



**HAL**  
open science

## NATURE DE LA PHASE SMECTIQUE E

J. Doucet, A. Levelut, M. Lambert, L. Liebert, L. Strzelecki

► **To cite this version:**

J. Doucet, A. Levelut, M. Lambert, L. Liebert, L. Strzelecki. NATURE DE LA PHASE SMECTIQUE E. Journal de Physique Colloques, 1975, 36 (C1), pp.C1-13-C1-19. 10.1051/jphyscol:1975102 . jpa-00215879

**HAL Id: jpa-00215879**

**<https://hal.science/jpa-00215879>**

Submitted on 4 Feb 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification  
Physics Abstracts  
7.130

## NATURE DE LA PHASE SMECTIQUE E

J. DOUCET, A. M. LEVELUT, M. LAMBERT, L. LIEBERT, L. STRZELECKI

Laboratoire de Physique des Solides (\*), Université Paris-Sud, 91405 Orsay, France

**Résumé.** — Par diffraction des rayons X sur des échantillons *monodomaines* et *polydomaines*, on met en évidence l'existence d'un ordre tridimensionnel dans la phase smectique E. La structure est orthorhombique et peut être obtenue par une faible déformation de la structure hexagonale de la phase smectique B stable à plus haute température. La nature de ces phases est discutée en termes de mouvements moléculaires.

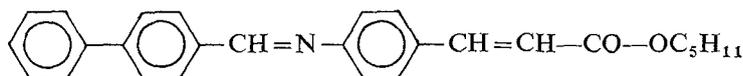
**Abstract.** — By means of X-ray diffraction patterns performed on *single domain* and *polydomain* samples, a tridimensional periodicity is shown to exist in the molecular packing of the smectic E mesophase. The lattice is orthorhombic and may be induced by a small deformation of the hexagonal lattice of the higher temperature smectic B phase. The nature of these phases is discussed in terms of molecular motions.

**1. Introduction.** — Les phases smectiques E sont caractérisées, comme toutes les phases smectiques, par un empilement de molécules en couches équidistantes, tel que les grands axes des molécules soient parallèles entre eux ; d'autre part, cet empilement présente un degré d'ordre relativement élevé, prouvé par l'existence d'anneaux fins sur les diagrammes de diffraction de rayons X par des échantillons polydomaines [1]. Ces anneaux font intervenir les distances latérales des molécules et suggèrent donc l'existence d'un ordre tridimensionnel.

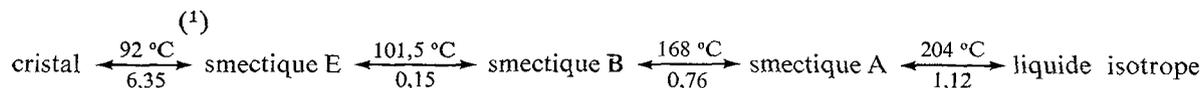
D'autres mésophases présentent également une organisation tridimensionnelle. Parmi celles-ci, les plus courantes et les mieux étudiées sont les phases smectiques B, droites ou inclinées [2], [3]. Dans ce cas, la

structure a été déterminée à partir de diagrammes de diffraction de rayons X par des échantillons monodomaines : à l'intérieur d'une même couche, les molécules sont rangées aux nœuds d'un réseau hexagonal (molécules perpendiculaires aux couches) ou pseudo-hexagonal (molécules inclinées sur les couches). L'existence de corrélations longitudinales entre les positions de molécules situées dans des couches superposées explique la présence d'un ordre tridimensionnel caractérisé par la portée de ces corrélations [4].

Connaissant la structure des phases smectiques B, il était intéressant, pour déterminer la structure des phases smectiques E, d'étudier un composé présentant successivement ces deux phases : c'est le cas du (PBAPC) : p-phényl benzylidène-p-amino-n-pentylcinnamate.



Le cristal donne, par fusion, une phase smectique E, qui se transforme ensuite en phase smectique B ; nous indiquons ci-dessous les domaines d'existence des différentes mésophases, ainsi que les enthalpies de transition exprimées en kcal/mole [5].



(\*) Laboratoire associé au C. N. R. S.

(1) Nous avons trouvé pour la 1<sup>re</sup> transition, et par analyse thermique différentielle, une température nettement plus basse : 80 °C. Par contre, les autres transitions avaient lieu aux températures indiquées.

