

This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]
On: 23 February 2013, At: 04:49
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>

Resonance Paramagnetique Electronique: Etude au Moyen d'une Sonde Radicalaire Nitroxide Deuteree, de l'Orientation Macroscopique et Microscopique des Phases Isotrope et Nematique de l'E.B.B.A.

F. Barbarin^a, B. Chevarin^a, J. P. Germain^a, C. Fabre^b & D. Cabaret^b

^a Laboratoire d'Electronique et Résonance Magnétique, Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. No. 90, 24 avenue des Landais B.P. 45, 63170, Aubiere, France

^b Groupe de Recherche No. 12 du Centre National de la Recherche Scientifique, 8, rue Henri Dunant, 94320, Thiais, France

Version of record first published: 28 Mar 2007.

To cite this article: F. Barbarin , B. Chevarin , J. P. Germain , C. Fabre & D. Cabaret (1978): Resonance Paramagnetique Electronique: Etude au Moyen d'une Sonde Radicalaire Nitroxide Deuteree, de l'Orientation Macroscopique et Microscopique des Phases Isotrope et Nematique de l'E.B.B.A., Molecular Crystals and Liquid Crystals, 46:3-4, 181-194

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268947808083722>

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.

Resonance Paramagnetique Electronique:

Etude au Moyen d'une Sonde Radicalaire Nitroxide Deuteree, de l'Orientation Macroscopique et Microscopique des Phases Isotrope et Nematique de l'E.B.B.A.

F. BARBARIN, B. CHEVARIN et J. P. GERMAIN

Laboratoire d'Electronique et Résonance Magnétique, (Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. No. 90), 24 avenue des Landais B.P. 45, 63170 Aubière, France

et

C. FABRE et D. CABARET

Groupe de Recherche No. 12 du Centre National de la Recherche Scientifique, 8, rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France

(Received November 30, 1977; in final form March 14, 1978)

Les spectres de R.P.E. d'une sonde nitroxide deutérée, de forme allongée, ont été analysés dans les phases isotrope et nématische de l'E.B.B.A.

Les résultats expérimentaux concernant la mesure des paramètres d'ordre et la réorientation moléculaire sont en bon accord avec l'utilisation d'un potentiel, décrivant l'orientation moléculaire, de la forme $U = \bar{u}_2(\bar{P}_2 P_2 + \lambda \bar{P}_4 P_4)$.

La détermination des temps caractéristiques de la réorientation moléculaire τ_{20} et τ_{22} montre qu'ils ne subissent pas de variations notables lorsque l'on passe de la phase isotrope à la phase nématische. L'ordre local à l'échelle microscopique du cristal liquide ne subit donc pas de profondes modifications de part et d'autre de la transition. D'autre part, sauf au voisinage du point de clarification les temps de corrélation pour la réorientation du grand axe moléculaire de la sonde obéissant à la loi usuelle: $\tau_{20} = (\tau_{20})_0 e^{-E/kT}$ avec $E = 8.5$ kcal/mole dans la phase isotrope et $E = 9$ kcal/mole dans la phase nématische.

The E.S.R. spectra of a long shaped deuterated nitroxide probe dissolved in the isotropic and the nematic phases of E.B.B.A. have been studied.

Experimental and theoretical results for anisotropic ordering and molecular motions are able to achieve good fits by means of an orientational potential like this described by Humphries et al.: $U = \bar{u}_2(\bar{P}_2 P_2 + \lambda \bar{P}_4 P_4)$.

The determination of the rotational correlation times τ_{20} and τ_{22} of the probe shows that no important discontinuity occurs for the local ordering structure of the liquid crystal when one goes through the isotropic-nematic transition. Relatively far of this transition the correlation time τ_{20} obeys the classic temperature dependence: $\tau_{20} = (\tau_{20})_0 e^{-E/kT}$ with $E = 8.5 \text{ kcal/mole}$ in the isotropic phase and $E = 9 \text{ kcal/mole}$ in the nematic phase.

I INTRODUCTION

L'étude des spectres de R.P.E. d'une sonde radicalaire dissoute permet de caractériser les paramètres du mouvement moléculaire.¹⁻⁴

Si cette sonde, dissoute dans une mésophase, s'oriente correctement sans la perturber, l'étude de ses mouvements moléculaires donne une bonne image de ceux de la mésophase et permet de plus d'étudier les propriétés orientationnelles soluté-solvant.^{5,6} En particulier, à partir de l'étude^{4,7} des paramètres d'ordre, des largeurs de raies ou des formes de raies il est possible de tester la validité des pseudo-potentiels choisis pour représenter les propriétés orientationnelles des mésophases. Si beaucoup d'expériences de relaxation électronique anisotrope ont été réalisées pour tester la validité de l'expression des potentiels orientationnels dans les phases smectiques ou les milieux biologiques,⁸⁻¹¹ par contre les réorientations moléculaires en fonction de la température ont été beaucoup moins étudiées dans les phases nématiques.^{4,12} Pour les sondes que nous utilisons et qui sont décrites par ailleurs,¹³ dans la plus grande partie de la phase nématique de l'E.B.B.A. les mouvements moléculaires sont suffisamment rapides pour que l'on puisse appliquer la théorie du rétrécissement par le mouvement à l'étude des largeurs de raies. De l'étude des positions et des largeurs de raies, réalisée avec une sonde nitroxide deutérée, on déduit les paramètres d'ordre \bar{P}_{2S} du radical mais aussi les paramètres d'ordre de rangs supérieurs, en particulier \bar{P}_{4S} . Ce type d'expérience, avec des sondes appropriées, dissoutes dans les phases isotrope et nématique de l'E.B.B.A. permet d'étudier¹⁴ les structures locales du solvant et d'en déduire les variations éventuelles de l'ordre à courte portée du cristal liquide lorsque l'on passe de la phase nématique à la phase isotrope.

