

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

On: 23 February 2013, At: 05:31

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954

Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

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

Magnetic Anisotropy and Polymorphism in Liquid Crystals

F. Hardouin^a, M. F. Achard^a, G. Sigaud^a & H. Gasparoux^a

^a Centre de Recherches Paul pascal (C.N.R.S.),
domaine Universitaire, 33405, TALENCE, (FRANCE)
Version of record first published: 28 Mar 2007.

To cite this article: F. Hardouin, M. F. Achard, G. Sigaud & H. Gasparoux (1977): Magnetic Anisotropy and Polymorphism in Liquid Crystals, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 39:3-4, 241-257

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268947708084405>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages

whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Magnetic Anisotropy and Polymorphism in Liquid Crystals

F. HARDOUIN, M. F. ACHARD, G. SIGAUD and H. GASPAROUX

*Centre de Recherches Paul Pascal (C.N.R.S.), Domaine Universitaire
33405 TALENCE (FRANCE)*

(Received November 10, 1976)

Des mesures d'anisotropie magnétique sont présentées pour deux séries de bases de Schiff: les *p*-pentoxybenzylidène alkylnilines "50 m" et les *p*-alcoxybenzylidène butylanilines "n04".

Un effet pair-impair est mis en évidence à la transition nématique-isotrope ainsi qu'à la transition nématique-smectique A. Les résultats sont interprétés en termes de théories moléculaires dans le cas des transitions nématique-smectique A et smectique A-smectique C. Des hypothèses sur les structures des phases smectiques sont formulées au regard de leur comportement magnétique.

Enfin, une comparaison entre l'évolution magnétique et les enthalpies de transition est établie pour les divers changements de phase smectique-smectique.

Diamagnetic measurements are presented for two series of Schiff's bases: *p*-pentoxybenzylidene alkylniline ("50 m") and *p*-alcoxybenzylidene butylaniline ("n04").

An even odd effect is revealed at the isotropic-nematic as well as at the nematic-smectic A transitions. The results are interpreted in terms of molecular theories in the case of nematic-smectic A and smectic A-smectic C transitions.

Some assumptions are made on the structure of smectic phases from the magnetic behavior.

At last a comparison is established between the magnetic evolution and the transitional enthalpies for the various smectic phase changes.

I INTRODUCTION

Voici déjà quelques années GASPAROUX et Coll.¹ ont proposé une détermination de l'anisotropie diamagnétique $\Delta\chi$ d'un nématique à partir de la mesure de la susceptibilité magnétique parallèlement au champ.

Une extension de ces travaux aux phases smectiques A, C et B a été depuis lors réalisée.²⁻⁴

L'évolution thermique de $\Delta\chi$ peut s'assimiler à celle d'une grandeur macroscopique directement proportionnelle au paramètre d'ordre orientationnel η du milieu. L'accès à ce paramètre fondamental conduit à de nombreux renseignements sur l'organisation des différentes mésophases et les transitions de phases correspondantes. Notre article présente un ensemble de résultats originaux portant sur de nombreux composés à phases parfois exotiques. L'évolution du mésomorphisme en fonction de la longueur de la molécule nous a enclins à sélectionner deux séries de composés homologues pour lesquels varie le nombre de groupes méthylènes d'une seule queue aliphatique.

Au-delà d'une simple homogénéité dans l'investigation expérimentale, ce choix favorise:

- la comparaison de ce travail avec d'autres publications expérimentales,
- la confrontation avec certains schémas théoriques déjà éprouvés et bien établis.

II MATERIAUX ET TECHNIQUES

Nous avons choisi d'étudier deux séries de bases de Schiff:

- *p*-alcoxybenzylidène butylaniline
- *p*-pentoxybenzylidène alkylaniline

"n04" et "50m" en notation contractée.

Ces composés exhibent pour la plupart une succession de phases smectiques dont certaines non encore identifiées.

Le Tableau I regroupe les formules générales et le polymorphisme de ces produits, tous synthétisés dans notre laboratoire.[†] Les températures de transition ont été obtenues par des observations microscopiques sur une platine chauffante METTLER FP5 qui nous a également permis de nous assurer de l'identification de plusieurs mésophases par la méthode de contact.

Nos mesures magnétiques sont effectuées en refroidissant lentement l'échantillon depuis la phase isotrope; la régulation de température permet une stabilisation thermique au 1/100°C.

La présence d'un champ magnétique de 15 KG est maintenue en permanence avec un gradient de 2,4 KG/cm au centre de la zone utile (Méthode de Faraday).

Un appareil PERKIN ELMER DSC1 a servi pour la mesure des enthalpies de transition smectiques.

[†] Nous remercions A. Babeau et E. Dupart qui ont réalisé ces synthèses.

TABLEAU I

Phases et températures de transition pour les deux séries "n04" et "50m".

		$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_4\text{H}_9$		"n04"	
204	I	77.6	N		
304	I	53.2	N	19.8	S ₁
404	I	75.2	N	45.8	S _A → 45.6 S _B → 42.4 S ₃
504	I	68.9	N	52.1	S _A → 51.6 S _B
604	I	77	N	69.4	S _A → 58.3 S _B → 55.2 S ₃
704	I	73.9	N	71.4	S _A → 64 S _C → 59.9 S _F
804	I	80.8	S _A	67.5	S _B → 62.9 S ₃
		$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$		"50m"	
504	I	68.9	N	52.1	S _A → 51.6 S _B
505	I	77.4	N	52.6	S _A → 50.9 S _C → 47.2 S ₃ → 46.2 S ₄
506	I	72.9	N	61	S _A → 52.3 S _C → 50.6 S _B → 42.8 S ₄ → 39.8 S ₅
507	I	77.8	N	63.8	S _A → 55 S _C → 51.7 S _B → 37.1 S ₄
508	I	73.9	N	66.5	S _A → 52.2 S _B

III RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

1 Transition isotrope → nématique

• A l'exception du 804 tous les composés des deux séries sont nématogènes.

