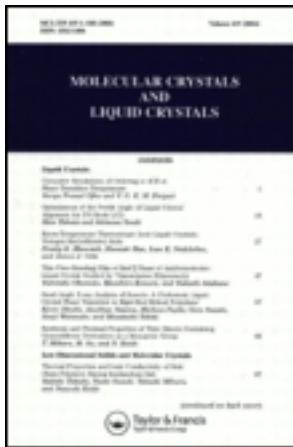


This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]
On: 23 February 2013, At: 03:05
Publisher: Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954
Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH,
UK



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Smectogènes Dissymétriques: I. Structure de la Phase Smectique A des P, n- Alkoxybenzylidène-p- Cyanoanilines

P. Seurin ^a, D. Guillon ^a & A. Skoulios ^a

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

Version of record first published: 20 Apr 2011.

To cite this article: P. Seurin , D. Guillon & A. Skoulios (1981): Smectogènes Dissymétriques: I. Structure de la Phase Smectique A des P, n-Alkoxybenzylidène-p-Cyanoanilines, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 71:1-2, 37-49

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268948108072716>

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.

Smectogènes Dissymétriques: I. Structure de la Phase Smectique A des *p,n*-Alkoxybenzylidène-*p*- Cyanoanilines†

P. SEURIN, D. GUILLON et A. SKOULIOS

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

(Received May 28, 1980)

Dans cet article, nous décrivons les différents modèles possibles d'organisation lamellaire de molécules smectogènes dissymétriques. Nous définissons divers paramètres structuraux qui caractérisent ces modèles, à savoir l'aire moléculaire, les épaisseurs des sous-couches aromatique et paraffinique, l'inclinaison des molécules et leur encombrement latéral.

Nous décrivons ensuite l'organisation smectique A des *p,n*-alkoxybenzylidène-*p*-cyanoanilines. Basés sur l'épaisseur de la sous-couche aromatique, qui est significativement plus grande que la longueur d'un tronçon aromatique, et sur l'aire moléculaire, nous proposons un nouveau modèle de structure A dans lequel la lamelle élémentaire est constituée par une double couche de tronçons aromatiques fortement inclinés par rapport à la normale au plan des feuillets (environ 50°). Le caractère uniaxial de la phase smectique A est obtenu grâce à l'empilement des feuillets smectiques dans un désordre rotationnel complet.

In this paper, we describe different possible models of lamellar organization of dissymmetric smectogenic molecules. We define a few structural parameters which characterize these models: the molecular area, the thickness of the aromatic and paraffinic sublayers, the tilt of the molecules and their lateral bulkiness.

Then we describe the smectic A organization for the *p,n*-alkyloxybenzylidene-*p*-cyanoanilines. From the thickness of the aromatic sublayer, which is found to be significantly larger than the length of one aromatic stem and from the value of the molecular area, we propose a new structural model corresponding to lamellae that are formed by a double layer of aromatic stems, highly tilted with respect to the normal to the plane (about 50°). The uniaxial character of the smectic A phase is obtained by the stacking of the smectic layers in full rotational disorder.

† Ce travail a été présenté au Colloque Liquid Crystals of One and Two-Dimensional Order and their Applications à Garmisch-Partenkirchen (21-25 janvier 1980).

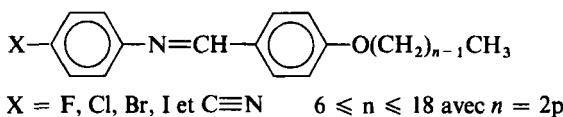
1 INTRODUCTION

La résonance paramagnétique électronique¹ et surtout la dilatométrie² ont révélé une caractéristique fondamentale de toutes les phases smectiques, à savoir l'état désordonné des chaînes aliphatiques. Ainsi s'établissait clairement le caractère amphiphathique des corps smectogènes, dont les molécules comportent généralement deux parties incompatibles qui ségrègent dans l'espace et conservent dans une large mesure leur indépendance de comportement: un tronçon aromatique allongé et relativement rigide, et une ou deux chaînes aliphatiques souples. La structure smectique correspond à la superposition alternée de deux types de sous-couches distinctes, l'une aromatique, l'autre paraffinique. Le passage de l'état cristallin à l'état smectique s'accompagne toujours de la "fusion" des chaînes aliphatiques, et le polymorphisme smectique observé ensuite en fonction de la température reflète directement les divers modes possibles d'organisation latérale des tronçons aromatiques.