II THEORIE

Comme dans un liquide isotrope, le mécanisme principal de la relaxation électronique provient, dans une mésophase de la modulation par le mouvement des parties anisotropes des interactions magnétiques. Dans l'approximation des mouvements rapides les largeurs des raies de R.P.E. sont reliées aux transformées de Fourier de la fonction de corrélation de l'Hamiltonien de spin. Nous négligeons les sources de relaxation provenant des fluctuations d'ordre collectives des directeurs¹⁵ qui, si elles contribuent de façon essentielle

à la relaxation des spin nucléaires¹⁶ n'ont pratiquement aucun effet sur la relaxation des spins électroniques.¹⁷ Lorsque les diverses contributions à la matrice de relaxation ont été calculées, le temps de relaxation associé à chaque composante du spectre hyperfin, est décrit dans l'approximation des mouvements rapides par une équation quadratique en I_z :

$$T_2^{-1}(I_z) = A + BI_z + CI_z^2$$

Les paramètres de largeurs de raies A , B , et C sont fonction des composantes des tenseurs Zeeman et hyperfin et des densités spectrales du mouvement.

Si la sonde radicalaire possède une symétrie cylindrique, lorsque la réorientation moléculaire est décrite par le modèle des "collisions fortes" les densités spectrales du mouvement deviennent:

$$j_{lm}(\omega) = \left\{ \sum_{J=0,2,4} (-1)^{l-m} C(22J; l \cdot l) C(22J; m - m) \right. \\ \left. \overline{P_J} (\cos \beta) - |\overline{P_2}|^2 \delta_{0l} \delta_{0m} \right\} \frac{\tau_{2m}}{1 + \omega^2 \tau_{2m}^2}$$

$\overline{P_J}$ est le paramètre d'orientation de rang J du grand axe moléculaire de la sonde par rapport au champ magnétique appliqué. τ_{20} et τ_{22} sont respectivement les temps de corrélation associés aux réorientations du grand axe moléculaire et à celles par rapport à cet axe.

Les différentes densités spectrales du mouvement intervenant dans le calcul des paramètres de largeur de raies pour les sondes nitroxydes utilisées s'écrivent:

$$j_{00}(\omega) = [\frac{1}{5} + \frac{2}{7} \overline{P_{2S}} + \frac{18}{35} \overline{P_{4S}} - \overline{P_{2S}^2}] \frac{\tau_{20}}{1 + \omega^2 \tau_{20}^2}$$

$$j_{02}(\omega) = [\frac{1}{5} - \frac{2}{7} \overline{P_{2S}} + \frac{3}{35} \overline{P_{4S}}] \frac{\tau_{22}}{1 + \omega^2 \tau_{22}^2}$$

$$j_{10}(\omega) = [\frac{1}{5} + \frac{1}{7} \overline{P_{2S}} - \frac{12}{35} \overline{P_{4S}}] \frac{\tau_{20}}{1 + \omega^2 \tau_{20}^2}$$

$$j_{12}(\omega) = [\frac{1}{5} - \frac{1}{7} \overline{P_{2S}} - \frac{2}{35} \overline{P_{4S}}] \frac{\tau_{22}}{1 + \omega^2 \tau_{22}^2}$$

$$j_{20}(\omega) = [\frac{1}{5} - \frac{2}{7} \overline{P_{2S}} + \frac{3}{35} \overline{P_{4S}}] \frac{\tau_{20}}{1 + \omega^2 \tau_{20}^2}$$

$$j_{22}(\omega) = [\frac{1}{5} + \frac{2}{7} \overline{P_{2S}} + \frac{1}{70} \overline{P_{4S}}] \frac{\tau_{22}}{1 + \omega^2 \tau_{22}^2}$$

Les résultats expérimentaux ont été analysés en introduisant des potentiels, décrivant l'orientation moléculaire, de la forme:

$$\overline{U_{N,S}} = K \cos^2 \beta$$

$$\overline{U_{N,S}} = \overline{U_{2NN,NS}} (\overline{P_{2N} P_{2N,S}} + \lambda_{N,S} \overline{P_{4N} P_{4N,S}})$$

Dans ces expressions \bar{u}_2 représente les coefficients moyennés des potentiels inter-moléculaires; l'indice N se rapporte aux molécules de cristal liquide et l'indice S se rapporte à la sonde radicalaire.

III RADICAUX NITROXYDES UTILISÉS—DESCRIPTION

Nous avons utilisé une sonde nitroxyde (Figure 1), décrite en détail par ailleurs¹³ soit protonnée $I(p,p)$ soit deutérée $I(d,d)$ au niveau du cycle piperidinique.

Les paramètres des tenseurs hyperfin \tilde{A} et Zeeman \tilde{g} déterminés en phase gelée et à température ambiante sont donnés dans le Tableau I.

IV MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Les spectres de R.P.E. ont été obtenus avec un spectrographie fonctionnant à 10 GHz.