A la transition I-N, les moments magnétiques des parties rigides s'orientent, aux fluctuations thermiques près, selon la direction du champ. $\Delta\chi$, nulle en phase liquide, prend donc instantanément une valeur finie (Cf. exemple du 204, Figure 1). Cette discontinuité de $\Delta\chi$ est directement proportionnelle à la variation du paramètre d'ordre η .

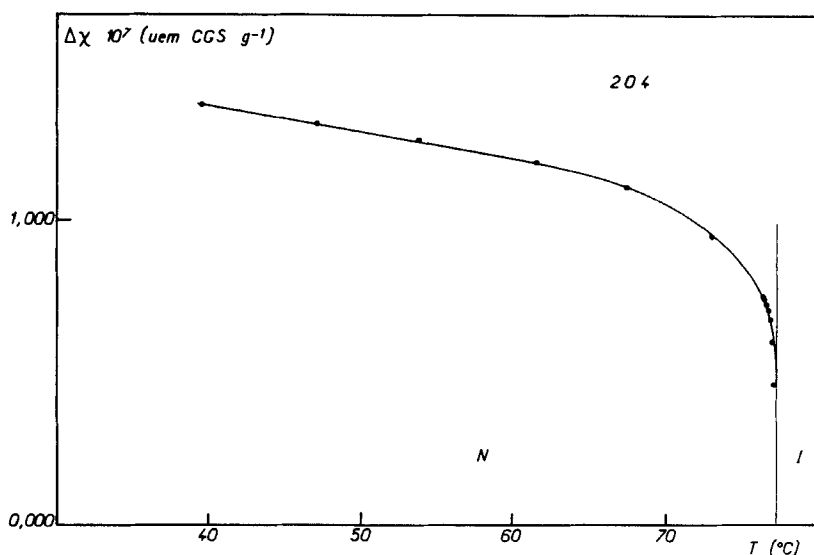


FIGURE 1 204: Variation thermique de l'anisotropie magnétique.

Dans tous les cas, le changement de phase I-N apparaît ainsi thermodynamiquement du premier ordre. Ce résultat, déjà largement commenté, s'explique dans une théorie de champ moyen et de molécule rigide.⁵

Nous pouvons chiffrer la discontinuité pour les divers composés. Les valeurs $d(\Delta\chi)_{IN}$ ainsi évaluées sont regroupées dans le Tableau II.

- Au vu de ces résultats, il faut remarquer l'influence de la parité du nombre de carbones des chaînes sur l'importance de la discontinuité à la transition (Figure 2). Ces données sont en parfaite concordance avec les mesures d'anisotropie optique de Chang et Coll.⁶ Cet effet pair-impair, qui existe également pour les températures (Tableau I) et les enthalpies de transition,⁷ peut se relier à une théorie moléculaire classique où l'on fait intervenir les chaînes aliphatiques dans les interactions anisotropes entre molécules.^{8,9}

Enfin, il faut noter que cette alternance dans le comportement du paramètre d'ordre à la transition I-N a déjà été mise en évidence sur des séries homologues différentes par d'autres techniques.^{10,11}

2 Transition nématique → smectique A

Les phénomènes critiques associés à cette transition nématique-smectique A suscitent un vif intérêt. Un examen détaillé du comportement magnétique au voisinage de ce changement de phase semble donc important.

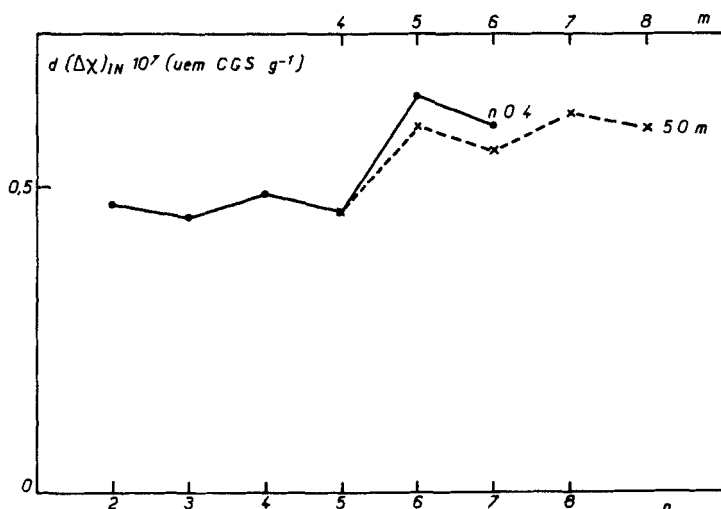


FIGURE 2 Discontinuité de l'anisotropie magnétique à la transition isotrope-nématique en fonction du nombre de carbones des chaînes.

Nous avons précédemment conclu,¹² dans le cas de mélanges binaires entre composés homologues, qu'un modèle de molécule rigide¹³ s'applique aux transitions N-S_A faiblement du premier ordre. L'un des résultats intéressant était l'évolution continue de la discontinuité $d(\Delta\chi)_{NS_A}$ en fonction de la grandeur réduite T_{NA}/T_{NI} .^{14,15} Ceci se confirme dans ce travail si l'on s'en réfère au Tableau III.

Dans le diagramme $d(\Delta\chi)_{NS_A} = f(T_{NA}/T_{NI})$, les points expérimentaux de nos deux séries se placent, à la précision des mesures près, sur une courbe unique, qui cependant ne se superpose pas à celle issue de la Référence 12 (Figure 3). Le changement de groupement fonctionnel central (N=N et —CH=N—) est certainement à l'origine de cet écart.

