

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: II. Structure des Phases Cristallines et Smectiques des p, n - Alkoxybenzylidène Anilines p - Halogénées

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: II. Structure des Phases Cristallines et Smectiques des p, n - Alkoxybenzylidène Anilines p - Halogénées, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 71:1-2, 51-63

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268948108072717>

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: II. Structure des Phases Cristallines et Smectiques des *p,n*-Alkoxybenzylidène Anilines *p*-Halogénées†

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 la structure des phases cristallines et smectiques des *p,n*-alkoxybenzylidèneanilines *p*-halogénées. En utilisant les données de la diffraction des rayons X et de la dilatométrie nous avons pu déterminer plusieurs paramètres structuraux, tels que l'aire moléculaire, l'encombrement latéral ou bien l'inclinaison des molécules à l'intérieur des feuillets.

Les systèmes cristallins des produits considérés peuvent présenter de une à trois formes cristallines distinctes. Dans le cas de plusieurs de ces formes, nous avons pu montrer de manière non ambiguë que la structure correspondait à un modèle en double couche moléculaire.

Les phases smectiques B et A sont caractérisées par un arrangement monomoléculaire des tronçons aromatiques au sein des feuillets smectiques, les chaînes aliphatiques étant rejetées de part et d'autre de la palissade des tronçons rigides. Dans les deux types de phase smectique, les parties aromatiques sont orientées normalement au plan des couches.

In this paper, we describe the structure of the crystalline and smectic phases of the *p*-halogenated *p,n*-alkoxybenzylidene-anilines. With the data of X-ray diffraction and dilatometry, we have determined several structural parameters, such as the molecular area, the lateral bulkiness or the tilt of the molecules within the layers.

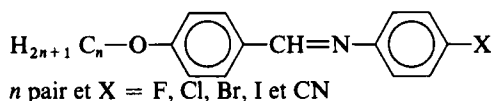
The crystalline systems of these compounds present from one to three distinct crystalline forms. In the case of certain forms, we have shown that the molecules are arranged in double layers.

In the smectic B and A phases the aromatic stems are arranged in a monomolecular layer, and the aliphatic chains are melted on each side of the aromatic cores. In the two types of smectic phases, the aromatic stems are oriented perpendicular to the plane of the layers.

† 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).

I INTRODUCTION

Dans le premier article de cette série,¹ nous avons montré l'intérêt d'étudier des molécules smectogènes dissymétriques telles les composés des séries suivantes:



Nous y avons décrit la structure de la phase smectique A des produits cyanés.

Dans le présent travail, nous considérerons uniquement le cas des composés halogénés de ces séries. En réunissant systématiquement les données de la diffraction des rayons X pour chacune des phases rencontrées avec chacun des termes de toutes les séries homologues halogénées, et en les complétant avec les données correspondantes de la dilatométrie, nous décrirons le mode d'arrangement des molécules à l'intérieur de l'édifice lamellaire des différentes phases rencontrées. Nous n'avons pas essayé de réaliser une étude cristallographique détaillée; nous nous sommes contentés de déterminer quelques paramètres géométriques tels que l'aire moléculaire, l'encombrement latéral, ou l'orientation des molécules dans les lamelles. Nous décrirons ainsi la structure des formes cristallines de ces produits halogénés, puis celle de leurs phases smectiques B et A.

II STRUCTURE DES PHASES CRISTALLINES

Nous verrons dans l'article III de cette série² que chaque série homologue peut comporter plusieurs formes cristallines distinctes.

L'ensemble des renseignements que nous avons recueillis est porté dans les Tableaux I et II. Pour chaque forme cristalline distincte, présentée par une série homologue donnée, nous avons indiqué la longueur du tronçon aromatique l_a des molécules, mesurée sur modèle, et la valeur du volume molaire, $V_m(T)$, en fonction de la longueur de la chaîne aliphatique telle qu'elle a été déterminée par dilatométrie, pour une température donnée. Notons tout de suite que, chaque fois que cela était possible, nous avons choisi cette température dans le domaine d'existence commun à tous les termes de la série homologue.