L'utilisation conjointe de la dilatométrie et de la diffraction des rayons X a permis, il y a quelques années,³ non seulement de mesurer l'épaisseur des strates smectiques et d'exprimer son évolution avec la température et la longueur des molécules, mais encore de fournir une estimation assez précise de l'épaisseur de chacune des sous-couches, de l'aire moléculaire qui traduit l'encombrement des molécules au niveau des interfaces, et de l'inclinaison des tronçons aromatiques par rapport à la normale aux feuillets.

Dans un premier temps, nous avions considéré les corps smectogènes de la série homologue des dialkoxybenzylidèneaminobiphényles.⁴ Constituées d'une partie centrale aromatique prolongée aux deux extrémités par des chaînes paraffiniques d'égale longueur, les molécules de ces corps sont symétriques. Leur assemblage en strates smectiques ne peut de ce fait se réaliser que d'une seule manière; quel que soit leur mode d'organisation latérale, les tronçons aromatiques se disposent en une couche monomoléculaire, insérée entre deux sous-couches aliphatiques. Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés au mode d'arrangement en strates des smectogènes dissymétriques, dont les molécules comprennent une chaîne aliphatique unique. Dans ce cas se pose en effet la question de savoir si les tronçons aromatiques se disposent en simple ou en double couche moléculaire.

Pour réaliser cette étude, nous avons considéré certains dérivés mono-alkoxylés de bases de Schiff aromatiques. Nous avons considéré plus particulièrement les séries homologues dont la formule générale est la suivante:



Certains termes de ces séries étaient déjà répertoriés dans la littérature pour leurs propriétés smectogènes et leur synthèse semblait aisée.⁵⁻⁷ Par souci de simplicité, chaque élément sera noté dans la suite par le sigle nX , où n désigne le nombre d'atomes de carbone de la chaîne aliphatique et X le substituant de l'aniline. En faisant varier n et X , nous disposions d'un grand nombre de corps smectogènes, dont la comparaison devait nous permettre l'obtention de renseignements utiles. Les techniques expérimentales auxquelles nous avons fait appel sont la diffraction des rayons X et la dilatométrie, que nous avons eu l'occasion de décrire ailleurs,^{8,9} ainsi que la microscopie en lumière polarisée et l'enthalpimétrie différentielle.

L'ensemble des résultats que nous avons pu réunir sont exposés en trois articles. Dans le premier, nous présentons les modèles de structure qui peuvent être retenus pour les smectogènes dissymétriques, les paramètres structuraux qu'il est utile de connaître pour leur description quantitative et la structure de la phase smectique A que nous avons déterminée pour la série cyanée ($n\text{-C}\equiv\text{N}$). Dans le deuxième article, nous décrivons la structure des phases smectiques B et A que nous avons observées dans les séries halogénées ($n\text{-F}$, $n\text{-Cl}$, $n\text{-Br}$, $n\text{-I}$); nous y incluons quelques caractéristiques structurales générales des phases cristallines correspondantes. Dans le troisième article, nous présentons la synthèse et la caractérisation des corps smectogènes étudiés, et nous donnons les températures de transition et la nature des différentes phases observées; nous discutons, enfin, en termes de polymorphisme smectique et de fusion interne des molécules, l'ensemble de nos données expérimentales de dilatométrie et d'analyse thermique différentielle.

2 MODÈLES D'ORGANISATION DES SMECTOGÈNES DISSYMETRIQUES

Lydon *et al.* ont été les premiers à considérer du point de vue structural ce type de smectogènes.^{10,11} Les diagrammes de diffraction des rayons X qu'ils ont pu enregistrer avec la phase smectique A de l'octyl- et de l'octyloxycyanobiphényle, révélaient pour les strates une épaisseur, non pas égale à la longueur d'une molécule comme c'était généralement le cas auparavant avec les smectogènes symétriques, mais égale à 1,3 ou 1,4 fois la longueur moléculaire. Pour rendre compte de cette observation, ils ont envisagé, mais sans proposer un modèle bien précis, un certain nombre d'arrangements moléculaires faisant intervenir la possibilité d'un recouvrement partiel des molécules au niveau de leurs chaînes aliphatiques.

Plus tard, Malthète *et al.*⁵ ont analysé la structure moléculaire et les propriétés smectiques de diverses séries smectogènes isométriques (dont les molécules gardent une longueur constante); ils ont étudié en particulier l'influence de la place dans la molécule du tronçon aromatique et des dimensions relatives des deux chaînes aliphatiques qui le prolongent. En reprenant les modèles de Lydon, ces auteurs ont envisagé des modèles complémentaires, où s'ajoute la possibilité d'un recouvrement pour les tronçons aromatiques eux-mêmes.