↓
0

TABLEAU II

Discontinuités de l'anisotropie magnétique à la transition isotrope-nématique.

n04	204	304	404	504	604	704
$d(\Delta\chi)_{IN}$ 10^7 uem CGS g^{-1}	0.470	0.450	0.490	0.460	0.650	0.600
50m	504	505	506	507	508	
$d(\Delta\chi)_{IN}$ 10^7 uem CGS g^{-1}	0.460	0.600	0.560	0.620	0.600	

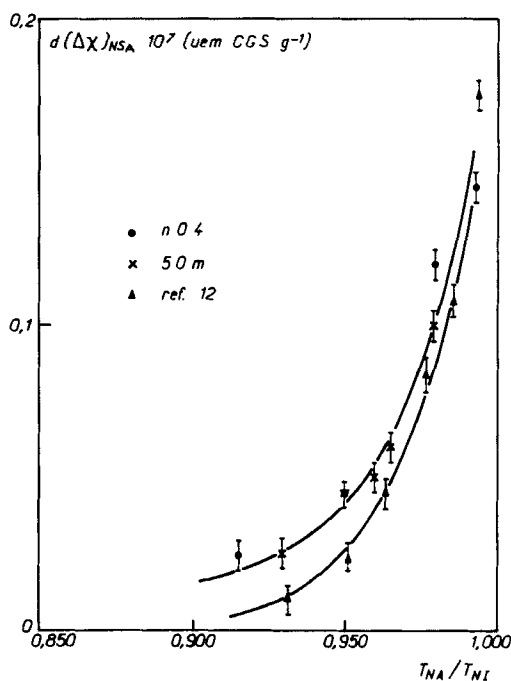


FIGURE 3 Evolution de la discontinuité de l'anisotropie magnétique à la transition nématique-smectique A en fonction du rapport T_{NA}/T_{NI} .

L'analyse des valeurs reportées sur le Tableau III fait apparaître, pour la série des 50 m, un effet pair-impair. Ce fait, assez fréquent notamment dans des séries de bases de Schiff,^{7,16} est loin d'être aussi évident qu'à la transition isotrope-nématique: l'évolution monotone des n04 justifie cette restriction. Malgré tout, peut-être pourra-t-on expliquer ces comportements par une extension de la théorie qui s'est imposée dans l'étude de la transition I-N.

3 Transitions smectique → smectique

Notons que le comportement "solide" des structures smectiques en couches, en présence d'un champ magnétique tournant, autoriserait l'emploi d'une seconde méthode qui correspond à une évaluation directe de $\Delta\chi$.^{3,4} Or, appliquée à ces composés, elle confirme les profils de variations thermiques issues de la méthode statique de mesure de la susceptibilité.⁴ Cette dernière a servi pour le tracé des Figures 4 à 12.

a Smectique A → Smectique C (Figures 7, 9, 10, 11)

• Une faible augmentation de l'ordre orientationnel est évidente dans tous nos exemples hormis dans le cas du 704 (Figure 7), pour lequel nos

TABLEAU III

$d(\Delta\chi)_{NS_A}$: discontinuité de l'anisotropie magnétique à la transition nématique smectique A.

n04	404	504	604	704	
$\frac{T_{NA}}{T_{NI}}$	0.915	0.951	0.978	0.993	
$d(\Delta\chi)_{NS_A}$ $10^7 \text{ uem CGS g}^{-1}$	0.025	0.045	0.120	0.145	
50m	504	505	506	507	508
$\frac{T_{NA}}{T_{NI}}$	0.951	0.929	0.965	0.960	0.979
$d(\Delta\chi)_{NS_A}$ $10^7 \text{ uem CGS g}^{-1}$	0.045	0.025	0.060	0.050	0.100

observations microscopiques d'une phase smectique C sont d'ailleurs incertaines. Dans l'ensemble, ces transitions S_A-S_C paraissent donc faiblement du premier ordre à l'image de certaines transitions $N-S_A$. Ce changement d'état "quasi continu" peut se schématiser par la transformation d'un monodomaine S_A en un S_C magnétiquement uniaxe. En effet, dans la description d'un S_C soumis à un champ,^{17,18} toutes les molécules sont alignées dans sa

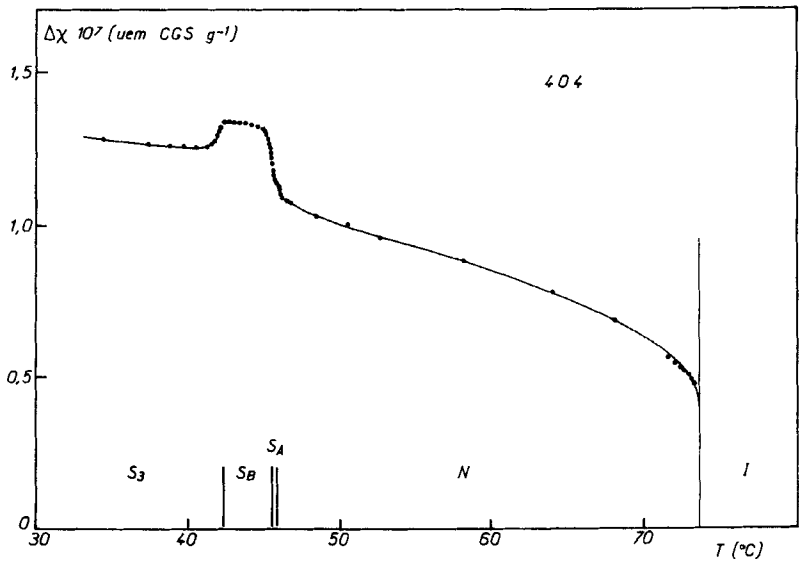


FIGURE 4 404: Variation thermique de l'anisotropie magnétique.