Dans ces tableaux figurent d'abord le nombre n d'atomes de carbone de la chaîne paraffinique, l'épaisseur d des lamelles cristallines déterminée expérimentalement. Figure ensuite la longueur l des molécules telle que nous avons pu l'évaluer sur modèle, en supposant les molécules complète-

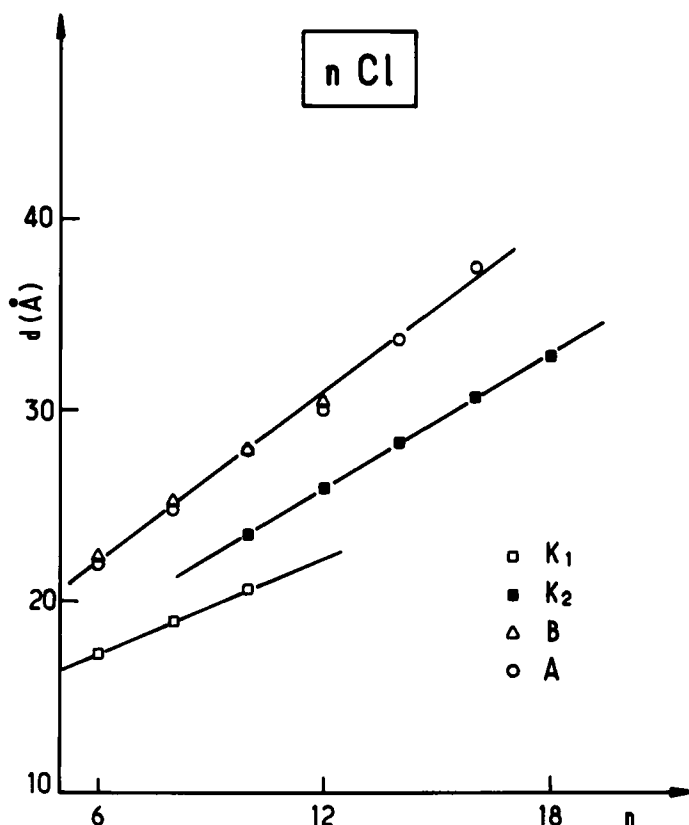


FIGURE 1 Evolution de l'épaisseur lamellaire en fonction de la longueur de la chaîne aliphatique pour la série chlorée.

ment étirées (CPK Atomic Models). La surface S base du prisme contenant deux molécules, définie précédemment,¹ et d_a , l'épaisseur de la sous-couche aromatique, sont calculées directement à partir des données expérimentales. Les tableaux comprennent également les valeurs des encombrements latéraux, σ_a et σ_p , des tronçons aromatiques et des chaînes aliphatiques et qui représentent l'aire moléculaire mesurée dans un plan perpendiculaire à l'axe moyen d'allongement, soit des tronçons aromatiques, soit des chaînes aliphatiques.

L'analyse détaillée et cohérente de l'ensemble de ces données permet de montrer sans aucun risque d'erreur, que dans les cas de la phase cristalline observée dans la série iodée (Tableau I) et dans la troisième forme cristalline observée dans la série bromée (Tableau II), la structure correspond à un modèle en double couche illustré par le modèle I sur la Figure 1 de l'article I.¹