Tout récemment, enfin, Cladis *et al.*¹² d'une part et Leadbetter *et al.*¹³ de l'autre, les uns pour expliquer l'existence de la phase nématique ré-entrant, les autres pour rendre compte de certaines expériences de diffraction des neutrons, ont proposé un modèle de structure qui comprend une couche monomoléculaire de tronçons aromatiques orientés perpendiculairement aux plans des feuillets et entourés par les chaînes aliphatiques émergeant alternativement de part et d'autre de la sous-couche aromatique. Nous allons y revenir dans la discussion de nos résultats.

Lorsqu'on essaie, après ce bref historique, de classer les différentes façons dont se disposent les molécules dans les feuillets, on s'aperçoit que leur nombre est limité. Un raisonnement simple basé sur le modèle amphiphilique montre en effet que ce nombre ne peut dépasser cinq (Figure 1). Le modèle I comprend des feuillets formés d'une double couche moléculaire. Les modèles II et III comprennent des feuillets formés, soit d'une simple couche de tronçons aromatiques et d'une double couche de chaînes paraffiniques, soit d'une simple couche de chaînes paraffiniques et d'une double couche de tronçons aromatiques. Dans ces deux modèles les extrémités aliphatiques et les extrémités aromatiques s'intercalent mutuellement. Les modèles IV et V, enfin, correspondent à des arrangements structuraux faisant apparaître de simples couches moléculaires. Le modèle IV résulte de l'empilement de monocouches orientées, et le modèle V comprend des molécules intimement imbriquées, qui s'intercalent tant dans les sous-couches aromatiques, que dans les sous-couches paraffiniques. De ces modèles, le modèle I¹⁴ et le modèle II¹² ont déjà été proposés dans la littérature pour rendre compte d'observations expérimentales; les autres n'y ont été mentionnés que pour mémoire.

Dans notre travail, nous nous sommes servis de ces modèles pour essayer d'analyser du point de vue structural le polymorphisme smectique des substances que nous avons étudiées. Pour ce faire, nous avons fait appel aux conséquences géométriques qu'entraîne chacun d'eux, tant du point de vue de l'épaisseur des feuillets, que de l'encombrement latéral des molécules dans les couches où elles se trouvent engagées. Ces considérations géométriques ont déjà été utilisées par le passé: nous allons à présent en rappeler l'essentiel et donner les méthodes de calcul, telles que nous les avons adaptées à notre cas particulier.

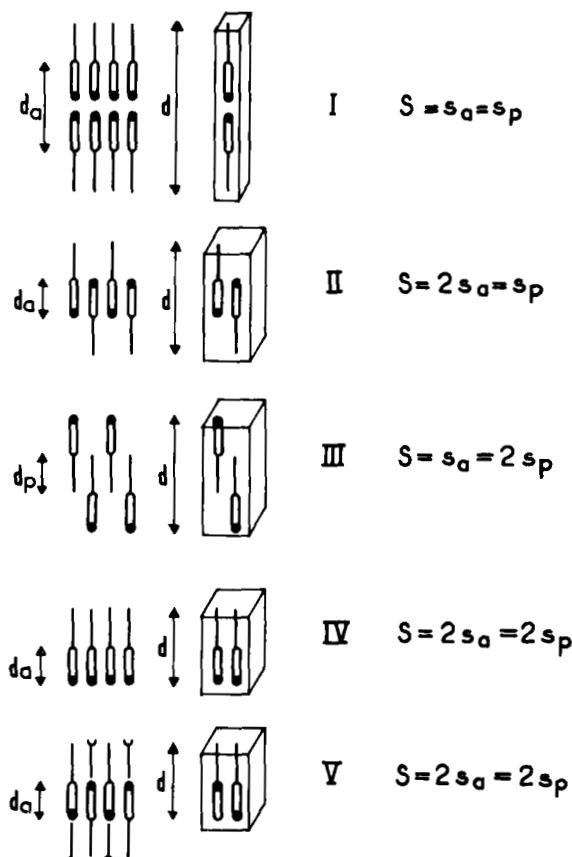


FIGURE 1 Modèles possibles d'organisation lamellaire de molécules smectogènes non symétriques.

3 DÉFINITION DE PARAMÈTRES STRUCTURAUX

a) Aire moléculaire: s

On définit l'aire moléculaire s comme étant la surface occupée par une molécule dans le plan des lamelles.

Si, dans les couches smectiques, les molécules pouvaient être assimilées à de simples bâtonnets juxtaposés en couches monomoléculaires, le calcul de ce paramètre ne présenterait aucune difficulté. Il suffirait de mesurer expérimentalement par diffraction des rayons X l'épaisseur d des lamelles et d'évaluer le volume molaire V de chaque produit par dilatométrie. La valeur de s serait alors égale tout simplement à $V/\mathfrak{N}d$ où \mathfrak{N} est le nombre d'Avogadro.