Gray *et al.* [5] ont, de plus, observé que la phase smectique E était biaxe, alors que la phase smectique B était uniaxe : ceci semblait donc indiquer que, si la phase smectique B devait avoir une structure hexagonale (molécules perpendiculaires aux couches), la

structure de la mésophase smectique E devait être moins symétrique ; on pouvait néanmoins espérer que cette structure serait assez voisine de celle de la phase smectique B pour que la déformation soit facile à observer au moyen de diagrammes de diffraction de rayons X.

Nous avons donc réalisé :

a) Des diagrammes de monodomains en essayant de passer du cristal au smectique E, puis au smectique B, afin d'obtenir des *données qualitatives* sur la symétrie de la phase E.

b) Des diagrammes de polydomaines afin de déterminer de manière précise les distances réticulaires et de décrire *quantitativement* la maille cristalline.

**2. Diagrammes de monodomains.** — Il est habituellement facile d'obtenir des monodomains de la phase smectique B par chauffage de monocristaux ; nous avons donc pensé qu'il en serait de même pour la phase smectique E. Malheureusement, nous n'avons pu obtenir de monocristaux de PBAPC, mais seulement des grains *cristallins* par croissance en solution dans  $\text{CHCl}_3$ . Ces grains consistent, en fait, en un empilement de lamelles parallèles, désorientées les unes par rapport aux autres : les directions équivalentes, dans le plan commun, sont désorientées de  $\pm 20^\circ$  autour d'une direction moyenne. Malgré tout, ces pseudo-monocristaux nous ont permis d'obtenir des informations importantes.

Les diagrammes de diffraction sont obtenus en éclairant l'échantillon fixe par un faisceau de rayons X monochromatique  $\text{CuK}_\alpha$  ; le rayonnement diffracté est recueilli sur une plaque photographique plane [6]. Nous reproduisons ici les photographies obtenues pour deux orientations particulières des échantillons :

a) Le faisceau incident est parallèle aux faces planes des lamelles cristallines : les deux diagrammes a et b de la figure 1 sont obtenus respectivement pour les phases smectiques E et B : les plans smectiques sont, dans les

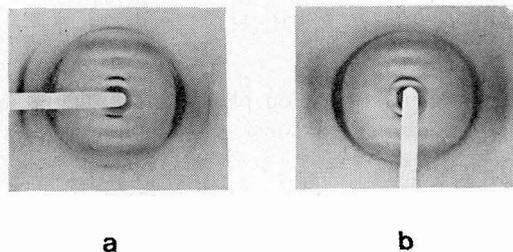


FIG. 1. — Diagramme de monodomaine de PBAPC, faisceau parallèle aux couches smectiques. 1a : smectique E ; 1b : smectique B.

deux cas, parallèles aux faces planes des lamelles et les taches de diffraction fines observées correspondent aux réflexions de Bragg sur les couches smectiques. La position de ces taches (*ool*) nous donne l'épaisseur des

couches smectiques :  $28 \pm 1 \text{ \AA}$ , valeur correspondant à la longueur maximale d'une molécule de PBAPC,  $28,3 \text{ \AA}$ , mesurée sur le modèle Büchi : *dreiding stereo-models*. Il en résulte que les molécules sont certainement, dans les deux cas, perpendiculaires aux couches smectiques ; cette conclusion est confirmée par le fait que les taches intenses (*hko*) correspondant à l'ordre latéral apparaissent dans un plan perpendiculaire à l'axe des taches (*ool*).

b) Le faisceau incident est perpendiculaire aux faces planes des lamelles, donc aux couches smectiques : on observe alors les diagrammes 2a et 2b caractéristiques de l'ordre dans les couches smectiques E et B. Les

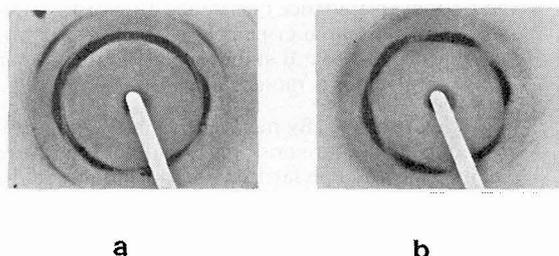


FIG. 2. — Diagramme de monodomaine de PBAPC, faisceau perpendiculaire aux couches smectiques. 2a : smectique E ; 2b : smectique B.

taches de Bragg se présentent sous la forme d'arcs de cercle qui sont des portions d'anneaux dues à la texture particulière des échantillons décrite plus haut. Les centres des six premières taches forment un hexagone régulier dans la photographie 2b et un hexagone légèrement déformé dans la photographie 2a. La distance réticulaire correspondante est voisine de  $4 \text{ \AA}$ , valeur caractéristique de l'empilement latéral des molécules.

