

## Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

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

## Resonance Paramagnetique Electronique: Ordre et Structure dans les Mesophases du C.B.O.O.A. et du B.O.B.O.A.

F. Barbarin<sup>a</sup>, E. Boulet<sup>a</sup>, J. P. Chausse<sup>a</sup>, C. Fabre<sup>a</sup> & J. P. Germain<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire d'Electronique et, Résonance Magnétique, E.R.A. 90 du C.N.R.S. 24 avenue des Landais, B.P. 45, 63170, AUBIERE, France  
Version of record first published: 20 Apr 2011.

To cite this article: F. Barbarin, E. Boulet, J. P. Chausse, C. Fabre & J. P. Germain (1981): Resonance Paramagnetique Electronique: Ordre et Structure dans les Mesophases du C.B.O.O.A. et du B.O.B.O.A., Molecular Crystals and Liquid Crystals, 69:3-4, 245-256

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268948108072705>

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: Ordre et Structure dans les Mesophases du C.B.O.O.A. et du B.O.B.O.A.

F. BARBARIN, E. BOULET, J. P. CHAUSSE, C. FABRE† et  
J. P. GERMAIN

*Laboratoire d'Electronique et Résonance Magnétique, E.R.A. 90 du C.N.R.S.  
24 avenue des Landais, B.P. 45, 63170 AUBIERE, France*

(Received April 17, 1980)

In order to study the local order parameter in C.B.O.O.A. and in B.O.B.O.A., E.S.R. measurements are performed using three nitroxide probes dissolved at low concentration and chosen as follows: two of them labeled on their rigid "core," give informations from structures and motions of the "core" of the mesophase molecules. Another one labeled in a lateral chain gives a knowledge of the aliphatic chain motions. In the smectic phases the aliphatic chain become more colinear with the molecule "core" than in the nematic one. In B.O.B.O.A. no change in the mean conformation of chains is observed when one goes through the  $S_A \rightarrow S_B$  transition.

An important increase of the order parameter as well of the chains as of the "core" is observed at this transition. In the  $S_B$  phase the order parameter of the molecular "core" is large ( $\langle D_{0,0}^2 \rangle = 0.9$ ).

La structure et la conformation moléculaire des mésophases nématique et smectique du C.B.O.O.A. et du B.O.B.O.A. (4.0.8.) ont été étudiées par R.P.E. Les radicaux nitroxydes, "images" des molécules mésogènes, utilisés comme sonde, portent le groupement N-O soit sur leur partie rigide, soit sur leur partie flexible. Nous avons mis en évidence les changements de l'ordre microscopique et de la conformation moyenne des chaînes latérales flexibles lorsque l'on passe de la phase nématique aux phases smectiques. Ce changement de conformation se traduit par un réalignement partiel de la chaîne par rapport au "cœur" moléculaire. Nous avons également analysé l'ordre moléculaire des "cœurs" des molécules de cristal liquide en particulier en phase smectique B où le degré d'ordre des parties rigides est très élevé.

---

† Adresse permanente: Groupe de Recherche n° 12 du C.N.R.S., 2 à 8 rue Henri Dunant, B. P. 28, 94320 THIAIS

## INTRODUCTION

Actuellement de nombreuses études sur les structures et conformations moléculaires dans les mésophases ordonnées sont réalisées par les techniques de Résonance Magnétique du Deutérium et de diffraction X ou neutronique.<sup>1-5</sup> En revanche, les techniques de Résonance Paramagnétique Electronique (R.P.E.) sont beaucoup moins utilisées, sans doute par suite du caractère extrinsèque lié à la méthode (dissolution d'impuretés paramagnétiques). Malgré cette restriction, cette méthode permet dans certains cas<sup>6-8</sup> d'obtenir des résultats complémentaires de ceux issus des autres techniques. L'application de la R.P.E. aux études structurales et conformationnelles nécessite l'utilisation de sondes dont la géométrie moléculaire soit bien appropriée. Ces sondes doivent s'insérer dans le milieu sans le perturber localement. Lorsque cette condition est réalisée et en marquant sélectivement les sondes sur des parties rigides ou flexibles comparables à celles des constituants des molécules de la mésophase étudiée, on peut simuler l'évolution des structures et des conformations moléculaires adoptées par le cristal liquide dans ses différentes phases.

Dans cet article, nous analysons les paramètres d'ordre, à l'échelle microscopique, de sondes radicalaires dissoutes à faible concentration dans le C.B.O.O.A.† et le B.O.B.O.A.‡ qui présentent des phases smectiques à structure pouvant être bicouche pour le premier<sup>9</sup> et monocouche pour le second.<sup>3</sup> Les sondes utilisées sont marquées sur une partie rigide pour les sondes I et II, sur une chaîne latérale pour la sonde III (Figure 1).