TABLEAU I

Paramètres structuraux des phases cristallines des séries fluorée, chlorée et iodée. d , l , l_a et d_a sont exprimés en Å. S , σ_a et σ_p sont exprimés en Å². V_n est exprimé en cm³ · mole⁻¹

nF $l_a = 14.5$ $V_n(T) = 173.3 + 14.4n$ à $T = 48^\circ\text{C}$			nCl Phase cristalline $n^\circ 1$ $l_a = 15.5$ $V_n(T) = 181.2 + 14.7n$ à $T = 45^\circ\text{C}$			
n	6	8	10	6	8	10
d	18.4	20.7	23.4	17.3	18.9	20.6
l	22.1	24.7	27.2	23.0	25.6	28.1
S	46.7	46.5	45.2	51.1	53.1	52.6
d_a	12.3	12.4	12.7	11.8	11.4	11.4
σ_a	19.9	19.9	19.9	19.6	19.6	19.6
σ_p	18.7	19.1	18.9	18.6	19.7	19

nI $l_a = 16$ $V_n(T) = 205.7 + 13.7n$ à $T = 80^\circ\text{C}$			nCl Phase cristalline $n^\circ 2$ $l_a = 15.5$ $V_n(T) = 182.2 + 14.7n$ à $T = 55^\circ\text{C}$					
n	6	10	12	10	12	14	16	18
d	40.5	49.3	54.4	23.5	25.9	28.2	30.6	32.8
l	23.5	28.6	31.1	28.1	30.6	33.2	35.7	38.3
S	23.6	23.2	22.5	46.4	47.1	46.1	44.8	45.3
d_a	29.0	29.5	30.3	13	12.9	13.1	13.5	13.4
σ_a	21.5	21.5	21.5	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7
σ_p	17.8	18.1	17.8	19.1	20.2	19.5	18.9	19.3

En effet, l'épaisseur d des lamelles est plus grande que la longueur l des molécules. Le paramètre S , de l'ordre de 23 Å², est à peine suffisant pour le logement d'une seule molécule et indique donc clairement que les deux molécules comprises dans le prisme considéré dans le calcul ne peuvent en aucune manière se placer côte à côte, mais dans le prolongement l'une de l'autre. D'autre part, l'épaisseur d_a de la sous-couche aromatique, plus grande que la longueur correspondante l_a , indique que les tronçons aromatiques sont forcément rangés en double couche. Il en est de même des chaînes aliphatiques, puisque l'incrément d'épaisseur mesuré pour la sous-couche aliphatique, quand le nombre n d'atomes de carbone de la chaîne augmente de deux unités, dépasse largement la valeur de 2,54 Å, et s'approche sensiblement de la valeur double.

Pour toutes les autres phases cristallines observées, la situation structurale est ambiguë; l'épaisseur des sous-couches aromatiques est toujours inférieure ou égale à la longueur d'un tronçon aromatique mesurée sur modèle, et l'incrément d'épaisseur mesuré pour la chaîne aliphatique, quand n augmente de deux unités, ne dépasse pas 2,54 Å. Ainsi, rien ne permet de choisir avec sûreté l'un ou l'autre des modèles de structure présentés précédemment.

TABLEAU II

Paramètres structuraux des différentes formes cristallines de la série bromée d , l , l_a et d_a sont exprimés en Å. S , σ_a et σ sont exprimés en Å². V_n est exprimé en cm³ mole⁻¹

	<i>nBr</i>					
	Phase cristalline n° 1 $l_a = 15.5$		Phase cristalline n° 2 $l_a = 15.5$		Phase cristalline n° 3 $l_a = 15.5$	
	$V_n(T) = 189.7 + 14.6n$ à $T = 58^\circ\text{C}$		$V_n(T) = 189.7 + 14.6n$ à $T = 58^\circ\text{C}$		$V_n(T) = 190.1 + 14.6n$ à $T = 74^\circ\text{C}$	
n	10	12	14	12	14	16
d	20.7	22.6	24.3	26.3	28.5	30.6
l	28.2	30.7	33.3	30.7	33.3	35.8
S	54.3	53.3	53.9	45.7	46.1	45.6
d_a	11.6	11.8	11.7	13.8	13.7	13.6
σ_a	20.4	20.4	20.4	20.4	20.3	20.4
σ	19.5	18.2	19.2	18.9	19.2	19.4
				18	14	16
				33.4	57.1	62.2
				38.4	33.3	35.8
				45.6	23.1	22.8
				13.8	27.4	27.7
				20.4	20.4	20.4
				19.6	19.3	19.4
						18
						66.9
						38.4
						23.0
						27.5
						20.4
						19.8