Ces premières observations indiquent donc que la structure hexagonale des couches smectiques B se trouve légèrement déformée dans la phase smectique E où le réseau n'est plus hexagonal. De plus, sur la photographie 2a, il apparaît quatre taches de diffraction supplémentaires, correspondant à une distance réticulaire d'environ  $3 \text{ \AA}$ . Ces différentes observations sont représentées schématiquement sur les diagrammes a et b de la figure 3 qui donnent les plans réciproques (*h, k, o*) des phases smectiques E et B. Les indices des taches correspondent, non pas aux axes hexagonaux, mais aux

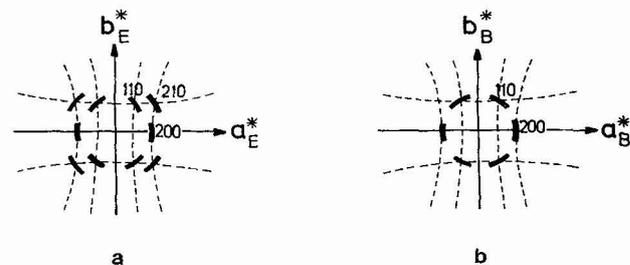


FIG. 3. — Schéma des diagrammes 2a et 2b. 3a : smectique E ; 3b : smectique B.

axes orthorhombiques qui seront définis dans le paragraphe suivant (Fig. 5a).

Remarquons que les diagrammes 2a et 2b ont été obtenus par chauffage de l'échantillon, successivement dans la phase E, puis la phase B. Inversement, lorsqu'on retourne dans la phase E par refroidissement de la phase B, la déformation accompagnant la transition de phase, qui correspond à une rupture de symétrie, peut alors se produire suivant les trois directions hexagonales équivalentes : l'échantillon *monodomaine* dans la phase smectique B devient *polydomaine* dans la phase smectique E, et les six arcs de cercle de l'hexagone se trouvent doublés.

Ces expériences sur *monodomaines* nous indiquent donc que, dans la phase smectique E considérée :

- Les molécules sont perpendiculaires aux couches smectiques.
- A l'intérieur d'une même couche, les molécules sont aux nœuds d'un réseau obtenu par déformation du réseau hexagonal de la phase smectique B, déformation vraisemblablement orthorhombique.

**3. Diagrammes de polydomaines.** — Ces diagrammes sont obtenus au moyen d'une chambre à focalisation de Guinier [7] équipée d'un circuit de chauffage ; le faisceau de rayons X est monochromatique ( $\text{CoK}_{\alpha_1}$ ). Les diagrammes obtenus présentent une série d'anneaux, dont l'analyse est effectuée avec un microdensitomètre Joyce MKIII C ; les résultats relatifs à la phase cristalline et aux phases smectiques E et B sont reportés sur la figure 4.

La position des premiers anneaux (*ool*) nous donne l'épaisseur des couches smectiques qui, dans les deux cas des phases smectiques E et B, est égale à  $(28,3 \pm 0,1) \text{ \AA}$ , c'est-à-dire à la longueur de la molécule étirée. Le diagramme de diffraction relatif à la phase smectique A (non représenté sur la Fig. 4) présente un seul anneau fin caractéristique de l'empilement périodique des couches smectiques, puisque l'arrangement des molécules est désordonné à l'intérieur de chaque couche : la distance réticulaire correspondante est également de  $28,3 \pm 0,1 \text{ \AA}$ . Dans les 3 phases smectiques de PBAPC, E, B et A, l'épaisseur des couches reste donc égale à  $28,3 \pm 0,1 \text{ \AA}$ , et les molécules sont toujours perpendiculaires aux couches smectiques.