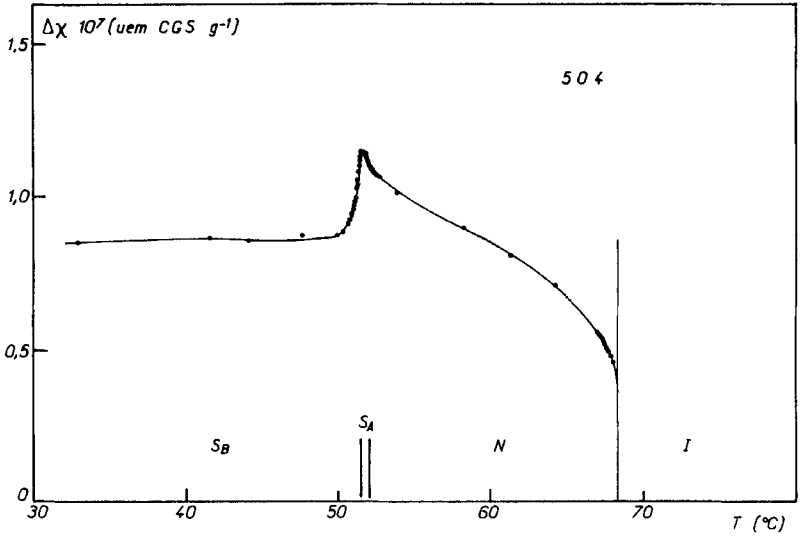


FIGURE 5 504: Variation thermique de l'anisotropie magnétique.

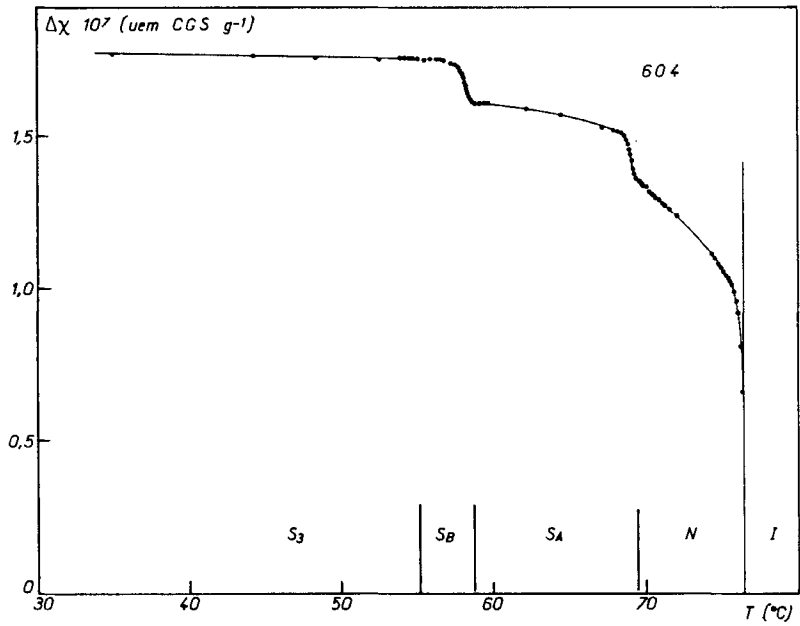


FIGURE 6 604: Variation thermique de l'anisotropie magnétique.

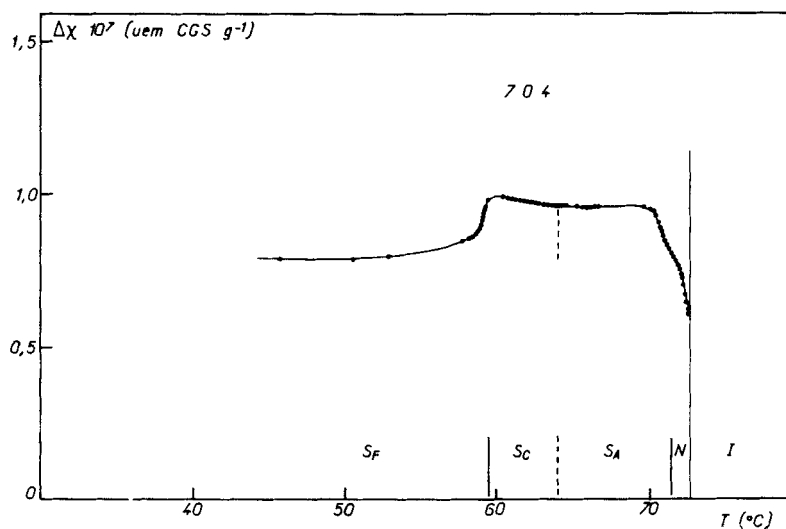


FIGURE 7 704: Variation thermique de l'anisotropie magnétique.

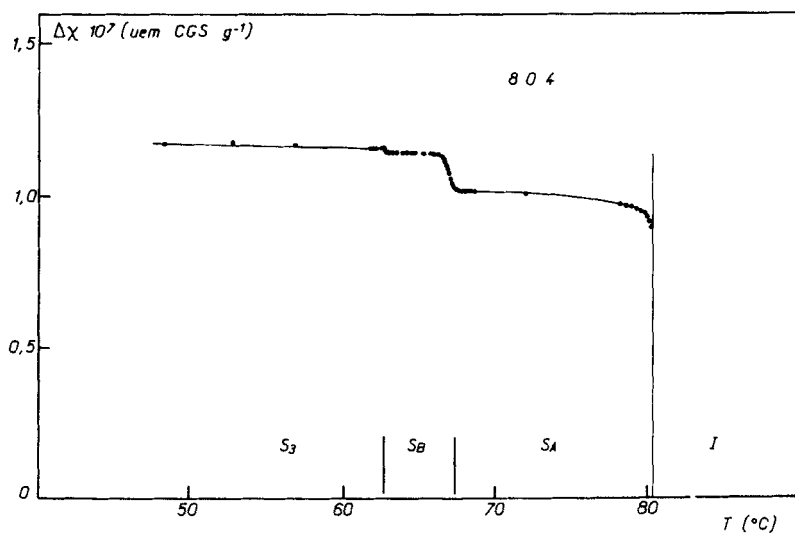


FIGURE 8 804: Variation thermique de l'anisotropie magnétique.