Pour l'analyse des largeurs de raie nous avons simulé chacune des trois raies enveloppes avec les interactions hyperfines sous-jacentes données dans le Tableau I. Pour déterminer les largeurs de raie nous avons admis que chacune des raies pures était Lorentzienne. Connaissant les éléments des tenseurs hyperfin et Zeeman de la sonde, les temps caractéristiques de

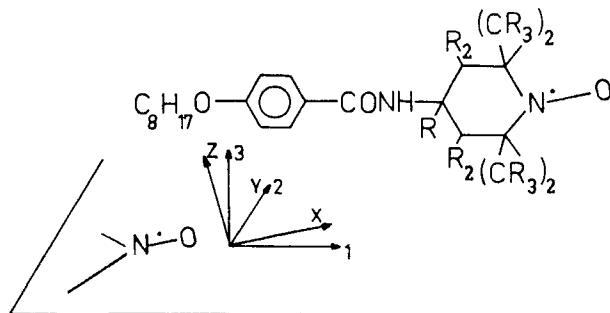


FIGURE 1 Formule chimique du radical nitroxyde étudié. Les tenseurs \tilde{g} et \tilde{A} sont diagonaux dans le système d'axes (x, y, z) . Les axes $(1, 2, 3)$ sont les axes principaux de la matrice d'ordre.

Si $R = H$ radical $I(p,p)$

Si $R = D$ radical $I(d,d)$

TABLEAU I
Paramètres des tenseurs hyperfin et Zeeman des sondes
de type I

Sondes	$I(d, d)$	$I(p, p)$
$A_N^a \pm 0.05$ (Gs)	15.09	15.5
$A_N = \frac{1}{3}(A_x + A_y + A_z)$ (Gs)	15.08	—
$A_x^b \pm 0.5$ (Gs)	6.55	—
$A_y^b \pm 0.5$ (Gs)	6.7	—
$A_z^b \pm 0.4$ (Gs)	32	32.4
$g^a \pm 0.00005$	2.00595	2.00598
$\bar{g} = \frac{1}{3}(g_x + g_y + g_z)$	2.00583	—
$g_x^b \pm 0.0002$	2.0094	—
$g_y^b \pm 0.0002$	2.0055	—
$g_z^b \pm 0.00025$	2.0026	2.0030
$A_{CH_3}^H$ (équat.) (Gs) <small>CD_3 D</small>	0	0
$A_{CH_3}^H$ (axial) (Gs) <small>CD_3 D</small>	0.066	0.430
$A_{CH_2}^H$ (axial) (Gs) <small>CD_2 D</small>	0.048	0.310
$A_{CH_2}^H$ (équat.) (Gs) <small>CD_2 D</small>	0.075	0.490

^aMesuré dans la phase isotrope de l'E.B.B.A.: $\theta = 363$ K

^bMesuré en phase gelée: $\theta = 90$ K

$$A^H = 6.5 A^D$$

réorientation du radical τ_{20} et τ_{22} peuvent être déterminés à partir des valeurs expérimentales de B et de C . La température de l'échantillon est régulée à $\pm 0.3^\circ\text{C}$. La température de transition de la solution radicalaire entre les phases nématische et isotrope est de 78°C .

V RESULTATS EXPERIMENTAUX

1 Paramètres d'ordres

Sur la Figure 2 sont représentés, en fonction de $T - T_c$, les paramètres d'ordre des sondes $I(d, d)$.

Pour les sondes de type I l'angle que fait le grand axe moléculaire 1 avec l'axe x (suivant la liaison $\text{N}-\text{O}$) a été déterminé: il est de 20° environ. Les valeurs des paramètres d'ordre P_{2s} données pour les sondes $I(p, p)$ et $I(d, d)$ relatifs aux axes moléculaires montrent que ces sondes, comme cela avait déjà été vérifié par d'autres auteurs¹⁷ s'orientaient correctement dans

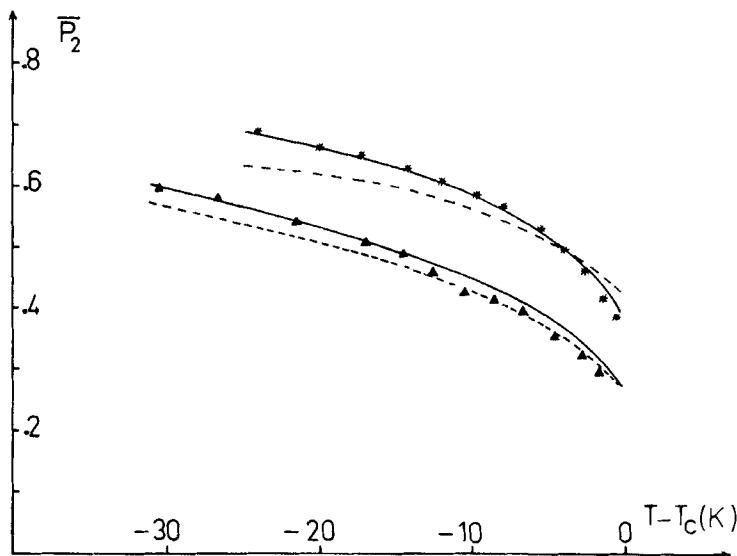


FIGURE 2 Paramètres d'ordre de l'E.B.B.A. et de la sonde nitroxide $I(d, d)$ en fonction de la température (suivant l'axe 1)