D'autre part, grâce aux renseignements qualitatifs fournis par les diagrammes de *monodomaines* décrits précédemment, nous avons pu indexer les raies du diagramme de la phase smectique E (Fig. 4) au moyen d'un réseau orthorhombique. A  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ , les paramètres de la maille orthorhombique sont les suivants :

$$\begin{cases} a_E = 8,30 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ b_E = 5,185 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ c_E = 28,3 \pm 0,1 \text{ \AA} \end{cases} \text{ Volume de la maille : } 1\,219 \text{ \AA}^3.$$

(Les paramètres  $a_E$  et  $b_E$  varient légèrement avec la température dans le domaine d'existence de la phase

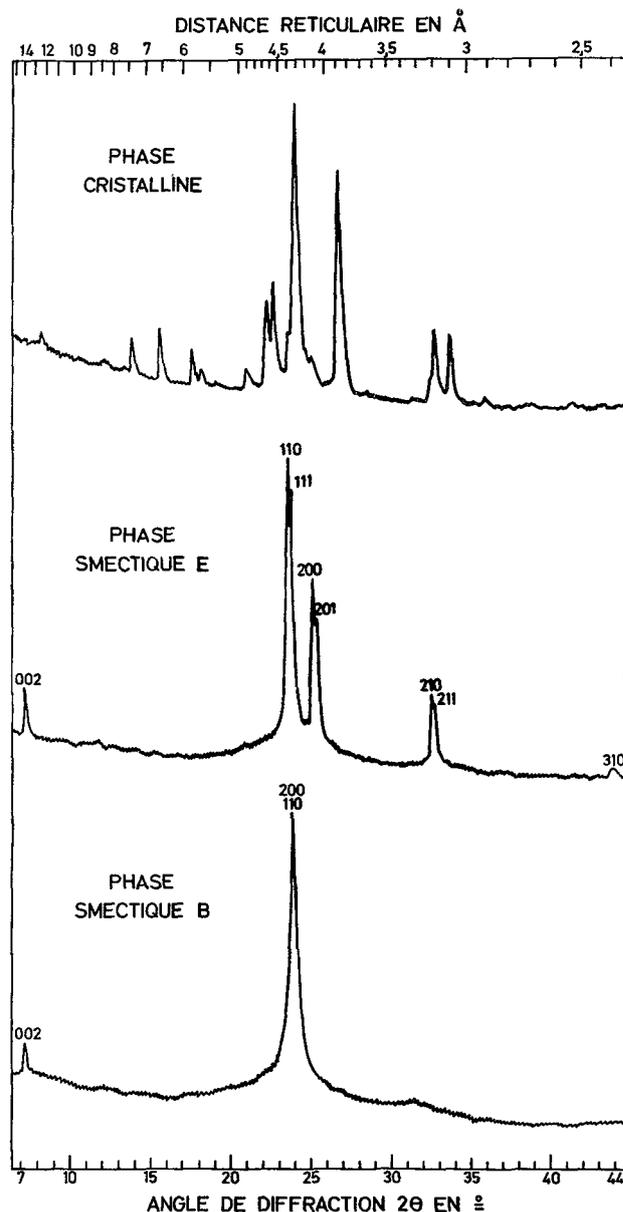


Fig. 4. — Analyse, au microdensitomètre, des diagrammes de poudre des phases cristallines, smectique E et smectique B, de PBAPC.

smectique E.) Le tableau I donne alors les indices des anneaux de diffraction observés et permet de comparer les valeurs calculées et mesurées des distances réticulaires correspondantes dont l'accord est très bon. Nous avons inclus, dans ce tableau, les indices et distances réticulaires correspondant aux anneaux non observés expérimentalement, bien qu'ils ne vérifient pas les conditions d'extinction qui seront discutées au paragraphe suivant. Les réflexions correspondantes sont théoriquement observables mais doivent correspondre à un facteur de structure très faible.

Lorsqu'on passe à la phase smectique B, la structure devient hexagonale et la position de l'anneau de diffraction aux grands angles (Fig. 4) nous donne le para-

TABLEAU I

Liste des distances réticulaires du PBAPC :  
phase smectique E

$d$ mesurée (Å)	$d$ calculée (Å)	Indices ( $hkl$ )
$28,31 \pm 0,05$	28,330	0 0 1
$14,15 \pm 0,02$	14,165	0 0 2
$4,399 \pm 0,005$	4,397	1 1 0
$4,349 \pm 0,005$	4,345	1 1 1
	4,199	1 1 2
$4,149 \pm 0,005$	4,149	2 0 0
$4,106 \pm 0,005$	4,105	2 0 1
	3,981	2 0 2
$3,239 \pm 0,005$	3,239	2 1 0
$3,220 \pm 0,005$	3,218	2 1 1
	2,592	0 2 0
	2,581	0 2 1
	2,550	0 2 2
$2,476 \pm 0,005$	2,474	1 2 0
	2,465	1 2 1
$2,440 \pm 0,005$	2,440	3 1 0

mètre  $a$  de la maille hexagonale qui, à 120 °C, a les dimensions suivantes :

$$\begin{cases} a = b = 5,017 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ c = 28,3 \pm 0,1 \text{ \AA} \end{cases}$$