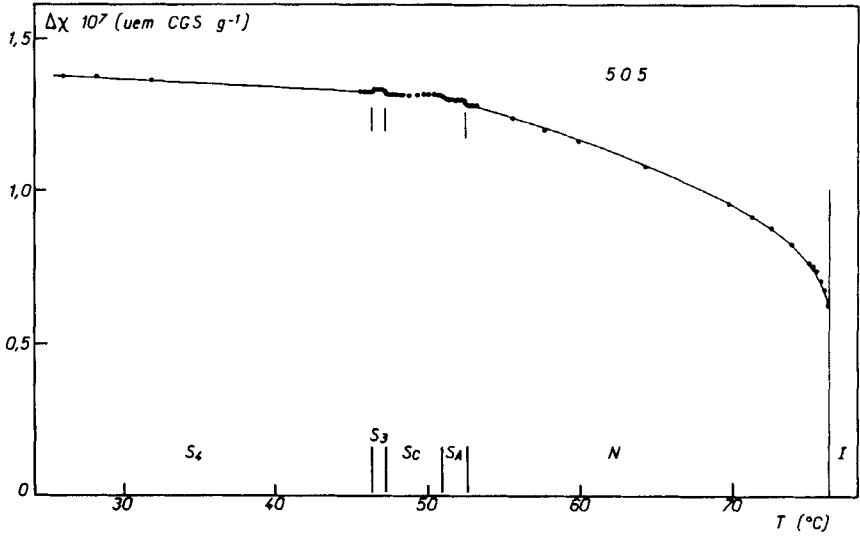


FIGURE 9 505: Variation thermique de l'anisotropie magnétique.

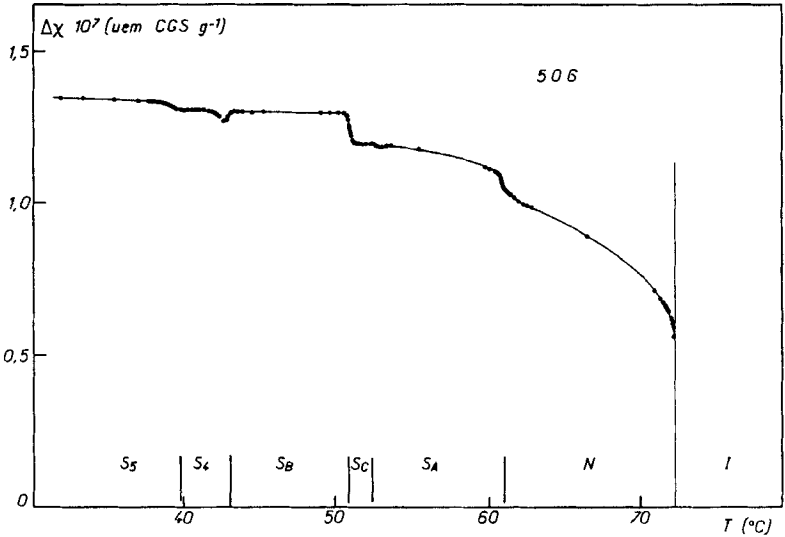


FIGURE 10 506: Variation thermique de l'anisotropie magnétique.

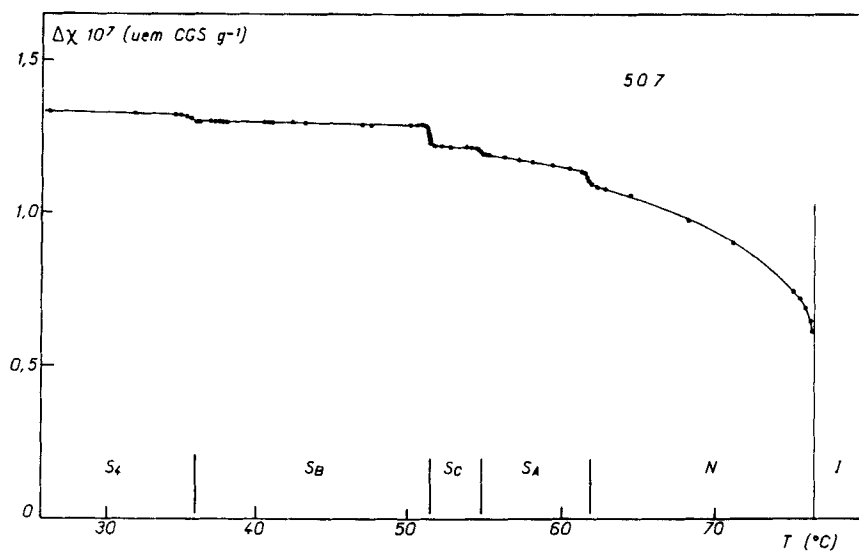


FIGURE 11 507: Variation thermique de l'anisotropie magnétique.