- * : E.B.B.A. pur: points expérimentaux déterminé par R.M.N.
- : Courbe théorique : $U_N = \bar{u}_{2NN}(\bar{P}_{2N}P_{2N} + \lambda_N \bar{P}_{4N}P_{4N})$; $\lambda_N = -0.3$; $m = 10$
- - - : Courbe théorique: Potentiel de Maier et Saupe.
- ▲ : Radical $I(d, d)$: Points expérimentaux
- : Courbe théorique: $U_S = \bar{u}_{2NS}(\bar{P}_{2N}P_{2S} + \lambda_S \bar{P}_{4N}P_{4S})$; $\lambda_S = -0.3$; $m' = 8$
- - - : Courbe théorique: $U_S = \bar{u}_{2NS}(\bar{P}_{2N}P_{2S} + \lambda_S \bar{P}_{4N}P_{4S})$; $\lambda_S = -0.3$; $m' = 6$

une mésophase et que dans le système d'axes de la diffusion moléculaire cette orientation pouvait être considérée comme à symétrie sensiblement cylindrique ($S_2 \sim S_3$ [Ref. 13]).

L'évolution des paramètres d'ordre \bar{P}_{2S} du grand axe moléculaire de la sonde et celle du paramètre d'ordre \bar{P}_{2N} de la mésophase sont interprétées à l'aide d'une théorie du champ moléculaire.⁵ Dans une phase nématique que l'on suppose posséder une symétrie cylindrique, le potentiel orientationnel auquel est soumise une molécule de la part de son environnement est:

$$U_N(\beta_N) = \sum_L \bar{u}_{LNN} \bar{P}_{LN} P_{LN} (\cos \beta_N)$$

β_N étant l'angle entre le grand axe moléculaire et le directeur. A partir de ce potentiel il est possible de calculer une fonction orientationnelle, par exemple le paramètre d'ordre S , de la mésophase:

$$S = \bar{P}_{2N}(\cos \beta_N) = \frac{\int P_2(\cos \beta_N) [e^{-U_N(\beta_N)/kT}] d(\cos \beta_N)}{\int [e^{-U_N(\beta_N)/kT}] d(\cos \beta_N)}$$

Si la molécule sonde est de forme géométrique anisotrope elle est orientée par le champ moléculaire produit par son environnement, qui dans le cas des dilutions habituelles de la R.P.E., est constitué entièrement par le cristal liquide. Elle est alors soumise à un potentiel d'orientation de la forme:

$$U_S(\beta_S) = \sum_L \overline{u_{LNS}} \overline{P_{LN}} P_{LS}(\cos \beta_S)$$

Dans cette expression l'indice S caractérise ce qui est relatif à la sonde et $\overline{u_{LNS}}$ caractérise les interactions soluté-solvant.

Si dans ces expressions du pseudo-potentiel on se limite comme Humphries *et al.*⁵ aux deux seuls premiers termes pairs en posant

$$\lambda_N = \frac{\overline{u_{4NN}}}{\overline{u_{2NN}}} \quad \text{et} \quad \lambda_S = \frac{\overline{u_{4NS}}}{\overline{u_{2NS}}}$$

si de plus on admet que la dépendance volumique de ces coefficients vérifie $\overline{u_{LNN}} = \overline{u_{LNN}}(0)V^{-m}$ et $\overline{u_{LNS}} = \overline{u_{LNS}}(0)V^{-m'}$, on constate que la variation en température (Figure 2) déterminée par R.M.N. pour le paramètre d'ordre de l'E.B.B.A. est compatible avec un potentiel de la forme précédente pour lequel $\lambda_N = -0.3$; $m = 10$ et $\overline{u_{2NN}}/kT_c = \alpha_c = -4.63$. En particulier un tel potentiel rend mieux compte des résultats expérimentaux que le potentiel de Maier et Saupe¹⁸ qui ne comporte que des termes d'ordre 2 (Figure 2).

De la même façon pour les sondes de type $I(d, d)$ dissoutes dans la phase nématique du E.B.B.A. les résultats expérimentaux s'analysent correctement à l'aide d'un potentiel $U_S(\beta) = \sum_{L=2,4} \overline{u_{LNS}} \overline{P_{LN}} P_{LS}(\cos \beta_S)$ avec

$$\lambda_S = -0.3, m' = 8 \quad \text{et} \quad \beta = \left(\frac{\overline{u_{2NS}}}{\overline{u_{2NN}}} \right)_T = 0.685.$$

Remarque

Lorsque les molécules ne sont pas à symétrie cylindrique Polnaszek *et al.*,⁴ Luckhurst *et al.*¹⁹ introduisent des potentiels orientationnels qui peuvent se mettre sous la forme:

$$U(\beta, \gamma) = [c_{200} \overline{d_{00}^2} + 2c_{220} \overline{d_{02}^2 \cos 2\gamma}] d_{00}^2(\beta) + 2[c_{200} \overline{d_{00}^2} + 2c_{222} \overline{d_{02}^2 \cos 2\gamma}] d_{02}(\beta) \cos 2\gamma$$

où $d_{lm}^J(\beta)$ sont les matrices de Wigner réduites.

