1 , et il continue à augmenter par la suite à mesure que la température s'élève et que les phases smectiques se succèdent. En valeur absolue, et il s'agit là d'un autre résultat intéressant, l'aire moléculaire est d'autant plus grande que les chaînes aliphatiques des molécules sont longues. De toute évidence, pour se loger dans l'édifice smectique où elles sont désordonnées, les chaînes aliphatiques ont besoin d'un espace latéral plus important qu'elles n'en occupent à l'état cristallin; cet encombrement accru doit d'ailleurs être d'autant plus fort que les chaînes sont volumineuses. L'évolution de l'aire moléculaire au cours du polymorphisme ne fait donc que traduire directement cette nécessité.

La conséquence la plus immédiate de cette expansion latérale des couches smectiques par rapport aux lamelles du cristal est l'inclinaison des molécules. On conçoit aisément, en effet, que, pour dégager à l'interface un espace plus grand, les tronçons aromatiques doivent s'incliner davantage. L'inclinaison ne serait ainsi que le résultat du conflit qui oppose les deux parties constitutives des molécules.

Dans le cas présent, les chaînes aliphatiques désordonnées sont plus encombrantes que les tronçons aromatiques; ce sont elles qui déterminent essentiellement l'aire moléculaire et l'inclinaison des molécules. Il n'est pas exclu cependant que la situation inverse puisse également se présenter, c'est à dire que ce soit les tronçons aromatiques, suffisamment gros, qui imposent la géométrie au système. On pourrait alors recontrer des cas intéressants de smectiques uniaxes dans lesquels pourtant les chaînes aliphatiques des molécules seraient en moyenne inclinées sur le plan des couches.

Bibliographie

1. D. Guillon et A. Skoulios, à paraître.
2. D. Guillon et A. Skoulios, à paraître.
3. A. Skoulios, *Advan. Colloid. Interface Sc.*, **1**, 79, 1967.
B. Gallot et A. Skoulios, *Kolloid Z. Z. Polym.*, **213**, 143, 1966.
4. D. Guillon et A. Skoulios, *J. Phys.*, **37**, 797, 1976.
5. J. Doucet, A. M. Levelut et M. Lambert, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **24**, 317, 1973.