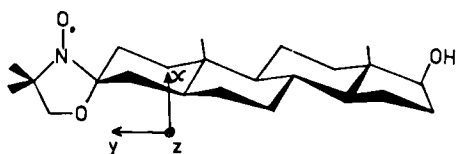
Les sondes I et II permettent de décrire les structures et les conformations du "cœur" rigide des molécules des cristaux liquides alors que les sondes III permettent de décrire celles des chaînes aliphatiques latérales. Ces dernières sont déterminantes pour l'existence et la nature des phases smectiques; ces chaînes assurent les éventuelles corrélations longitudinales inter-couches qui donnent naissance, dans les smectiques les plus ordonnées, à un ordre tridimensionnel.

## THEORIE

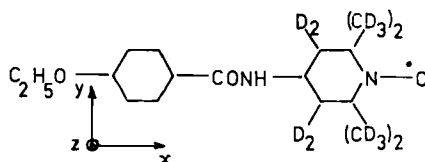
Dans cette partie nous développons uniquement le formalisme nécessaire à l'expression des paramètres d'ordre issus de la R.P.E. pour des sondes dissoutes dans des milieux anisotropes. Cette théorie est établie dans le cas de l'approximation des mouvements rapides qui est vérifiée pour la quasi totalité des résultats exposés ici. Cependant lorsque les mouvements sont plus lents nous avons apporté aux résultats expérimentaux les corrections de mouvements lents sur les valeurs mesurées pour les interactions magnétiques.<sup>10</sup> Ces

† *p*-cyano-benzylidène *p*-octyloxy aniline  $Cr \xrightarrow{72} S_A \xrightarrow{83,2} N \xrightarrow{106,2} I$ .

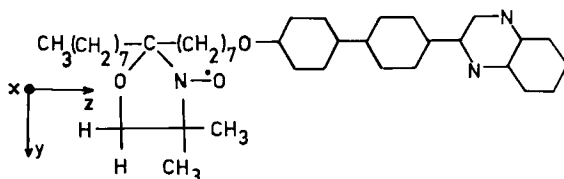
‡ Butyloxy benzylidène octyl aniline  $Cr \xrightarrow{32} S_B \xrightarrow{49,5} S_A \xrightarrow{63,7} N \xrightarrow{79} I$ .



SONDE I



SONDE II



SONDE III

FIGURE 1 Sondes utilisées et axes principaux de leurs interactions magnétiques: I) 3-spiro-[2'-N-oxyl-3',3'-diméthyl-oxazolidine]-5α androstane II) 2-2'-6-6'-tétraméthyle 4-(éthoxy) benzoylamino pipéridine 1-oxyl III) 2-[4-(8-oxazolidinyl-N-oxyl) hexadecyl oxybiphényl]-quinoxaline.

corrections sont obtenues à partir de la simulation des spectres expérimentaux. Dans le cas où les axes principaux des interaction magnétiques ne coïncident pas avec le système de la diffusion moléculaire supposé à symétrie cylindrique, le mouvement de la partie marquée de la sonde est décrit par un tenseur d'ordre dont les valeurs propres sont  $S_{\alpha\alpha}^{kk}$ . Les indices  $\alpha$  réfèrent aux axes de symétrie de la mésophase tandis que les indices  $k$  réfèrent aux axes principaux des interactions hyperfines et Zeeman (de même système d'axes).

L'hamiltonien de spin permettant de décrire le système peut s'écrire.<sup>10,11</sup>

$$\mathcal{H} = \sum_{\lambda, L, m, p} (-1)^m F_{\lambda}^{L, -m} \mathcal{D}_{p, m}^L(\Omega; t) \sum_q \mathcal{D}_{q, p}^L(\theta) A_{\lambda}^{L, q}$$

$F_{\lambda}^{L, -m}$  représente des éléments d'interactions magnétiques.

$A_{\lambda}^{L, q}$  sont les opérateurs de spin.

$\mathfrak{D}(\Omega; t)$  est la matrice de Wigner permettant de passer du repère principal des interactions magnétiques au système de symétrie de la mésophase.

$\mathfrak{D}(\theta)$  est la matrice de rotation permettant de passer du système lié aux symétries de la mésophase au système du Laboratoire.

La résolution de cet hamiltonien de spin donne, lorsque le champ appliqué est parallèle ou perpendiculaire au directeur:

$$A_{\parallel} = A_{iso} + \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} \sum_m (-1)^m A^{(2,-m)} \langle \mathfrak{D}_{m,0}^2 \rangle$$

$$A_{\perp} = A_{iso} - \left(\frac{1}{6}\right)^{1/2} \sum_m (-1)^m A^{(2,-m)} \langle \mathfrak{D}_{m,0}^2 \rangle$$

avec les expressions identiques pour  $g_{\parallel}$  et  $g_{\perp}$ .