Quelle que soit la forme cristalline considérée, un commentaire important concerne l'aire moléculaire. En effet celle-ci reste constante au sein d'un même système cristallin pour les différents termes qui y cristallisent. Nous pouvons constater qu'il en est de même pour l'épaisseur d_a de la sous-couche aromatique, et par conséquent de l'inclinaison θ_a , et de l'encombrement latéral σ_a des tronçons aromatiques. Ceci indique que la structure reste identique pour tous les termes qui cristallisent dans un même système. Cette identité transparaît dans la variation linéaire de la distance lamellaire d en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne paraffinique pour un système donne. Nous avons reporté en exemple dans la Figure 1 le cas de la série chlorée.

Une autre remarque concerne l'encombrement latéral σ des molécules. Ce dernier est approximativement constant, tant pour la partie aromatique que pour la partie paraffinique, pour l'ensemble des termes et des séries que nous avons considérés. L'encombrement latéral σ_a pour les parties aromatiques est de l'ordre de 20 à 21 Å²; il est du même ordre de grandeur que celui du biphenyle, molécule, géométriquement peu différente $\sigma = 20$ Å^{2,3} et que celui du TBBA $\sigma < s = 23$ Å^{2,4}. Pour les chaînes paraffiniques, enfin, les valeurs de σ sont comprises entre 18 et 20 Å², et sont en parfait accord avec celles des paraffines cristallisées.⁵

III STRUCTURE DE LA PHASE SMECTIQUE B

L'ensemble des résultats que nous avons recueillis pour la phase smectique B est reporté dans le tableau III. En plus des paramètres dont nous avons déjà donné la signification précédemment, nous y avons joint les valeurs de deux autres paramètres, D et Σ . D est la distance latérale entre tronçons aromatiques et Σ l'encombrement latéral de ces mêmes tronçons aromatiques.

Ces deux paramètres sont obtenus à partir des données de la diffraction des rayons X . En effet, la région des grands angles de Bragg des clichés de rayons X contient pour les phases smectiques B une raie fine dont l'espace-ment est $d = 4,3$ Å, quel que soit le dérivé halogéné considéré, la longueur de sa chaîne aliphatique ou la température. Indice de l'organisation bidimensionnelle hexagonale des tronçons aromatiques, cette raie révèle pour ces derniers une distance latérale D de 5,0 Å. Elle permet en outre de calculer l'encombrement $\Sigma = 2d^2/\sqrt{3}$ des tronçons aromatiques.

L'analyse de ces données expérimentales (Tableau III) permet de faire un certain nombre de constatations.

Pour l'ensemble des produits considérés, la distance lamellaire d est de l'ordre de grandeur de la longueur totale l des molécules étirées. La surface S ,

TABLEAU III

Paramètres structuraux des phases smectiques B des composés des séries chlorée, bromée et iodée. d , l , l_a et d_a sont exprimés en Å. S , Σ et σ_a sont exprimés en Å². V_n est exprimé en cm³ mole⁻¹