Afin de comparer les structures des 2 phases smectiques E et B, nous avons représenté figure 5a la maille multiple orthorhombique à base C centrée, qu'on peut utiliser pour décrire la structure hexagonale de la phase smectique B : les axes  $b$  et  $c$  sont conservés, et seul l'axe  $a$  est modifié. Les paramètres de cette maille multiple orthorhombique sont très voisins de ceux de la maille élémentaire caractéristique de la phase smectique E :

$$\begin{cases} a_B = 8,69 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ b_B = 5,017 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ c_B = 28,3 \pm 0,1 \text{ \AA} \end{cases} \text{ Volume de la maille : } 1\,235 \text{ \AA}^3$$

L'anneau aux grands angles, caractéristique de la phase smectique B (Fig. 4) correspond aux indices hexagonaux 100, aux indices orthorhombiques 200 et 110, et à la distance réticulaire de  $4,345 \pm 0,005 \text{ \AA}$ .

Remarquons que le passage de la phase smectique B à la phase smectique E s'accompagne d'une faible contraction de la maille dans le plan des couches smectiques, contraction qui se traduit par une déformation orthorhombique de la maille hexagonale (Fig. 5b) ; il est alors normal que la phase smectique E soit optiquement biaxe [5].

D'autre part, le diagramme de la phase smectique E, très caractéristique par la présence de trois anneaux doubles (110 et 111, 200 et 201, 210 et 211) bien définis, montre que l'ordre s'étend alors suivant les trois directions cristallographiques ; en particulier, on observe aussi bien l'existence des réflexions  $hkl$  que des

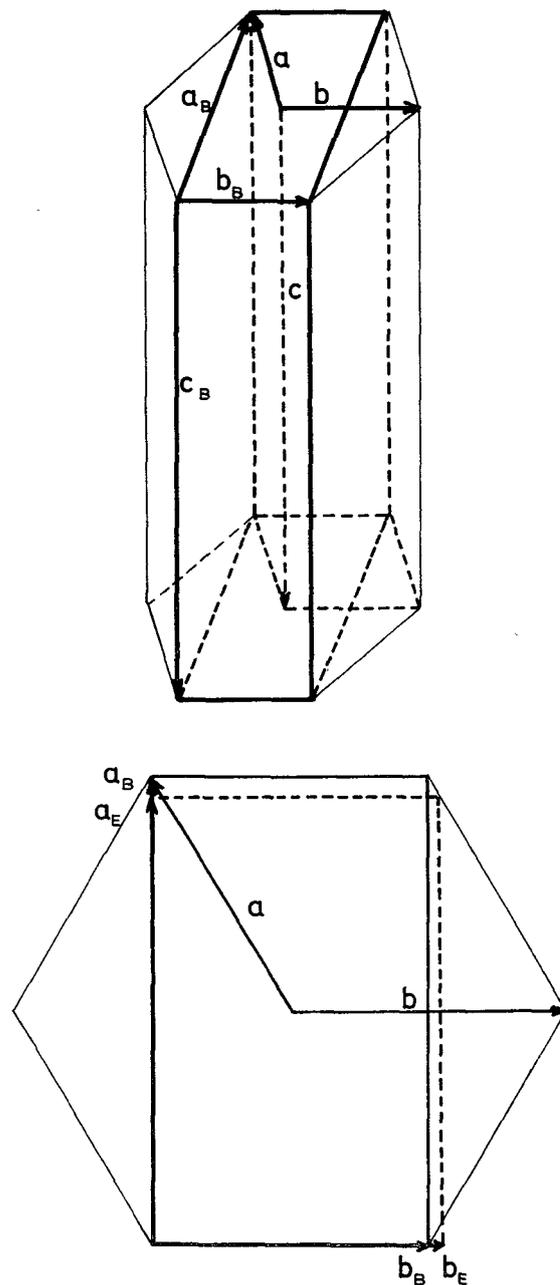


FIG. 5. — 5a : Schéma montrant la maille hexagonale de la phase smectique B de PBAPC et la maille orthorhombique associée. 5b : Maille dans le plan des couches smectiques des phases smectique E et smectique B.

réflexions  $ool$  et  $hko$ . Cependant les indices des réflexions observées restent faibles, ce qui indique la présence d'un désordre lié probablement à la grande amplitude des mouvements moléculaires dans cette phase pseudocristalline, désordre responsable de l'extinction des réflexions d'indices plus élevés.