Lorsque le directeur fait un angle  $\theta$  avec l'axe du champ appliqué:

$$g(\theta) = (g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta)^{1/2}$$

$$\text{et } a(\theta) = \frac{1}{g(\theta)} \cdot (g_{\parallel}^2 A_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 A_{\perp}^2 \sin^2 \theta)^{1/2}$$

Les éléments du tenseur d'ordre directement accessibles par R.P.E. sont  $S_{zz}^{xx}, S_{zz}^{yy}, S_{zz}^{zz}, (S_{aa}^{kk} = \frac{1}{2}[3 \cos^2(\alpha, k) - 1])$  qui s'expriment à partir des valeurs moyennes des matrices de Wigner  $\mathfrak{D}_{0,0}^2, \mathfrak{D}_{\pm 2,0}^2$ .

Lorsque le directeur est parallèle au champ appliqué:

$$A_{\parallel} = A_{iso} = \left\{ \frac{1}{3}(2A_z - A_x - A_y)S_{zz}^{zz} + (A_x - A_y)(S_{zz}^{xx} - S_{zz}^{yy}) \right\}$$

$$g_{\parallel} = g_{iso} = \left\{ \frac{1}{3}(2g_z - g_x - g_y)S_{zz}^{zz} + (g_x - g_y)(S_{zz}^{xx} - S_{zz}^{yy}) \right\}$$

$A_k$  et  $g_k$  représentent les éléments principaux des tenseurs hyperfins et Zeeman.

Cette méthode permet donc de déterminer les paramètres d'ordre par rapport au directeur des axes principaux liés au groupement nitroxyde.

Par exemple pour une réorientation anisotrope à symétrie cylindrique d'axe principal  $z$  confondu avec  $Z$ :

$$S_{zz}^{zz} > 0 \text{ et } S_{zz}^{xx} - S_{zz}^{yy} = 0$$

avec

$$S_{zz}^{zz} = -2S_{zz}^{xx} = -2S_{zz}^{yy}$$

## METHODES EXPERIMENTALES

Les radicaux nitroxydes I, II<sup>12</sup> et III<sup>13</sup> sont dissous à faible concentration ( $< 1/1000$ ) dans le C.B.O.O.A. et le B.O.B.O.A. Le C.B.O.O.A. provient des laboratoires "Eastman Kodak" et a été recristallisé avant utilisation. Le B.O.B.O.A. a été synthétisé par l'un d'entre nous (†) suivant les méthodes

décrites dans la littérature.<sup>14</sup> Les solutions sont soigneusement dégazées par pompage sous vide à 90 K. Les échantillons sont contenus dans des tubes cylindriques scellés sous vide, de 2 mm de diamètre intérieur. Les éléments des tenseurs d'interactions magnétiques des radicaux nitroxydes étudiés sont donnés dans le Tableau I. Les valeurs choisies pour les paramètres des interactions magnétiques sont commentées dans la légende. Notons que pour le Radical II (deutééré sur le cycle pipéridinique) la bonne résolution des spectres en phase gelée nous a permis de déterminer ces paramètres par comparaison avec les simulations en limite rigide.<sup>10</sup>

Les échantillons sont orientés en monodomaine smectique par refroidissement lent depuis la phase nématique en présence d'un fort champ magnétique ( $B_0 \approx 6K$  Gauss).

Les phases  $S_A$  et  $S_B$  ont leur alignement "bloqué," si bien que le directeur peut être "tilté" par rapport au champ magnétique sans réorientation ultérieure. La loi de variation angulaire observée (Figure 2) est caractéristique

TABLEAU I

Paramètres des interactions magnétiques hyperfines et Zeeman. Les valeurs des facteurs de décomposition spectroscopique ont été déterminées par comparaison avec celles d'un échantillon étalon: (H.M.P.T. hexaméthyl phosphotriamide). Précision sur  $g_{iso}$ :  $3.10^{-5}$ , sur  $g_x, g_y, g_z$ :  $2.10^{-4}$   
 a) Les valeurs des éléments des tenseurs  $\tilde{g}$  et  $\tilde{A}$  ont été déterminées à partir de la simulation en phase gelée (90 K) des spectres R.P.E. de ce radical. La bonne résolution du spectre permet de déterminer ces valeurs avec une précision satisfaisante.  $g_{iso}$  et  $A_{iso}$  sont déterminés en phase liquide. b) et c) A 90 K les spectres ne sont pas ou sont insuffisamment résolus pour déterminer avec précision les paramètres des tenseurs magnétiques. Seuls  $g_{iso}$  et  $A_{iso}$  ont été mesurés. Nous avons, pour  $A_x, A_y, A_z, g_x, g_y, g_z$  utilisé les valeurs trouvées dans la littérature<sup>15,16</sup> tout en ajustant ces valeurs pour les rendre compatibles avec celles de  $A_{iso}$  et  $g_{iso}$  mesurées dans les cristaux liquides utilisés.