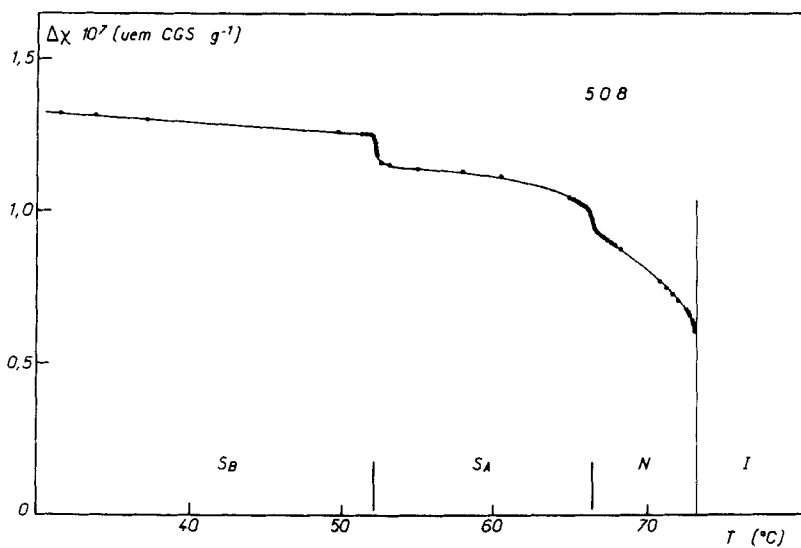


FIGURE 12 508: Variation thermique de l'anisotropie magnétique.

direction de sorte que les normales aux couches soient les génératrices d'un cône dont l'angle au sommet est deux fois l'angle d'inclinaison des molécules et dont l'axe est parallèle au champ.

• Nous pouvons ajouter ici que la désorganisation notée dans un précédent article³ lors d'une transition $N \rightarrow S_C$ peut s'expliquer :

- par l'inexistence de couches, toutes parallèles, dans la phase haute température
- par une variation brutale de l'angle de "tilt" à la transition.

Par suite les cônes précédemment définis n'auraient plus tous leurs axes parallèles au champ et la contrainte de l'angle d'inclinaison empêche l'alignement des molécules dans ces domaines.

• Il semble donc possible d'associer un comportement magnétique spécifique à chaque classe $N \rightarrow S_{C_1}$ et $S_A \rightarrow S_{C_2}$ de transition définie par De Vries.¹⁹

b Smectique A \rightarrow Smectique B (Figures 4, 5, 6, 8, 12)

Par la méthode de contact, les phases qui succèdent aux smectiques A des 404, 504, 604, 804 et 508 se sont révélées isomorphes à la phase smectique B du 408 (ou BBOA).²⁰ Une très nette augmentation de $\Delta\chi$ est visible à la transition $S_A \rightarrow S_B$ des 404 (Figure 4), 604 (Figure 6), 804 (Figure 8) et 508 (Figure 12).

Par contre, une chute de cette grandeur s'observe dans le cas du 504 (Figure 5).

Le caractère premier ordre de ces transitions ne fait donc aucun doute.^{4,18,21}

Nous savons de plus qu'en phase smectique B le 408 possède une symétrie moyenne uniaxiale²⁰ et est susceptible d'engendrer un monodomaine.⁴ Il est logique de supposer une structure identique pour les composés précédents qui présentent avec le 408 une analogie de comportement magnétique.

Le profil de courbe du 504 suggère a contrario un changement de phase s'apparentant au type $N \rightarrow S_{C_1}$ avec variation brusque de l'angle d'inclinaison des molécules et formation d'un polycristal.

Cette distinction basée sur des observations macroscopiques mériterait une confirmation par des études optiques ou spectroscopiques.

c Smectique C \rightarrow Smectique B (Figures 10, 11)

Les sauts d'anisotropie constatés pour le 506 et le 507, en plus d'une augmentation de l'ordre, indiquent un caractère premier ordre de la transition $S_C \rightarrow S_B$. Ceci paraît cohérent avec la théorie moléculaire de Meyer et

McMillan.²² Cette persistance de l'ordre magnétique semble indiquer que les molécules restent bien parallèles au champ. Il s'avère par ailleurs²³ que le 507 est optiquement uniaxe, ce qui dans notre cas implique un retour à des couches smectiques normales au champ.

d Autres transitions Smectique-Smectique (Figures 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 13, 14)

Les dernières transitions qui nous intéressent mettent en jeu des phases smectiques encore peu étudiées.

***S_C → S_F**

Une phase S_F a été identifiée par Billard²⁴ dans le 704 et reconnue uniaxe.

La chute de $\Delta\chi$ au passage S_C-S_F (Figure 7) est donc inattendue et s'oppose aux résultats obtenus pour des composés similaires 705 (Figure 13) et 707 (Figure 14). Toutefois, il faut noter que, si dans le cas de ces deux dernières substances l'existence d'une phase S_C est indéniable, nous avons déjà mentionné combien l'identification est hypothétique pour le 704.²⁶

****S_B → S_E**

La variation ténue de $\Delta\chi$ au passage S_B-S₃ du 604 (Figure 6) et du 804 (Figure 7) paraît en accord avec la théorie de Meyer²⁵ qui prévoit une transition S_B-S_E faiblement premier ordre et avec l'identification proposée par Goodby et Gray.²⁶ Une phase S_E "tiltée" (ou S_G) n'est pas à exclure

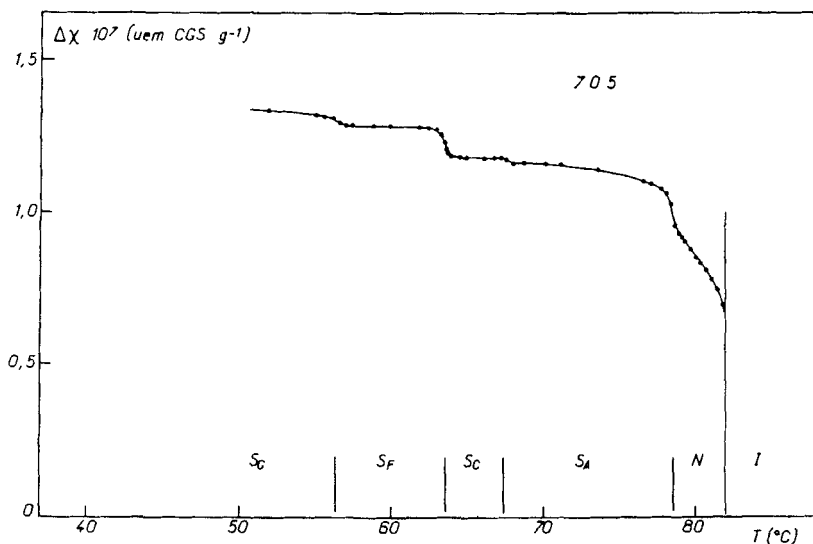


FIGURE 13 705: Variation thermique de l'anisotropie magnétique.