En réalité, le calcul de s dépend du mode précis d'assemblage des molécules. On procède alors de la manière suivante. On calcule la surface S de la base du prisme qui contient deux molécules et qui est représentée sur les schémas de la Figure 1. On utilise pour cela la relation $S = 2V/\pi d$. Cette méthode a déjà été employée par Vincent¹⁵ dans le cas de la structure lamellaire de la phase dite "gel" des savons, où il y avait des arrangements en simple et en double couche.

Dans le modèle I, la surface S du prisme est confondue avec l'aire moléculaire s d'une molécule. De plus, cette aire est la même pour la partie polaire et la partie paraffinique, à tout niveau à l'intérieur de la couche smectique.

Dans le modèle II où les tronçons aromatiques sont disposés en double couche et les chaînes paraffiniques en simple couche, la relation entre la surface S de la base du prisme et l'aire moléculaire s est plus délicate. Ainsi, pour les chaînes aliphatiques, l'aire moléculaire s_p est égale à S , alors que pour les tronçons aromatiques l'aire s_a est égale à $S/2$.

Dans le modèle III où les parties polaires sont disposées en simple couche tandis que les chaînes hydrocarbonées sont disposées en double couche, nous sommes dans une situation inverse à celle que nous venons d'énoncer. Les relations entre les différents paramètres sont alors $S = 2s_p = s_a$.

Dans les modèles IV et V enfin, où tronçons aromatiques et chaînes paraffiniques sont disposés simultanément en simple couche, la relation entre S et l'aire moléculaire est évidente. L'aire moléculaire est en effet égale à $S/2$. Comme dans le premier modèle cette aire est la même pour la partie polaire et la partie paraffinique: $s_a = s_p = S/2$.

b) Epaisseur des sous-couches d_a et d_p

Pour décrire plus en détail la structure des phases smectiques, il est utile de définir deux autres paramètres, à savoir les épaisseurs respectives d_a et d_p des sous-couches aromatique et aliphatique de chaque feuillett. On aurait pu le faire en plaçant l'interface qui les délimite au milieu de la liaison covalente entre l'atome d'oxygène et le premier atome de carbone de la chaîne aliphatique. Très rigoureuse en soi, cette définition présente néanmoins l'inconvénient de nécessiter, pour être appliquée dans la pratique, la connaissance d'un paramètre impossible à mesurer expérimentalement (voir article III de cette série), à savoir le volume molaire de toute une chaîne aliphatique et celui de tout le tronçon aromatique.

Il nous a donc semblé beaucoup plus facile de calculer, non pas l'épaisseur de la sous-couche aliphatique vraie comprenant la totalité des groupes méthyléniques et méthyliques des chaînes, mais celle de la sous-couche fictive qui ne comprend que les groupes méthyléniques et la partie CH_2

des groupes méthyliques terminaux. L'épaisseur de cette sous-couche est égale à :

$$d_p = d \cdot \frac{nV_{\text{CH}_2}}{V}$$

où n est le nombre d'atomes de carbone dans la chaîne aliphatique, V est le volume molaire total de la molécule, V_{CH_2} celui d'un groupe méthylénique, et d la distance lamellaire. Avec cette définition, on inclut dans la sous-couche aromatique, non seulement les tronçons aromatiques proprement dits, mais également l'atome d'oxygène qui le lie à la chaîne aliphatique, l'atome d'hydrogène du groupe méthylénique terminal et l'excès de volume de Van der Waals correspondant. L'épaisseur $d_a = d - d_p$ de la sous-couche aromatique serait en somme l'épaisseur de la strate smectique fictive correspondant au terme $n = 0$.

c) Inclinaison des molécules θ_a et θ_p

Définir l'inclinaison des molécules dans les couches smectiques est une opération extrêmement délicate. Les molécules comprennent en effet deux parties distinctes, le tronçon aromatique et la chaîne aliphatique, qui ne sont pas nécessairement dans le prolongement géométrique l'une de l'autre. De plus, même si l'on ne considère qu'une seule partie des molécules, on est obligé de tenir compte de leur déformation géométrique, notamment quand celles-ci sont flexibles comme les chaînes aliphatiques dans les phases mésomorphes.