**4. Nature de la phase smectique E de PBAPC.** — Cette phase smectique est donc relativement bien ordonnée et nous avons pu caractériser l'ordre tridimensionnel par la maille orthorhombique de la

figure 5. Cependant, nous n'avons pas, jusqu'ici, discuté l'arrangement moléculaire.

Reprenons d'abord le cas de la phase smectique B ; le fait que les faces C de la maille orthorhombique soient centrées (symétrie hexagonale), nous avait conduit à émettre l'hypothèse [4], [8] que, dans ce cas, les molécules subissent des sauts orientationnels et tournent donc autour de leur grand axe. Le mouvement de molécules voisines n'est du reste pas indépendant, et la symétrie de la structure locale est inférieure à la symétrie moyenne hexagonale [6]. L'existence de ce mouvement moléculaire a été récemment prouvée par des expériences de diffusion de neutrons [9] et également suggérée par des expériences de D. M. R. [10] dans le cas de la phase smectique B pseudo-hexagonale (molécules inclinées sur les couches smectiques) de TBBA. Nous avons représenté, figure 8a, la phase smectique B de PBAPC : les molécules sont perpendiculaires aux couches smectiques et la réorientation autour de leur grand axe leur donne une symétrie moyenne uniaxiale.

Lorsqu'on passe à la phase smectique E, les faces C de la maille orthorhombique ne sont plus centrées, ce qui signifie que les molécules, situées au centre de ces faces, ne sont plus équivalentes, du point de vue structure, aux molécules situées aux sommets de la maille. Nous sommes donc amenés à proposer, pour cette phase smectique E, la structure en chevrons représentée figure 6b et correspondant au groupe d'espace

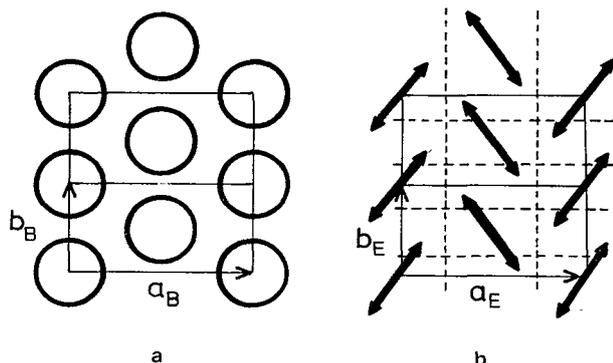


FIG. 6. — Section (a, b) montrant les positions des molécules. 6a : Phase smectique B : les positions sont équivalentes (symétrie hexagonale). 6b : Phase smectique E : les positions ne sont plus équivalentes, mais reliées par deux miroirs à glissement (en pointillé) (symétrie orthorhombique).

Pba2. L'existence des miroirs avec glissement a et b correspond aux conditions d'extinction :

$$\begin{array}{ll} hol & h \text{ impair} \\ okl & k \text{ impair} \end{array}$$

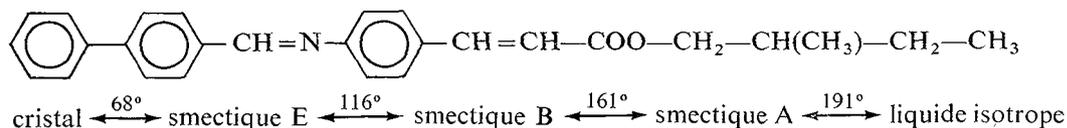
et permet, en particulier, d'expliquer l'absence, sur les diagrammes, des taches de diffraction 100 et 010. Remarquons cependant que les extinctions observées ne permettent pas d'éliminer la possibilité d'un autre groupe d'espace :  $P2_12_12$ . Mais les calculs de facteur de structure favorisent la première hypothèse qui permet d'expliquer les intensités relatives des différents anneaux de diffraction.

Il existe, cependant, une objection à ce modèle : en effet, les molécules de PBAPC possèdent un moment dipolaire ayant une composante perpendiculaire à leur grand axe, et la structure proposée ne permet pas à ces dipôles d'être orientés. Il faut donc admettre, soit que ces dipôles sont statistiquement désordonnés et prennent au hasard les deux configurations opposées, soit que chaque molécule a la possibilité de se réorienter de manière que le dipôle considéré puisse prendre au cours du temps les deux configurations opposées, ce qui impliquerait l'existence d'un mouvement moléculaire dans la phase smectique E. L'une ou l'autre de ces deux explications est en accord avec nos résultats expérimentaux.