	n Cl $l_a = 15,5$				n Br $l_a = 15,5$				n I $l_a = 16$			
	$V_n(T) = 183,7 + 17,7n$ à $T = 74^\circ\text{C}$				$V_n(T) = 193,6 + 17,1n$ à $T = 83^\circ\text{C}$				$V_n(T) = 206,0 + 17,0n$ à $T = 105^\circ\text{C}$			
n	6	8	10	12	6	8	10	12	6	8	10	12
d	22,4	25,1	28,0	30,5	22,4	28,1	31,3	34,0	23,4	28,1	31,3	34,0
l	23,0	25,6	28,1	30,6	23,1	28,2	30,7	33,3	23,5	28,6	31,1	33,7
S	43,1	43,3	42,3	43,3	43,6	43,5	42,2	42,2	43,7	43,5	42,3	42,3
D	5,0	5,0	5,0	5,0	4,9	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,1
Σ	21,3	21,4	21,4	21,5	20,6	21,5	21,7	21,6	21,9	21,9	21,9	22,4
d_a	14,2	14,1	14,4	14,1	14,8	14,8	15,3	15,2	15,7	15,7	15,7	16,2
σ_a	21,6	21,7	21,2	21,7	21,8	21,8	21,1	21,1	21,9	21,9	21,8	21,2

déterminée à partir des informations contenues dans les diagrammes de diffraction aux petits angles de Bragg, est égale avec une excellente approximation au double de celle, Σ , déterminée à partir des données de diffraction aux grands angles de Bragg. L'épaisseur d_a de la sous-couche aromatique est enfin très voisine de la longueur l_a des tronçons aromatiques, mesurée sur modèle. Ces faits sont compatibles avec un modèle de structure faisant intervenir une simple couche de tronçons aromatiques assemblés latéralement suivant un réseau bidimensionnel hexagonal.

Très voisines, les valeurs estimées de d_a et l_a ne sont pourtant pas tout à fait concordantes, et, basé sur leur différence, on peut calculer un angle d'inclinaison qui est petit, de l'ordre de 15 à 20 degrés. Toutefois, compte tenu de la précision avec laquelle ces paramètres sont connus, cette inclinaison n'est sans doute pas significative. Considérant en outre la finesse des raies de diffraction aux grands angles de Bragg, il est bien préférable d'admettre, dans une première approximation, que les tronçons aromatiques sont dirigés perpendiculairement au plan des couches.

Quant à l'encombrement latéral des molécules, σ_a , il est dans tous les cas étudiés voisin de $21,5 \text{ \AA}^2$. Cette valeur est légèrement supérieure à celle déterminée pour les phases cristallines. L'écart entre les deux valeurs est de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale. Les tronçons aromatiques, dans les phases smectiques B, sont bien organisés et disposés les uns par rapport aux autres d'une manière à peine plus lâche qu'à l'état cristallin.

Parmi les modèles possibles présentés dans notre article précédent,¹ les modèles II et V décrivent le mode d'organisation des tronçons aromatiques dans les phases smectiques B dont nous venons de parler. La différence entre ces deux modèles résulte dans le mode d'empilement des chaînes aliphatiques en simple ou en double couche. Compte tenu cependant du fait que, dans les phases smectiques, les chaînes aliphatiques ne sont par ordonnées, nous pensons que distinguer entre ces deux modèles est superflu; le modèle réel doit sans aucun doute être intermédiaire.

Dans une étude récente par résonance magnétique nucléaire, Deloche⁶ pense que l'état de désorganisation des chaînes aliphatiques n'est pas aussi prononcé qu'on aurait pu le croire de prime abord, et que celles-ci adoptent une conformation moyenne assez étirée. L'explication de cet allongement réside dans les empêchements stériques provoqués par la proximité des chaînes des molécules voisines. Si cette description pouvait s'appliquer également dans les phases smectiques décrites dans notre travail, la structure réelle adoptée par le système serait beaucoup plus proche de celle illustrée par le modèle V que par le modèle II (dans la Figure 1 de l'article I); les chaînes aliphatiques, provenant de deux lamelles aromatiques contiguës, s'interpénétreraient très profondément et leur encombrement latéral s'approcherait de 22 \AA^2 . Tel n'est pas le cas à notre avis. En effet, dans les cas