Les variations théoriques de $\overline{P_2}$ en fonction de la température pour ces types de potentiels sont similaires à celles prévues lorsque l'on suppose une symétrie cylindrique avec des termes d'ordre 2 et d'ordre 4 dans l'expression

des potentiels.⁵ Donc il n'est pas possible à partir des méthodes expérimentales de Résonance Magnétique de conclure à la meilleure validité de l'un ou de l'autre des potentiels précédents.⁵

Ainsi dans cet article, compte tenu de la géométrie moléculaire sensiblement cylindrique de la sonde, nos résultats expérimentaux sont interprétés à l'aide de l'approximation du potentiel à symétrie cylindrique, en tenant compte de la non concordance entre les systèmes d'axes principaux des interactions magnétiques et de la diffusion moléculaire.

2 Relaxation électronique anisotrope

Pour le radical nitroxide utilisé, lorsque les interactions magnétiques sont écrites dans le système d'axes principal du tenseur de diffusion les valeurs de B et de C s'écrivent, si l'on néglige les termes non séculaires, ce qui est vérifié pour nos expériences, et si l'on assimile les termes pseudo-séculaires à des termes séculaires:

$$\begin{aligned} B &= B_0 b \Delta g [4j_{00}(0) + 4j_{02}(0)] \\ c &= \frac{b^2}{8} [8j_{00}(0) + 24j_{02}(0) - 3j_{10}(0) - 9j_{12}(0)] \\ b &= -\frac{\pi}{3} (2A_z - A_x - A_y); \quad \Delta g = -\frac{\beta h^{-1}}{6} (2g_z - g_x - g_y) \end{aligned}$$

Pour un potentiel d'orientation donné, les valeurs des coefficients de largeur de raie en fonction de $\overline{P_{2S}}$ dépendent à la fois du temps de corrélation τ_{20} et de l'anisotropie de réorientation du radical τ_{20}/τ_{22} . Par contre dans les mêmes conditions le rapport B/C ne dépend que de l'anisotropie de réorientation. L'étude de ce rapport en fonction de $\overline{P_{2S}}$ permet à la fois de tester la validité des potentiels d'orientation choisis (puisque les paramètres de largeur de raie B et C dépendent de $\overline{P_{2S}}$ mais aussi de $\overline{P_{4S}}$) et d'analyser l'évolution éventuelle de l'anisotropie de réorientation de la sonde. Puisque celle-ci dépend de la structure microscopique du milieu^{14,20} il est possible d'observer à partir de ce paramètre l'évolution de l'environnement immédiat de la sonde en particulier au passage de la phase isotrope à la phase nématische. (Figures 3a et 3b).

Par exemple, pour la sonde $I(d, d)$ dissoute dans l'E.B.B.A., la comparaison (Figure 3b) des résultats expérimentaux concernant B/C , avec les valeurs théoriques calculées à partir de diverses formes du potentiel d'orientation confirme la validité du choix d'un potentiel de la forme:

$$U_S = \overline{u_{2NS}} (\overline{P_{2N}} P_{2S} + \lambda_S \overline{P_{4N}} P_{4S})$$

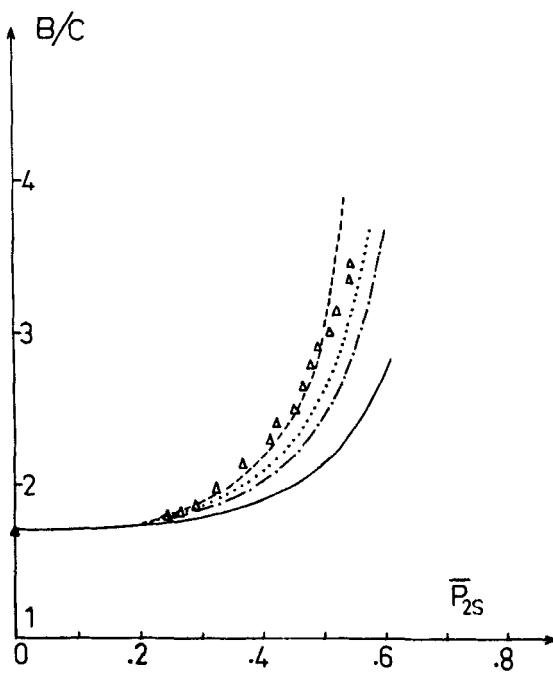


FIGURE 3a B/C est représenté en fonction de $\overline{P_{2S}}$ pour la sonde $I(p, p)$

\triangle : Points expérimentaux

$$\begin{aligned} & \text{---} : U_S = \alpha \beta k T (\overline{P_{2N}} P_{2S} + \lambda_S \overline{P_{4N}} P_{4S}; \lambda_N = -0.3; \lambda_S = -0.6) \\ & \quad : U_N = \alpha k T (\overline{P_{2N}} P_{2N} + \lambda_N \overline{P_{4N}} P_{4N}; \alpha_C = 4.63; \beta = 0.75) \end{aligned} \quad \left\{ \frac{\tau_{20}}{\tau_{22}} = 18 \right.$$