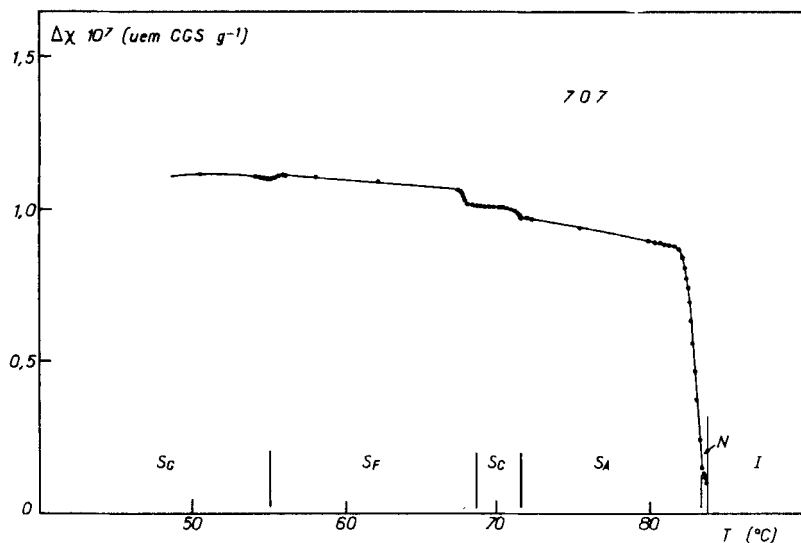


FIGURE 14 707: Variation thermique de l'anisotropie magnétique.

pour le composé 404 dont le polymorphisme antécédent est identique, mais dont l'anisotropie magnétique chute après la phase S_B .

Enfin dans ces séries de bases de Schiff, certaines phases restent à identifier (Figures 4, 6, 8, 9, 10, 11), ce qui nous empêche de poursuivre l'analyse de nos courbes de magnétisme.

e Analogie ordre magnétique-entropie lors de transitions $S_X S_Y$

Elle se résume aux résultats présentés sur le Tableau IV. Pour ces quatre types de transitions, les phases basses températures possèdent un ordre translationnel dans les plans smectiques en plus de l'ordre orientationnel que l'on détecte magnétiquement. Celui-ci chute, pour chaque classe de transitions, dans le cas où l'entropie de transition est la plus forte.† Il est tentant pour les S_C – S_B de relier cette particularité au caractère optique de la phase basse température :

- uniaxe pour le 507²³ et le 506 de comportement identique
($\Delta\chi_{S_C}^{S_B} \nearrow$, $\Delta S_{S_C}^{S_B}$ faible)
- biaxe pour le téraphthal-bis-butyl aniline
(TBBA: Figure 15)^{17,18,30,31,32,33}
($\Delta\chi_{S_C}^{S_B} \searrow$, $\Delta S_{S_C}^{S_B}$ plus forte)

† Nota: Les valeurs rapportées dans les Références (7) et (34) sont à 10% près en accord avec les nôtres.

TABLEAU IV

$\Delta H_{S_X}^{S_Y}$: enthalpie de transition $S_X \rightarrow S_Y$

$\Delta S_{S_X}^{S_Y}$: entropie de transition $S_X \rightarrow S_Y$

\nearrow : augmentation de $\Delta\chi$ à la transition $S_X \rightarrow S_Y$

\searrow : diminution de $\Delta\chi$ à la transition $S_X \rightarrow S_Y$

Composés	$\Delta H_{S_X}^{S_Y}$ (cal.mole ⁻¹)	$\Delta S_{S_X}^{S_Y}$ (cal.mole ⁻¹ K ⁻¹)	$\Delta\chi_{S_X}^{S_Y}$
$S_A - S_B$			
404	745	2.3	\nearrow
504	1060	3.3	\searrow
604	652	2.0	\nearrow
804	913	2.7	\nearrow
508	555	1.7	\nearrow
$S_C - S_B$			
506	560	1.7	\nearrow
507	530	1.6	\nearrow
TBBA	950	2.3	\searrow
$S_C - S_F$			
704 (?)	1020	3.1	\searrow
705	630	1.9	\nearrow
707	750	2.2	\nearrow
$S_B - S_3$			
404	135	0.4	\searrow
604	89	0.3	\nearrow
804	51	0.2	\nearrow

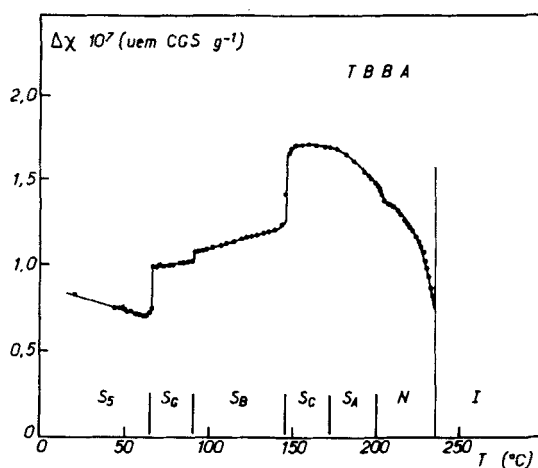


FIGURE 15 TBBA: Variation thermique de l'anisotropie magnétique.