considérés par Deloche, que ce soit le cas de molécules smectogènes symétriques (TBAA) ou de molécules dissymétriques (CBOOA), les points d'ancrage des chaînes aliphatiques au niveau des interfaces avec les couches aromatiques sont très rapprochés et correspondent à une aire moléculaire faible, dans certains cas même inférieure à 25 \AA^2 (TBBA).⁷ On comprend dès lors que les empêchements stériques soient importants, et que les chaînes aliphatiques soient contraintes d'adopter une conformation très allongée. Dans le cas des séries smectogènes halogénées étudiées dans notre travail, les aires moléculaires définies par le paramètre S sont grandes, en tout cas largement supérieures à 40 \AA^2 , ceci étant dû naturellement à la structure particulière de la phase smectique B, c'est-à-dire au fait que les chaînes aliphatiques sont rejetées alternativement de part et d'autre de la sous-couche aromatique. On conçoit donc sans aucune difficulté que, au lieu de former une simple couche en s'intercalant profondément et en adoptant une conformation moyenne relativement allongée, les chaînes aliphatiques adoptent de préférence un mode d'arrangement en double couche. Celui-ci leur permet de disposer de tout l'espace latéral qui leur est offert au niveau des interfaces, et de prendre en conséquence librement un plus grand nombre de conformations. Il apparaît de ce fait beaucoup plus favorable du point de vue entropique. Cette disposition des chaînes aliphatiques désordonnées a pour conséquence évidente une plus grande décorrélation mécanique des feuilletts smectiques. La question que l'on peut alors se poser est de savoir dans quelle mesure l'existence de files de molécules est encore possible dans ces conditions.⁸

IV STRUCTURE DE LA PHASE SMECTIQUE A

Comme dans le cas de la phase smectique B, les clichés de rayons X aux grands angles de Bragg renseignent sur la compacité des molécules à l'intérieur de la lamelle. En ce qui concerne les phases smectiques A, l'organisation latérale des tronçons aromatiques dans leur sous-couche est de type liquide. Elle est caractérisée par un halo diffus, dont le maximum d'intensité se situe à un espacement de Bragg de $4,4 \text{ \AA}$. Si on suit le raisonnement de de Vries,⁹ qui consiste à attribuer le halo observé aux corrélations latérales des molécules toutes entières, on peut calculer à partir de la position angulaire moyenne du halo, une distance latérale moyenne entre molécules $D = 1,117 \lambda/2 \sin \theta$ de 5 \AA . On retrouve donc une valeur très proche de celle relative aux phases smectiques B.

La compacité d'assemblage des molécules ne semble donc pas varier entre la phase smectique B ordonnée et la phase smectique A désordonnée;

elle ne varie pas non plus en fonction de la longueur de la chaîne paraffinique, ni même avec la nature exacte du substituant du tronçon aromatique.

Une autre série d'observations concerne l'évolution de l'épaisseur des lamelles en fonction de la température et de la longueur de la chaîne aliphatique. A titre d'illustration, nous avons porté dans la Figure 2, les résultats obtenus pour les corps 8 Cl. Enregistrés à l'aide d'un compteur proportionnel à localisation linéaire, ces résultats révèlent clairement que l'épaisseur des lamelles est insensible à la température, à l'intérieur du domaine de stabilité thermique de chaque phase prise séparément. Ils indiquent également que si la transition cristal \rightarrow smectique B s'accompagne d'une variation nette de l'épaisseur des lamelles, la transition smectique B \rightarrow smectique A au contraire, entraîne une diminution à peine perceptible de ce paramètre.

$n X$	$d (\text{\AA})$	
	B	A
6 Cl	22,4	22,1
8 Cl	25,1	24,9
12 Cl	30,5	30,0
6 F	21,4	21,0

C'est la raison pour laquelle, les droites qui représentent sur la Figure 1 l'évolution de d en fonction de n (dans les phases smectiques B et A), sont pratiquement confondues.

L'ensemble des données expérimentales concernant les phases smectiques A des séries halogénées est rassemblé dans le tableau IV.