Rappelons qu'une telle structure en chevrons avait déjà été proposée pour la phase VI du TBBA, phase obtenue par refroidissement de la phase smectique B inclinée, ou phase V [8]. Dans ce cas cependant, et à cause de l'inclinaison des molécules, il ne pouvait exister qu'une seule orientation des miroirs avec glissement (la tache de diffraction 010 existait) et nous ne pouvions rien dire sur l'ordre des moments dipolaires.

5. **Autres phases smectiques E.** — Pour vérifier la généralité de ces résultats obtenus pour PBAPC, et concernant la nature de la phase smectique E, nous avons été amenés à synthétiser deux autres composés appartenant à la même famille chimique. Nous avons vérifié, par observation microscopique et analyse thermique différentielle, que ces composés présentent bien la même succession de phase que PBAPC, et nous donnons ci-dessous leur formule chimique ainsi que les domaines d'existence des différentes phases :

- 1) (—) p-phényl-benzylidène-p-amino-méthyl 2-butylcinnamate (PBAMBC\*)



- 2) (—) p-phényl-benzylidène-p-amino-méthyl 1-heptylcinnamate (PBAMHC\*)

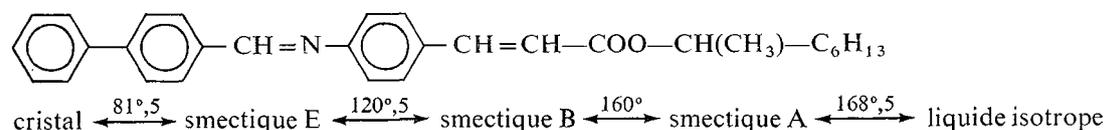


TABLEAU II

*Paramètres des phases smectiques de PBAPC, PBAMBC\*, PBAMHC\**

	PBAMBC*	PBAPC	PBAMHC*
Température	90 °C	85 °C	110 °C
Phase smectique E (orthorhombique)	$a_E$	8,24	8,30
	$b_E$	5,257	5,185
	$c_E$	28,1	28,3
Température	130 °C	120 °C	140 °C
Phase smectique B (hexagonale)	$a_B$	8,76	8,69
	$b_B$	5,055	5,017
	$c_B$	28,1	28,3
	$a$	5,055	5,017
	$b$	5,055	5,017
	$c$	28,1	28,3
Température	163 °C	171 °C	162 °C
Phase smectique A			
Épaisseur des couches	28,1	28,3	32,2
Longueur de la molécule mesurée sur un modèle	26,8	28,3	31,6

Pour ces composés nous n'avons effectué que des diagrammes de diffraction de rayons X par des échantillons polydomaines. Nous ne disposons donc pas des informations qualitatives apportées par les expériences effectuées sur monodomaines et qui donnent directement la symétrie de la structure des phases ordonnées. Cependant les diagrammes de polydomaines sont tout à fait analogues, pour chacune des phases aux diagrammes reportés figure 4 pour PBAPC. En particulier, les diagrammes de la phase smectique E présentent les trois anneaux de diffraction doubles caractéristiques (Fig. 7) ; nous avons pu les indexer de la même manière, sur la base d'un réseau orthorhombique. Nous reportons, dans le tableau II, les paramètres de cette maille orthorhombique ainsi que ceux de la maille élémentaire hexagonale et de la maille multiple orthorhombique correspondant à la phase smectique B, pour chacun des 3 composés : PBAPC, PBAMBC\* et PBAMHC\*. Non seulement ces 3 composés présentent la même succession de phases mais, dans le cas des phases smectiques ordonnées, les dimensions de la maille sont très voisines. Notons cependant une légère anomalie qui apparaît surtout dans le cas de PBAMBC\* : l'épaisseur des couches smectiques est supérieure à la longueur de la molécule étirée mesurée sur un modèle ; ceci est contraire aux observations habituelles [11].