Mais si une telle analogie peut convenir aussi pour les S_A - S_B (Cf. Section 3-b) il est difficile de l'étendre aux autres transitions:

- La phase S_F du 704 est reconnue uniaxe²⁴ alors que l'anisotropie $\Delta\chi_{SC}^{SF}$ diminue et que l'entropie ΔS_{SC}^{SF} est plus élevée que pour les autres transitions S_C - S_F (Cf. cependant Section 3-d-*).

- Nous ne possédons que peu de renseignements sur les natures des phases S_3 (Cf. Section 3-d-**).

CONCLUSION

Il apparaît, pour certaines phases smectiques très proches de l'état cristallin, que l'énergie magnétique est insuffisante pour maintenir les molécules toutes parallèles au champ et une variation d'entropie relativement élevée à la transition traduit cette plus grande cohésion interne. Il semble en outre que dans la stabilité de ces phases smectiques proches de l'état solide la structure des chaînes (longueur et parité) joue un rôle important et se traduit par diverses réponses magnétiques spécifiques (comme dans l'étude des transitions I-N et N- S_A).

Un développement dans ce sens de théories microscopiques, englobant également les récentes connaissances sur la restriction des mouvements moléculaires²⁷⁻²⁹ serait justifié.

Bibliographie

1. H. Gasparoux, B. Regaya, and J. Prost, *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.*, **B272**, 1168 (1971).
2. F. Hardouin, M. F. Achard, and H. Gasparoux, *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.*, **C277**, 551 (1973).
3. H. Gasparoux, F. Hardouin, and M. F. Achard, *Pramāna, Suppl.*, no. 1, 215 (1975).
4. F. Hardouin, H. Gasparoux, and P. Delhaes, *J. Physique, Colloq.*, **36**, C1-127 (1975).
5. P. G. De Gennes, *The Physics of Liquid Crystals*, (Clarendon Press, Oxford) 1974.
6. R. Chang, F. B. Jones, J. R. Ratto, and J. J. Ratto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **33**, 13 (1976).
7. G. W. Smith and Z. G. Gardlund, *J. Chem. Phys.*, **59**, 6, 3214 (1973).
8. S. Marcelja, *J. Chem. Phys.*, **60**, 1, 3599 (1974).
9. D. A. Pink, *J. Chem. Phys.*, **63**, 6, 2533 (1975).
10. A. Pines, D. J. Ruben, and S. Allison, *Phys. Rev. Lett.*, **33**, 17, 1002 (1974).
11. I. I. Konstantinov, V. L. Khodzhaeva, M. V. Shishkina, and Y. B. Amerik, *J. Physique, Colloq.*, **36**, C1-55 (1975).
12. M. F. Achard, F. Hardouin, G. Sigaud, and H. Gasparoux, *J. Chem. Phys.*, **65**, 4, 1387 (1976); M. F. Achard, H. Gasparoux, F. Hardouin, and G. Sigaud, *J. Physique, Colloq.*, **37**, C3-107 (1976).
13. W. L. McMillan, *Phys. Rev.*, **A4**, 1238 (1971).
14. D. Djurek, J. Baturic-Rubcic, S. Marcelja, and J. W. Doane, *Phys. Lett.*, **43A**, 3 (1973).
15. C. Flick and J. W. Doane, *Phys. Lett.*, **47A**, 4 (1974).
16. D. Sy and M. Ptak, *J. Physique*, **35**, 517 (1974).
17. R. A. Wise, D. H. Smith, and J. W. Doane, *Phys. Rev.*, **A7**, 1366 (1973).

18. Z. Luz and S. Meiboom, *J. Chem. Phys.*, **59**, 1, 275 (1973).
19. A. De Vries, *J. Phys. Colloq.*, **36**, C1-1 (1975).
20. A. M. Levelut, J. Doucet, and M. Lambert, *J. Physique*, **35**, 773 (1974).
21. F. Pusnik and M. Schara, *Chem. Phys. Lett.*, **37**, 1, 106 (1976).
22. R. B. Meyer and W. L. McMillan, *Phys. Rev.*, **A9**, 2, 899 (1974).
23. J. Doucet, A. M. Levelut, and M. Lambert, Abstracts of the Sixth International Liquid Crystal Conference, Kent State University, Kent, Ohio, 1976.
24. J. Billard, *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.*, **B280**, 573 (1975).
25. R. B. Meyer, *Phys. Rev.*, **A13**, 1613 (1976).
26. J. W. Goodby and G. W. Gray, *J. Physique, Colloq.*, **37**, C3-17 (1976).
27. A. M. Levelut, *J. Physique, Colloq.*, **37**, C3-51 (1976).
28. F. Volino, A. J. Dianoux, and H. Hervet, *J. Physique, Colloq.*, **37**, C3-55 (1976).
29. A. J. Leadbetter, R. M. Richardson, and C. J. Carlile, *J. Physique, Colloq.*, **37**, C3-65 (1976).
30. J. Doucet, A. M. Levelut, and M. Lambert, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **24**, 317 (1973).
31. T. R. Taylor, S. L. Arora, and J. L. Fergason, *Phys. Rev. Lett.*, **25**, 722 (1970).
32. H. Hervet, S. Lagomarsimo, F. Rustichelli, and F. Volino, *Solid State Commun.*, **17**, 1533 (1975).
33. D. Guillon and A. Skoulios, (à paraître).
34. W. Z. Urbach and J. Billard, *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.*, **B274**, 1287 (1972).