Le calcul de l'angle d'inclinaison, θ_p , des chaînes aliphatiques peut être fait de manière directe à partir des données de diffraction des rayons X , dans le cas des phases cristallines. Il est basé sur l'hypothèse de l'invariance à la fois de l'épaisseur des sous-couches aromatiques et de l'inclinaison des chaînes paraffiniques. Il suffit pour cela de comparer l'incrément d'épaisseur mesuré pour les lamelles lorsque le nombre d'atomes de carbone des chaînes paraffiniques augmente de deux unités, à la valeur de 2,54 Å ou au double de celle-ci, suivant que les chaînes aliphatiques sont rangées en simple couche (modèles III, IV, V de la Figure 1) ou en double couche (modèle I, II de la Figure 1). La valeur de 2,54 Å correspond à la distance qui sépare deux atomes de carbone voisins de même parité dans une chaîne présentant la conformation en zig-zag planaire non déformée. Une autre manière de calculer cet angle d'inclinaison consiste à comparer l'épaisseur totale de la sous-couche paraffinique à la longueur théorique l_p de la chaîne aliphatique correspondante, mesurée sur modèle.

En ce qui concerne les tronçons aromatiques, le calcul de leur angle d'inclinaison θ_a fait intervenir l'épaisseur d_a des sous-couches aromatiques et la longueur l_a correspondante ou le double de celle-ci mesurée sur modèle.

De la manière dont on a défini précédemment l'épaisseur des sous-couches aromatiques et aliphatiques, on pourrait penser que le calcul des angles d'inclinaison est entaché d'une erreur, ou d'une incertitude assez grande. En réalité il n'en est rien; en tout cas, l'ambiguïté sur l'épaisseur des sous-couches ne dépasse pas l'erreur qu'on peut commettre dans la détermination de la longueur des molécules sur modèle.

d) Encombrement latéral σ des molécules

Parallèlement à l'aire moléculaire, s , on peut définir une autre surface caractéristique de l'assemblage des molécules. Celle-ci est mesurée, non plus dans le plan des couches smectiques, mais dans le plan perpendiculaire à l'axe moléculaire. Elle est appelée σ et représente l'encombrement latéral réel des tronçons aromatiques et des chaînes aliphatiques des molécules. Ce paramètre a donc une signification physique très concrète alors que l'aire moléculaire s est liée, elle, à la fois à la compacité de l'assemblage et à l'inclinaison des molécules.

La manière directe de calculer σ consiste à partir des diagrammes de diffraction des rayons X , et à se servir des renseignements qu'ils contiennent aux grands angles de Bragg. Dans le cas du smectique B, par exemple, la raie située à une distance de Bragg D , permet¹⁵ de calculer la surface $2D^2/\sqrt{3}$, occupée par une molécule dans le plan de la maille hexagonale. Cette surface est égale à l'encombrement latéral σ des tronçons aromatiques.

Il existe une autre manière de calculer l'encombrement latéral σ . Lorsque la partie concernée de la molécule smectogène, soit paraffinique, soit aromatique, fait un angle θ avec la normale au plan des couches, l'aire moléculaire s et l'encombrement latéral σ sont liés par la relation $\sigma = s \cos \theta$.

4 STRUCTURE DE LA PHASE SMECTIQUE

Comme nous le verrons dans l'article III de cette série, les phases smectiques des *p,n*-alkoxybenzylidène-*p*-cyanoanilines sont toutes de type A. Les valeurs de leurs paramètres structuraux figurent dans le Tableau I. L'épaisseur d des feuillets smectiques est mesurée directement par diffraction des rayons X aux petits angles de Bragg. La longueur l est mesurée sur modèles (CPK Atomic Models) avec des molécules dans une conformation complètement étirée. Le volume molaire $V = 197,4 + 17,1 n$ à 92°C est déterminé par dilatométrie. Quant aux paramètres S , d_a , d_p , ils sont calculés comme indiqué précédemment.

TABLEAU I

Caractéristiques de la phase smectique A à 92°C

<i>n</i>	10	12	24
<i>d</i> (Å) ± 1 %	37	40.9	45.2
<i>l</i> (Å) ± 1 %	28.3	30.8	33.4
<i>V</i> (cm ³ mole ⁻¹) ± 0.1 %	368.2	402.6	436.6
<i>S</i> (Å ²) ± 1 %	33.1	32.7	32.1
<i>d_a</i> (Å) ± 3 %	19.8	20.1	20.4
<i>d_p</i> (Å) ± 3 %	17.2	20.8	24.8
<i>θ_a</i> (deg)	~50	~50	~50
<i>σ_a</i> (Å ²) ± 4 %	21.5	21.5	21.5
<i>d/l</i>	1.31	1.33	1.35

Pour décrire la structure particulière de la phase smectique A, analysons ses paramètres en détail. Généralement, l'épaisseur des couches smectiques est proche de la longueur des molécules; or ici, cette épaisseur est bien plus grande ($d/l \approx 1.3-1.4$). Cette caractéristique nous incite à classer la phase smectique en question parmi les phases smectiques A nouvelles, mises en évidence pour la première fois par Gray et Lydon¹⁰ et rencontrées par la suite par Leadbetter et Cladis^{13,12} avec des produits smectogènes cyanés. Elle nous autorise, d'autre part, à rejeter d'emblée les modèles de structure IV et V (Figure 1) qui ne sont crédibles qu'avec des valeurs d'épaisseur $d \approx 1$.