Pour tous les produits considérés, la distance lamellaire, d , est de l'ordre de grandeur de la longueur 1 de la molécule étirée, mesurée sur modèle. L'épaisseur d_a de la sous-couche aromatique est approximativement égale à la longueur l_a des tronçons aromatiques. Quant au paramètre S , il a des valeurs qui se situent aux environs de 44\AA^2 .

Ces données montrent que le modèle de structure des phases smectiques A doit être similaire à celui correspondant aux phases smectiques B que nous venons de proposer. Il est illustré par le modèle de la Figure 3. La seule différence réside dans le mode d'assemblage des tronçons aromatiques—arrangement régulier suivant un réseau bidimensionnel hexagonal pour les phases smectiques B, arrangement de type liquide bidimensionnel pour les phases smectiques A. Ainsi les phases smectiques des séries halogénées comportent des lamelles formées d'une couche monomoléculaire de tronçons

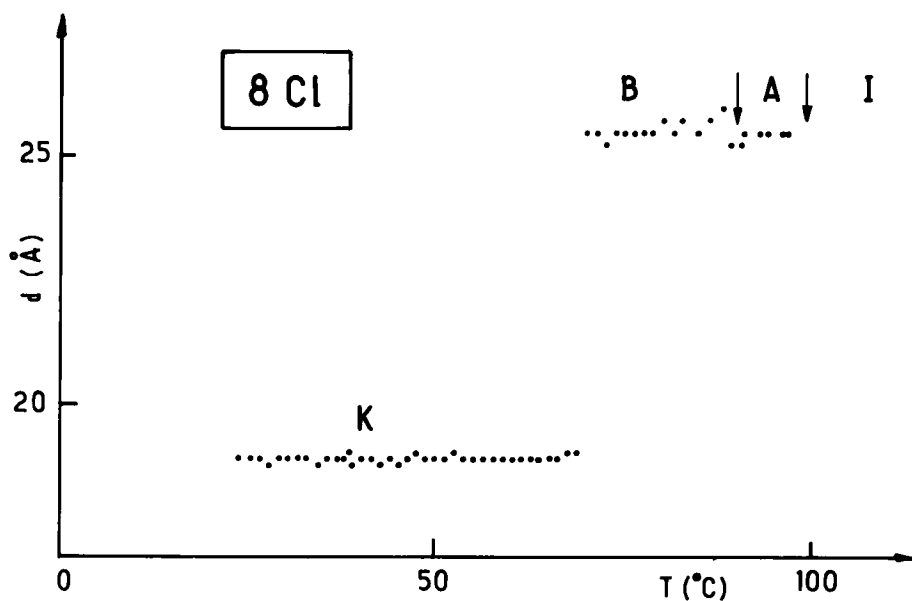


FIGURE 2 Evolution thermique de l'épaisseur lamellaire pour le terme 8Cl.

aromatiques, disposés de manière antiparallèle et orientés vraisemblablement de manière perpendiculaire aux plans des couches smectiques. Ces sous-couches aromatiques sont entourées par les chaînes aliphatiques à l'état désordonné. Par contre, rappelons que dans le cas des corps smectogènes de la série cyanée, la structure de la phase smectique A correspond à la superposition de sous-couches aromatiques formées d'une double couche de tronçons aromatiques inclinés.¹ Les paramètres structuraux que nous avons calculés pour caractériser en détail ces structures forment un ensemble parfaitement cohérent. L'encombrement latéral σ_a des tronçons aromatiques, mesuré dans le plan perpendiculaire à leur direction moyenne d'allongement, a une valeur proche de 22 Å^2 , qui est tout à fait compatible avec la constitution chimique de ce type de molécules.