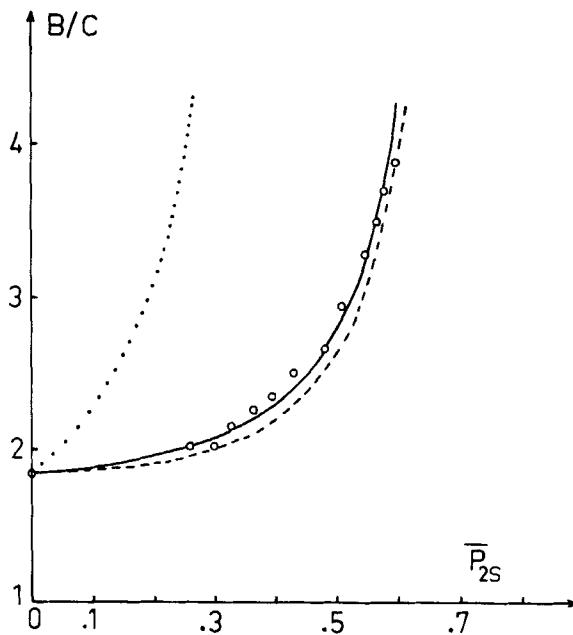
$$\begin{aligned} & \cdots \cdots : U_S = \alpha \beta k T (\overline{P_{2N}} P_{2S} + \lambda_S \overline{P_{4N}} P_{4S}); \lambda_N = -0.3; \lambda_S = -0.45 \\ & \quad : U_N = \alpha k T (\overline{P_{2N}} P_{2N} + \lambda_N \overline{P_{4N}} P_{4N}); \alpha_C = 4.63; \beta = 0.72 \end{aligned} \quad \left\{ \frac{\tau_{20}}{\tau_{22}} = 18 \right.$$

$$\begin{aligned} & \dots \dots : U_S = \alpha \beta k T (\overline{P_{2N}} P_{2S} + \lambda_S \overline{P_{4N}} P_{4S}); \lambda_N = -0.3; \lambda_S = -0.3 \\ & \quad : U_N = \alpha k T (\overline{P_{2N}} P_{2N} + \lambda_N \overline{P_{4N}} P_{4N}); \alpha_C = 4.63; \beta = 0.685 \end{aligned} \quad \left\{ \frac{\tau_{20}}{\tau_{22}} = 18 \right.$$

$$\text{—} : U_S = \lambda^2 \cos^2 \beta \quad \left. \frac{\tau_{20}}{\tau_{22}} = 18 \right.$$

avec $\lambda_S = -0.3$ et $\beta = 0.685$, tandis que le rapport d'anisotropie τ_{20}/τ_{22} demeure, dans la phase nématische, identique à ce qu'il est en phase isotrope ($\tau_{20}/\tau_{22} = 11$).

Sur la Figure 4b, sont représentées les variations du temps de corrélation τ_{20} , associé aux fluctuations du grand axe moléculaire de la sonde, en fonction de $1000/T$. Les résultats montrent que les mesures concernent des temps de corrélation $\lesssim 3 \cdot 10^{-9}$ s. ce qui justifie l'emploi, dans l'analyse de la réorientation moléculaire, d'une théorie des mouvements rapides.

FIGURE 3b B/C est représenté en fonction de \bar{P}_{2S} pour la sonde $I(d, d)$

○ : Points expérimentaux

$$\text{---} : U_S = \alpha \beta k T (\bar{P}_{2N} P_{2S} + \lambda_S \bar{P}_{4N} P_{4S}); \lambda_N = -0.3; \lambda_S = -0.3 \quad \left. \right\} \tau_{20}/\tau_{22} = 11$$

$$\text{---} : U_N = \alpha k T (\bar{P}_{2N} P_{2S} + \lambda_N \bar{P}_{4N} P_{4S}); \alpha_C = 4.63; \beta = 0.685 \quad \left. \right\} \tau_{20}/\tau_{22} = 11$$

$$\text{---} : U_S = \alpha \beta k T (\bar{P}_{2N} P_{2S} + \lambda_S \bar{P}_{4N} P_{4S}); \lambda_N = -0.3; \lambda_S = -0.3 \quad \left. \right\} \tau_{20}/\tau_{22} = 18$$

$$\text{---} : U_N = \alpha k T (\bar{P}_{2N} P_{2S} + \lambda_N \bar{P}_{4N} P_{4S}); \alpha_C = 4.63; \beta = 0.685 \quad \left. \right\} \tau_{20}/\tau_{22} = 18$$

..... : \bar{P}_{2S} et \bar{P}_{4S} sont donnés par la Ref. 22.

Sur les Figures 3a et 4a sont représentés les résultats correspondants concernant les sondes $I(p, p)$; ces résultats qualitativement identiques à ceux obtenus pour les sondes $I(d, d)$ présentent parfois par rapport à ceux-ci de légères différences quantitatives qui peuvent entre autre chose s'expliquer par l'existence, pour les sondes $I(p, p)$, d'un élargissement inhomogène important des raies de résonance.

3 Discussion

Dans la phase isotrope de l'E.B.B.A. le rapport déterminé aussi bien pour les sondes deutérées ($\tau_{20}/\tau_{22} = 11$) que les sondes protonnées ($\tau_{20}/\tau_{22} = 18$) montre que dans cette phase l'organisation locale du milieu est importante

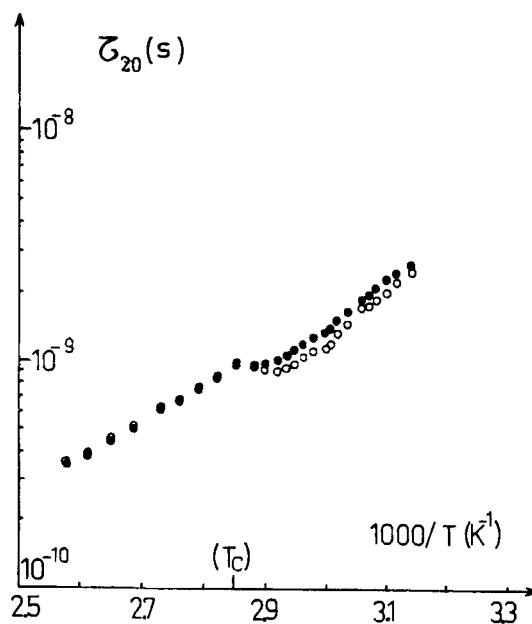


FIGURE 4a τ_{20} est représenté en fonction de $1000/T$ pour le radical $I(p, p)$.
 ● : Points expérimentaux. τ_{20} est calculé à partir de B .
 ○ : Points expérimentaux. τ_{20} est calculé à partir de C .