Basés sur le fait que $1 < d < 21$, nos prédecesseurs¹¹⁻¹³ ont proposé pour la phase smectique A des produits cyanés qu'ils ont étudiés, des modèles de structure de type II ou III où les molécules s'intercalent partiellement. Comme nous le verrons dans l'article II de cette série, nous proposons d'ailleurs nous-mêmes le modèle II (Figure 1) pour décrire la structure des phases smectiques des dérivés *p*-halogénés des *p,n*-alkoxybenzylidène-anilines. Pour les dérivés *p*-cyanés que nous étudions ici, nous pensons toutefois, que ce modèle II n'est pas satisfaisant. Il suffit pour s'en convaincre de considérer la valeur de l'épaisseur des sous-couches aromatiques ($d_a \approx 20$ Å; Tableau I) qui dépasse de beaucoup, et de manière très significative, celle mesurée sur modèles moléculaires ($l_a = 15.5$ Å) de la longueur des tronçons aromatiques. Il suffit, d'autre part, de calculer dans cette hypothèse la valeur de l'aire moléculaire des tronçons aromatiques ($s_a = S/2 \approx 16.3$ Å²), qui est bien plus petite que la valeur (21 Å²) qui caractérise l'état cristallin (voir article II), et qui est de ce fait totalement inacceptable.

Parmi les modèles que nous avons esquissés sur la Figure 1, celui qui doit être retenu dans notre cas est à notre avis le modèle I. Pour justifier, cependant, l'épaisseur des lamelles mesurée ($d < 21$), les tronçons aromatiques doivent accuser par rapport à la normale aux feuillets une inclinaison importante (Figure 2). Nous avons d'ailleurs déjà présenté ce modèle pour

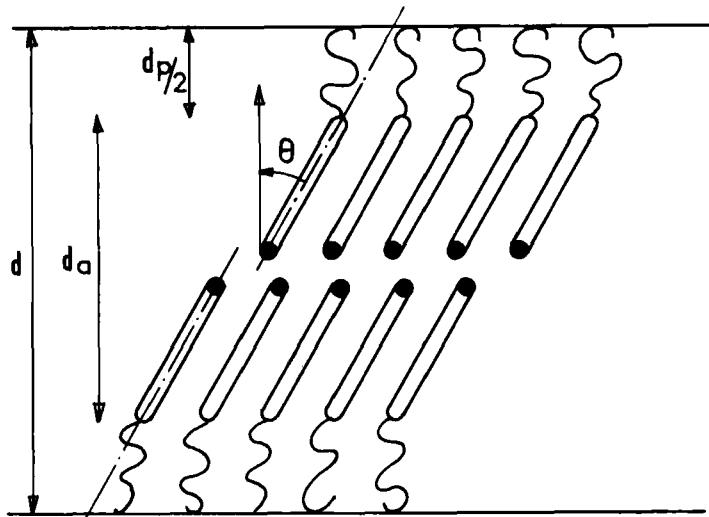


FIGURE 2 Modèle d'organisation des molécules de la série *p,n*-alkoxybenzylidène-*p*-cyanoaniline dans la phase smectique A.

décrire la structure de la phase smectique A du p-cyanobenzylidène-p-octyloxyaniline.¹⁴ Basés sur ce modèle, nous avons calculé la valeur de l'aire moléculaire dans le plan des couches ($s = S = 33 \text{ \AA}^2$), la valeur de l'angle d'inclinaison ($\theta_a \approx 50^\circ$) et de l'encombrement latéral ($\sigma_a = 21,5 \text{ \AA}^2$) des tronçons aromatiques. Toutes ces valeurs forment un ensemble parfaitement cohérent. Celles de σ_a sont d'ailleurs identiques à celles déterminées dans le cas des séries halogénées (voir article II de cette série). Ce résultat est tout à fait satisfaisant, puisque toutes ces molécules sont strictement isomorphes au sens de Kitaigorodski,¹⁶ c'est-à-dire qu'elles ont le même encombrement géométrique latéral. Quant aux chaînes aliphatiques qui sont désordonnées, elles ne doivent pas s'interpénétrer beaucoup (comme l'exigerait le modèle III (Figure 1), car la valeur de S (33 \AA^2) est trop faible.