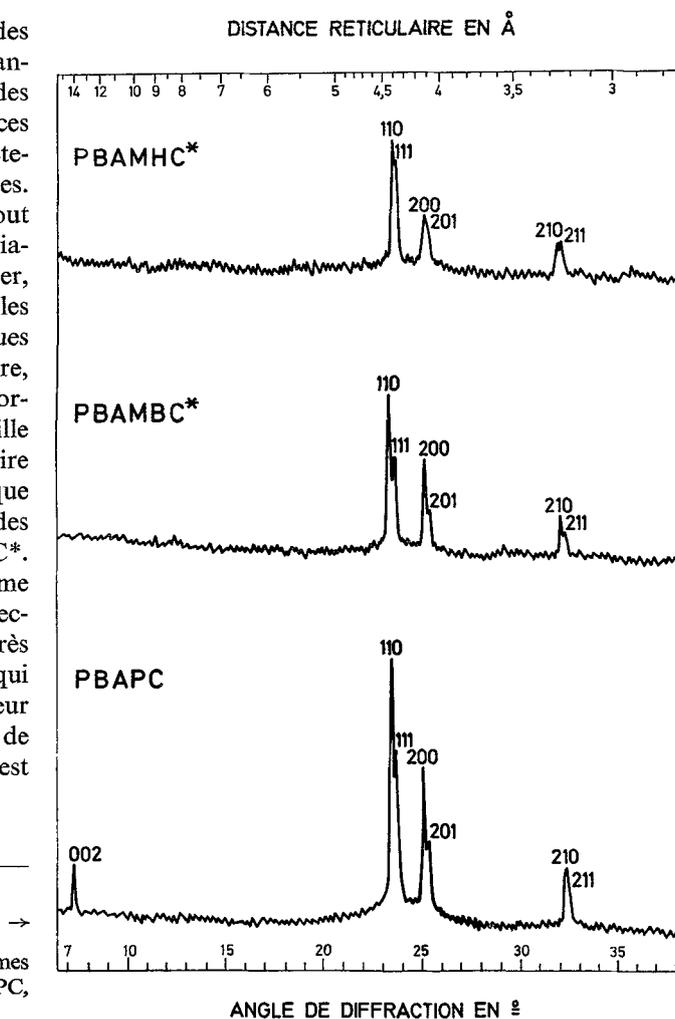


Fig. 7. — Analyse au microdensitomètre des diagrammes de poudre des phases smectiques E des 3 composés PBAPC, PBAMBC\*, PBAMHC\*.

6. **Conclusion.** — Plus encore que la phase smectique B, la phase smectique E présente un degré d'ordre proche de celui de l'état cristallin. Dans les trois cas considérés, les molécules sont perpendiculaires aux plans smectiques et la maille élémentaire est orthorhombique. La transition de phase smectique E-smectique B apparaît liée à la mise en mouvement des molécules autour de leur grand axe, ce mouvement conférant à la molécule une symétrie apparente uniaxiale ; lorsque les molécules sont perpendiculaires aux couches smectiques, la structure devient alors hexagonale.

Dans le cas de TBBA [8], nous avons donné une description similaire de la transition de la phase VI

à la phase V. Les molécules étaient alors inclinées sur les couches smectiques et, par conséquent, la symétrie des deux structures était plus basse (monoclinique). Tout comme la phase V est une phase smectique B à molécules inclinées, on peut peut-être considérer la phase VI de TBBA comme une phase *smectique E à molécules inclinées* et la transition de phase B-E correspondrait toujours à l'arrêt du mouvement de réorientation des molécules autour de leur grand axe. La nature du mouvement subsistant éventuellement dans la phase smectique E est plus difficile à étudier.

\* \* \*

#### Bibliographie

- [1] DIELE, S., BRAND, P., SACKMANN, H., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **17** (1972) 163.
- [2] LEVELUT, A. M., LAMBERT, M., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **272** (1971) 1018.
- [3] DE VRIES, A., FISCHER, D. L., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **16** (1972) 311.
- [4] DOUCET, J., LEVELUT, A. M., LAMBERT, M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* (à paraître).
- [5] COATES, D., HARRISON, K. J., GRAY, G. W., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **22** (1973) 99.
- [6] LEVELUT, A. M., DOUCET, J., LAMBERT, M., *J. Physique* **35** (1974) 773.
- [7] BIGARÉ, M., *Rev. Matér. Construct. Trav. Publ.* **598-599** (1965) 325.
- [8] DOUCET, J., LEVELUT, A. M., LAMBERT, M., *Phys. Rev. Lett.* **32** (1974) 301.
- [9] HERVET, H., VOLINO, F., DIANOUX, A. J., LECHNER, R. E., *J. Physique Lett.* **35** (1974) 151.
- [10] DELOCHE, B., CHARVOLIN, J., LIEBERT, L., STRZELECKI, L., *J. Physique Colloq.* **36** (1975) C1-21.
- [11] DE VRIES, A., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **20** (1973) 119.