comparativement à des milieux tels que l'éthanol ou le D.M.S.O.¹⁴ Les différences de valeurs trouvées pour l'anisotropie de réorientation proviennent des incertitudes sur la mesure des paramètres des tenseurs hyperfin et Zeeman (Tableau I). En effet lorsque le rapport τ_{20}/τ_{22} est grand (≥ 8 ou 9) les valeurs des paramètres hyperfin et Zeeman influent fortement sur la valeur de ce rapport et une détermination précise des valeurs de ces paramètres (par exemple à l'aide de radicaux deutérés) est nécessaire. En particulier cette incertitude est assez grande pour la sonde $I(p, p)$ dont la largeur des raies en phase gelée est importante. Par exemple, pour la sonde deutérée, lorsque g_z varie de 2.0026 à 2.0028, τ_{20}/τ_{22} varie de 11 à 18. La remarque précédente associée, à la présence pour chaque raie principale, d'élargissements inhomogènes importants, et à l'emploi de théories de la relaxation non appropriées explique sans doute les résultats apparemment contradictoires, concernant l'anisotropie de réorientation, obtenus avec une même sonde ((3,2'-spiro-[*N*-oxyl3',3'diméthyl-oxyazolidine]) 5 α -cholestane) dissoute dans des milieux anisotropes, par divers auteurs.^{8-10, 21} Cependant, lorsque les spectres expérimentaux sont analysés en tenant compte de la structure hyperfine sous-jacente et en appliquant, lorsque les solvants sont

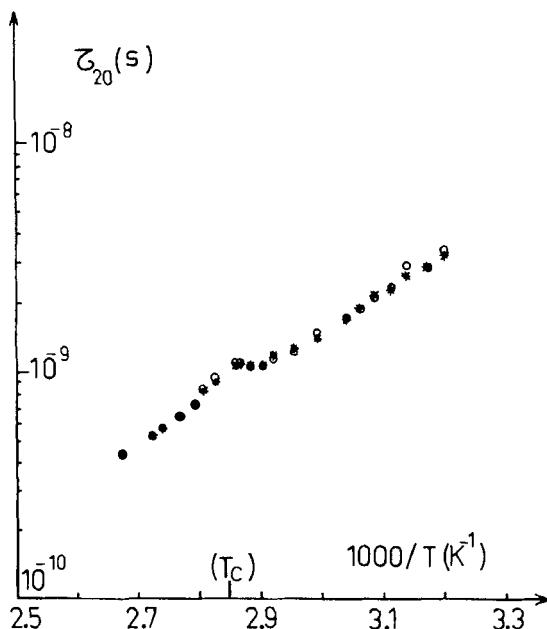


FIGURE 4b τ_{20} est représenté en fonction de $1000/T$ pour le radical $I(d, d)$.

* : Points expérimentaux. τ_{20} est calculé à partir de B .

○ : Points expérimentaux. τ_{20} est calculé à partir de C .

visqueux, la théorie des mouvements lents, des résultats cohérents sont déterminés pour les paramètres de l'anisotropie de réorientation du cholestane.^{10,21}

Sur la Figure 3b, où sont reportées les variations expérimentales de B/C en fonction de \bar{P}_{2S} pour les sondes $I(d, d)$, on constate que dans la phase nématique les résultats expérimentaux coïncident remarquablement bien avec les valeurs calculées, à partir des expressions théoriques de B et de C , si l'on prend dans cette phase le même rapport $\tau_{20}/\tau_{22} = 11$ que celui déterminé dans la phase isotrope. La valeur de B/C obtenue dans la phase nématique de l'E.B.B.A. pour les sondes de type $I(d, d)$ permet de confirmer la validité de la forme du potentiel d'orientation choisi d'après les mesures de paramètres d'ordre. En effet un potentiel où les forces répulsives sont dominantes²² conduisant à des valeurs expérimentales de \bar{P}_4 négatives, telles que celles observées d'après les spectres Raman par S. Jen *et al.*²³ dans la phase nématique de M.B.B.A., ne permettrait pas, à partir des valeurs obtenues pour \bar{P}_2 et \bar{P}_4 par ces auteurs, d'analyser nos résultats expérimentaux (Figure 3b). La faible sensibilité du rapport B/C aux variations de τ_{20}/τ_{22} , lorsque ce paramètre est grand, ne permet pas d'observer avec

précision les éventuelles variations de l'anisotropie de réorientation lorsque l'on passe de la phase nématique à la phase isotrope. Cependant si l'on admet que logiquement τ_{22} , correspondant à la rotation de la sonde par rapport à son grand axe, ne subit pas de variations importantes au point de clarification, une variation de l'anisotropie de réorientation se traduirait alors par une discontinuité notable des paramètres de largeur de raie B et C , ce qui n'est pas observé expérimentalement.