En réalité, nous aurions pu tout aussi bien, et pour préserver le caractère uniaxial de la phase smectique A, choisir une disposition où les tronçons aromatiques en double couche s'intercaleraient partiellement et seraient orientés perpendiculairement au plan des lamelles (Figure 3). Dans cette disposition cependant, les noyaux aromatiques n'auraient pas tous le même encombrement latéral: ceux appartenant aux groupes benzylidènes auraient une aire moléculaire $s = S = 33 \text{ \AA}^2$, alors que ceux des groupes cyanoanilines une aire moléculaire moitié, égale à $s = S/2 = 16,5 \text{ \AA}^2$. Cette situation est totalement intolérable pour deux raisons: on imagine mal, en effet, que les noyaux aromatiques d'un même tronçon puissent avoir des

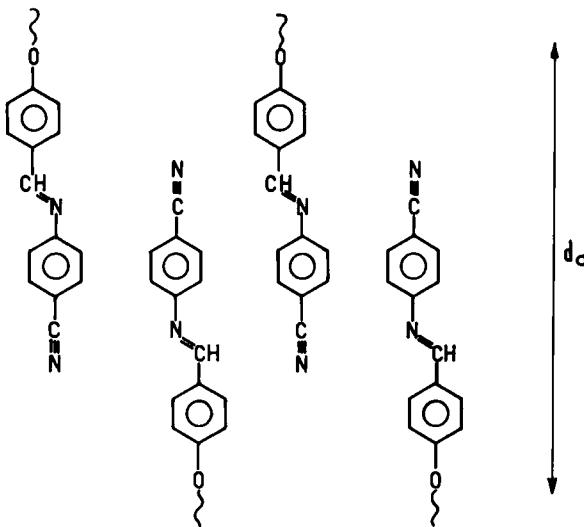


FIGURE 3 Disposition schématique des tronçons aromatiques partiellement intercalés.

volumes molaires partiels variant du simple au double, et d'autre part que les noyaux cyano-anilines soient assemblés latéralement d'une manière beaucoup plus compacte que dans l'état cristallin

$$\sigma = 16,5 \text{ \AA}^2 \ll \sigma = 21 \text{ \AA}^2.$$

La différence de structure entre les phases smectiques observées dans la série cyanée et celles observées dans les séries halogénées, est à notre avis bien établie: il suffit pour s'en convaincre de comparer les épaisseurs des couches smectiques correspondantes (Tableau II). La raison profonde de son existence reste cependant encore un point d'interrogation. Du point de vue chimique, on ne voit pas de raison apparente pour que l'isométrie des tronçons aromatiques, notamment au niveau de la liaison azométhine, soit bien différente dans les séries halogénées et la série cyanée; compte tenu de la

TABLEAU II

Paramètres des dodécyloxybenzylidène-anilines chloré, bromé et cyané. (Voir article II de cette série)

<i>n</i> X	$l(\text{\AA})$	$\nu(\text{cm}^{-3} \cdot \text{mole}^{-1})$	$d(\text{\AA})$
12 Cl	30.6	404.2	30.0
12 Br	30.7	406.6	31.3
12 CN	30.8	402.6	40.9

barrière énergétique très élevée, on peut penser que l'isomère "anti" reste, du moins dans la gamme de températures où existent les phases, nettement plus probable que la forme isomérique "syn". D'autre part, l'encombrement géométrique, tel qu'on peut l'évaluer sur modèle, ne semble pas différer de manière significative d'une série homologue à une autre. Seule pourrait être invoquée, à l'heure actuelle, la différence dans les moments dipolaires (4 debyes pour la série cyanée; 1,5 debyes pour les séries halogénées¹⁷); mais cela naturellement nécessite une analyse plus détaillée.

Le modèle de structure que nous proposons peut surprendre à deux titres. D'abord, la disposition face à face des groupes cyano- ne semble pas a priori devoir assurer une bonne stabilité pour le système.¹⁸ Mais en fait, par suite de l'inclinaison des tronçons aromatiques, ces groupes s'intercalent et s'orientent mutuellement, deux à deux, dans une position anti-parallèle (voir Figure 4).