Nous avons ainsi mis en évidence deux types de phases smectiques A bien distincts. Cette observation est à mettre en relation avec l'existence de deux phases smectiques A de structure bien différente décelées récemment dans certains corps purs smectogènes.¹⁰

Remerciements

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

TABLEAU IV

Paramètres structuraux des phases smectiques A des composés des séries fluorée, chlorée et bromée. d , l , l_a et d_a sont exprimés en Å. S et σ_a sont exprimés en Å². V_n est exprimé en cm³ · mole⁻¹

	n F $l_a = 14.5$					n Cl $l_a = 15.5$					n Br $l_a = 15.5$				
	$V_n(T) = 188.2 + 16.2n$ à $T = 61^\circ\text{C}$					$V_n(T) = 193.3 + 17.5n$ à $T = 95^\circ\text{C}$					$V_n(T) = 199.7 + 17.2n$ à $T = 101^\circ\text{C}$				
n	6	8	10	12	14	6	8	10	12	14	6	8	10	12	14
d	21	24.1	22.1	24.9	28	22.1	24.9	28	30	33.7	31.3	34.1	37.5	38.1	41.4
l	22.1	24.7	23.0	25.6	28.1	23.0	25.6	28.1	30.6	33.2	30.7	33.3	35.8	38.2	40.7
S	43.9	43.5	44.8	44.8	43.3	44.8	44.8	43.3	44.8	43.7	44.2	43.1	42.7	42.3	41.8
d_a	14.3	14.4	14.3	14.3	14.8	14.3	14.3	14.8	14.4	14.7	15.4	15.4	15.6	15.7	15.7
a	22.0	21.8	22.4	22.4	21.7	22.4	22.4	21.7	22.4	21.9	20.9	21.6	21.4	21.2	21.2

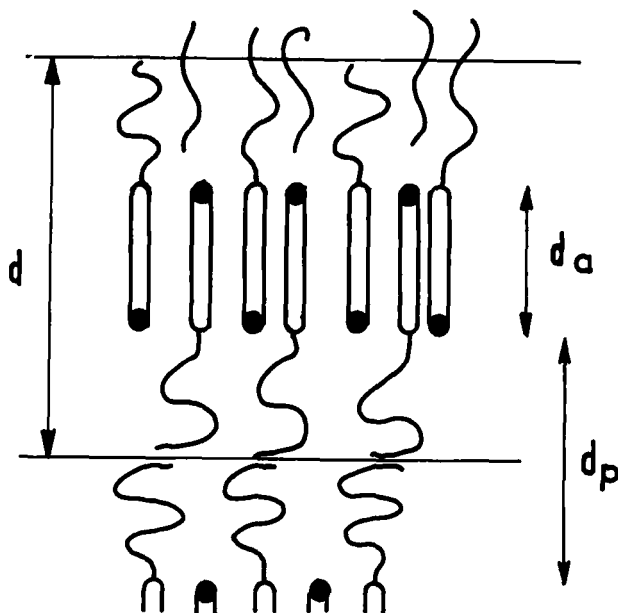


FIGURE 3 Modèle d'organisation intralamellaire de molécules smectogènes non symétriques dans les phases smectiques A.

Bibliographie

1. P. Seurin, D. Guillon, et A. Skoulios, à paraître.
2. P. Seurin, D. Guillon, et A. Skoulios, à paraître.
3. T. Trotter, *Acta Cryst.*, **14**, 1135 (1961).
4. J. Doucet, J. P. Mornon, P. Chevalier, et A. Lifchitz, *Acta Cryst.*, **B33**, 1701 (1977).
5. J. M. Robertson, *Organic Crystals and Molecules*, Cornell University Press, Ithaca (1953).
6. B. Deloche, Thèse Université Paris Sud, Centre Orsay (1978).
7. D. Guillon et A. Skoulios, *J. Phys.*, **38**, 79 (1977).
8. A. M. Levelut, J. Doucet, et M. Lambert, *J. Phys.*, **35**, 773 (1974).
9. A. de Vries, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **41**, 27 (1977).
10. F. Hardouin, G. Sigauud, M. F. Achard, et H. Gasparoux, *Phys. Lett.*, **71A**, 347 (1979).