Cette transition de phase qui est caractérisée par l'orientation macroscopique des grands axes moléculaires de l'échantillon ne perturbe pratiquement pas la réorientation de la sonde, donc la structure à l'échelle microscopique de l'environnement du radical. Même dans leur phase isotrope, pour des températures pas trop éloignées de la transition, les cristaux liquides sont des milieux très organisés à l'échelle microscopique.

Pour les sondes I le calcul des temps caractéristiques de la réorientation du grand axe moléculaire montre (Figures 4a et 4b) qu'ils ne subissent pas, eux non plus, de discontinuités importantes à la transition nématique isotrope. Ces temps de corrélation ont été calculés en supposant que dans la phase nématique de l'E.B.B.A. les sondes radicalaires sont soumises à un potentiel d'orientation: $U_S = \overline{u_{2NS}}(\overline{P_{2N}P_{2S}} - 0.3\overline{P_{4N}P_{4S}})$. D'autre part pour les sondes $I(d, d)$ et $I(p, p)$ (Figures 4a et 4b), sauf au voisinage de la température de transition, ces temps de corrélation obéissent dans la phase nématique à la loi habituelle des liquides classiques:

$$\tau_{20} = (\tau_{20})_0 e^{-E/kT} \quad \text{avec } E = -9 \pm 1 \text{ kcal/mole.}$$

Cette valeur proche des valeurs de l'énergie d'activation des coefficients de viscosité²⁴⁻²⁶ montre que la réorientation moléculaire même dans cette phase est essentiellement commandée par les phénomènes de viscosité.

VI CONCLUSION

Dans les phases nématiques des cristaux liquides, où relativement peu d'études de la relaxation électronique existent, les sondes nitroxides de type I, en particulier $I(d, d)$ permettent une analyse approfondie des fluctuations moléculaires par rapport au directeur. En particulier nous avons mis en évidence l'absence de discontinuité importante de l'anisotropie de réorientation moléculaire des sondes dissoutes de part et d'autre du point de clarification du cristal liquide qui correspond pourtant à de nombreuses discontinuités de grandeurs physiques macroscopiques. D'autre part les résultats expérimentaux concernant la réorientation moléculaire des sondes ainsi que leur orientation dans la phase nématique de l'E.B.B.A. confirment la validité des potentiels orientationnels déterminés à partir de l'approximation du champ moléculaire.

Bibliographie

1. D. Kivelson, *Electron Spin Relaxation in Liquids* (Édité par L. T. Muus et P. W. Atkins), Plenum Press, New York, London (1972).
2. J. H. Freed et G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.*, **39**, 326 (1963).
3. G. R. Luckhurst, *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, Vol. 2 (Édité par G. W. Gray et P. A. Winsor), Ellis Horwood (1974).
4. C. F. Polnaszek et J. H. Freed, *J. Phys. Chem.*, **79**, 2283 (1975).
5. R. L. Humphries, P. G. James, et G. R. Luckhurst, *J. Chem. Soc. Trans. Faraday II*, **68**, 1031 (1972).
6. J. P. Germain, Thèse, Université de Clermont-Ferrand (1977).
7. G. R. Luckhurst, M. Ptak, et A. Sanson, *J. Chem. Soc. Trans. Faraday II*, **69**, 1752 (1973).
8. G. R. Luckhurst, M. Setaka, et C. Zannoni, *Mol. Phys.*, **28**, 49 (1974).
9. F. Pušnik et M. Schara, *Chem. Phys. Lett.*, **37**, 106 (1976).
10. M. A. Hemminga, *Chem. Phys.*, **6**, 87 (1974).
11. M. Schindler et J. Seelig, *J. Chem. Phys.*, **59**, 1841 (1973).
12. G. R. Luckhurst et R. N. Yeates, *J. Chem. Soc. Faraday II*, **72**, 996 (1976).
13. F. Barbarin, D. Cabaret, B. Chevarin, C. Fabre, et J. P. Germain, à paraître.
14. F. Barbarin, C. Fabre, et J. P. Germain, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **39**, 217 (1977).
15. P. G. De Gennes, *Phys. Lett.*, **30A**, 454 (1969).
16. B. Cabane et W. G. Clark, *Phys. Rev. Lett.*, **25**, 91 (1970).
17. P. Ferruti, D. Gill, M. A. Harpold, et M. P. Klein, *J. Chem. Phys.*, **50**, 10 4545 (1969).
18. W. Maier et A. Saupe, *Z. Naturforsch.*, **13a**, 564 (1958).
19. G. R. Luckhurst, C. Zannoni, P. L. Nordio, et U. Segre, *Mol. Phys.*, **30**, 1345, (1975).
20. F. Barbarin, C. Fabre, et J. P. Germain, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **39**, 199, (1977).
21. K. V. S. Rao, C. F. Polnaszek, et J. H. Freed, *J. Phys. Chem.*, **81**, 5, 449 (1977).
22. G. R. Luckhurst et R. N. Yeates, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **34**, 57 (1976).
23. S. Jen, N. A. Clark, P. S. Pershan, et E. B. Priestley, *Phys. Rev. Lett.*, **26**, 1552 (1971).
24. P. Martinoty et S. Candau, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **14**, 243 (1971).
25. F. Rondelez et A. Mircea-Roussel, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **28**, 173 (1974).
26. P. J. Flanders, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **29** (1974).