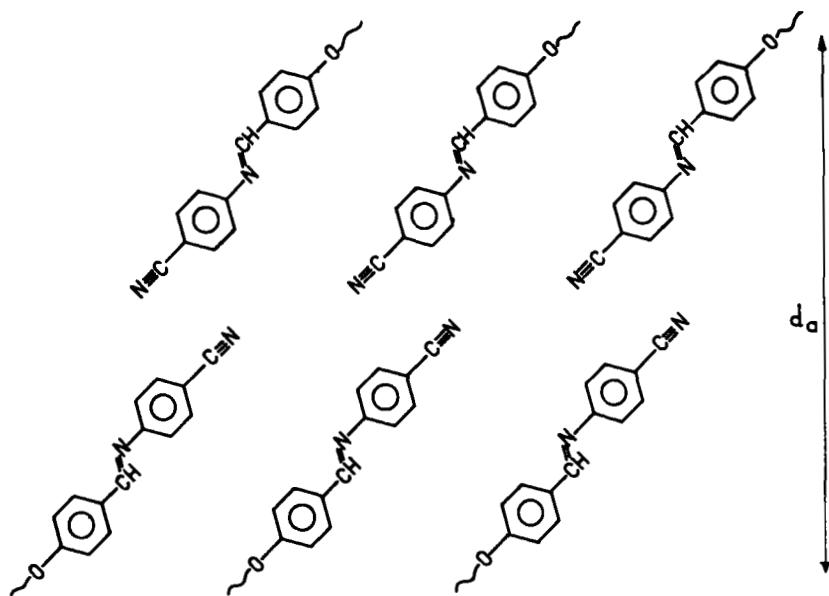


FIGURE 4 Disposition schématique des tronçons aromatiques inclinés.

Ensuite, l'inclinaison des molécules ne semble pas a priori compatible avec l'uniaxialité d'un smectique A. A notre avis cependant, le caractère uniaxial peut aussi bien être le résultat d'une orientation des molécules normale par rapport aux plans des feuillets, que d'un effet de moyenne obtenu lorsque les feuillets smectiques—individuellement biaxes—sont capables de s'empiler dans un désordre rotationnel complet. Ceci doit

être d'autant plus vrai que les corrélations entre couches smectiques ne sont vraisemblablement que très faibles, notamment avec les termes homologues supérieurs de la série cyanée considérée, où les files de molécules sont certainement absentes, et surtout aux températures de l'expérience ($\simeq 350^{\circ}\text{K}$), très éloignées du zéro absolu. Une inclinaison des molécules dans les phases smectiques A a d'autre part été également proposée par de Vries¹⁹ et de Jeu,²⁰ pour rendre compte soit des épaisseurs lamellaires observées plus petites que la longueur moléculaire, soit alors de l'invariance de l'espacement lors de transitions smectique C-smectique A.

Remerciements

Nous tenons à remercier Madame Maryse SIMON pour son assistance technique au cours de ce travail.

Bibliographie

1. M. Dvolaitzky, F. Poldy, et C. Taupin, *Phys. Lett.*, **45A**, 454 (1973).
2. D. Guillon et A. Skoulios, *J. Phys.*, **37**, 797 (1976).
3. D. Guillon et A. Skoulios, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **38**, 31 (1977).
4. D. Guillon, Thèse Université Strasbourg, 1976.
5. J. Malthete, J. Billard, J. Canceill, J. Gabarg, et J. Jacques, *J. Phys. Coll.*, **36**, C3, 1 (1976).
6. J. Billard, J. C. Dubois, et A. Zann, *J. Phys. Coll.*, **36**, C3, 355 (1975).
7. S. L. Arora et J. L. Ferguson, *Symposium of the Faraday Society*, 97 (1971).
8. D. Guillon et A. Skoulios, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **39**, 183 (1977).
9. D. Guillon et A. Skoulios, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **39**, 139 (1977).
10. G. W. Gray et J. E. Lydon, *Nature*, **252**, 221 (1974).
11. J. E. Lydon et C. J. Coakley, *J. Phys. Coll.*, **C1**, 45 (1975).
12. P. E. Cladis, R. K. Bogardus, et D. Aadsen, *Phys. Rev. A.*, **18**, 2292 (1978).
13. A. J. Leadbetter, J. C. Frost, et J. P. Gaughan, *J. Phys.*, **40**, 375 (1979).
14. D. Guillon, P. Seurin, et A. Skoulios, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **51**, 149 (1979).
15. J. M. Vincent et A. Skoulios, *Acta Cryst.*, **20**, 432 (1966).
16. A. I. Kitaigorodski, *Molecular Crystals and Molecules*, New York, Academic Press (1973).
17. A. L. McClellan, Table of Experimental Dipole moments, Rahara Enterprises (1974).
18. W. H. de Jeu, Colloque sur *Liquid crystals of one and two-dimensional order and their applications*, Garmisch-Partenkirchen, janvier 1980.
19. A. de Vries, A. Ekhai, et N. Spielberg, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, **49**, 143 (1979).
20. W. H. de Jeu et J. A. Poorter, *Phys. Lett.*, **61A**, 114 (1977).