Cristal liquide	Sonde		I	II	III
			(b)	(a)	(c)
C.B.O.O.A.	$A_x$ (Gauss) = 6,3			7,2	5,5
	$A_y$ = 5,9			7,2	5,5
	$A_z$ = 32			32,5	32,6
	$A_{iso}$ = 14,75			14,64	14,53
	$g_x$ = 2,0089			2,0097	2,00915
	$g_y$ = 2,0059			2,0062	2,0057
	$g_z$ = 2,0023			2,0021	2,00225
	$g_{iso}$ = 2,0057			2,0060	2,0057
	$A_x$ = 6,3			7,2	5,4
	$A_y$ = 5,8			7,2	5,4
B.O.B.O.A.	$A_z$ = 31,7			32,3	32,5
	$A_{iso}$ = 14,60			14,54	14,43
	$g_x$ = 2,0089			2,00975	2,0094
	$g_y$ = 2,0059			2,00625	2,0055
	$g_z$ = 2,0023			2,00215	2,0022
	$g_{iso}$ = 2,0057			2,00605	2,0057

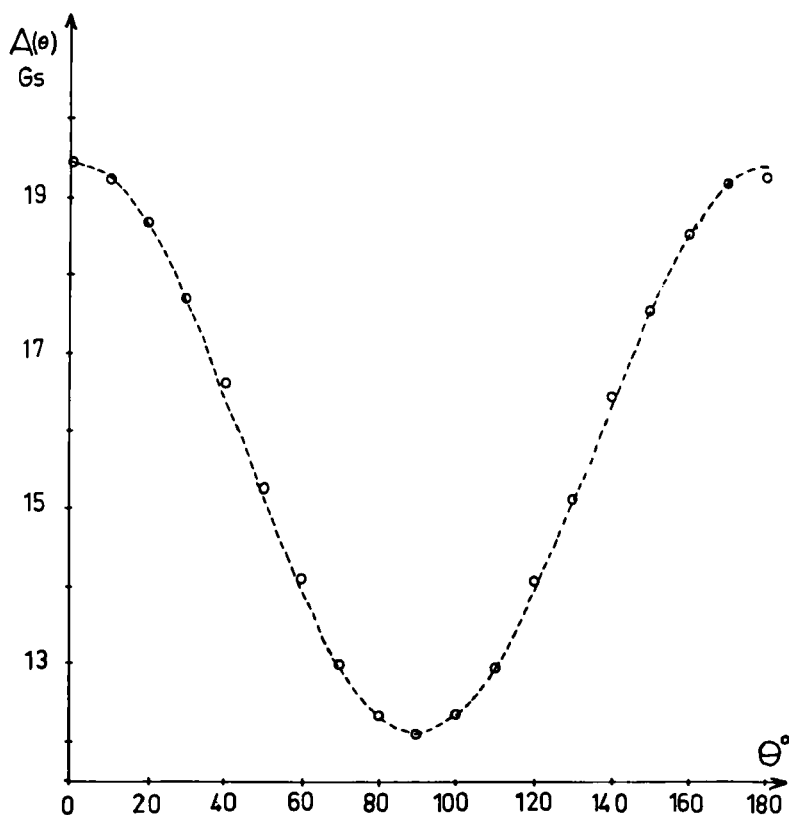


FIGURE 2 Variation de l'interaction hyperfine en fonction de l'angle de "tilt" entre le directeur et le champ appliqué, pour la sonde III dissoute dans le C.B.O.O.A. à 77°C (phase  $S_A$ ). 0: points expérimentaux -----: courbe théorique

d'une orientation monodomaine. Cette technique permet donc d'étudier un cristal liquide dont le directeur est "tilté" par rapport au champ magnétique.

## RESULTATS EXPERIMENTAUX—DISCUSSION

### Structures et mouvements des chaînes aliphatiques

L'évolution des paramètres d'ordre en fonction de la température pour les sondes III dissoutes dans le C.B.O.O.A. et le B.O.B.O.A. montre (Figure 3) que l'axe  $z$  du groupement nitroxyde s'oriente le mieux suivant le directeur, aussi bien en phase nématique ( $N$ ) qu'en phase smectique ( $S_A$ ). Dans toute la phase  $N$  du C.B.O.O.A. ou du B.O.B.O.A., la valeur de  $S_{zz} \neq 0$  prouve que l'axe  $y$  fait avec le directeur, un angle moyen proche de l'angle magique. A la transition  $N \rightarrow S_A$  dans les deux cristaux liquides considérés, on observe une

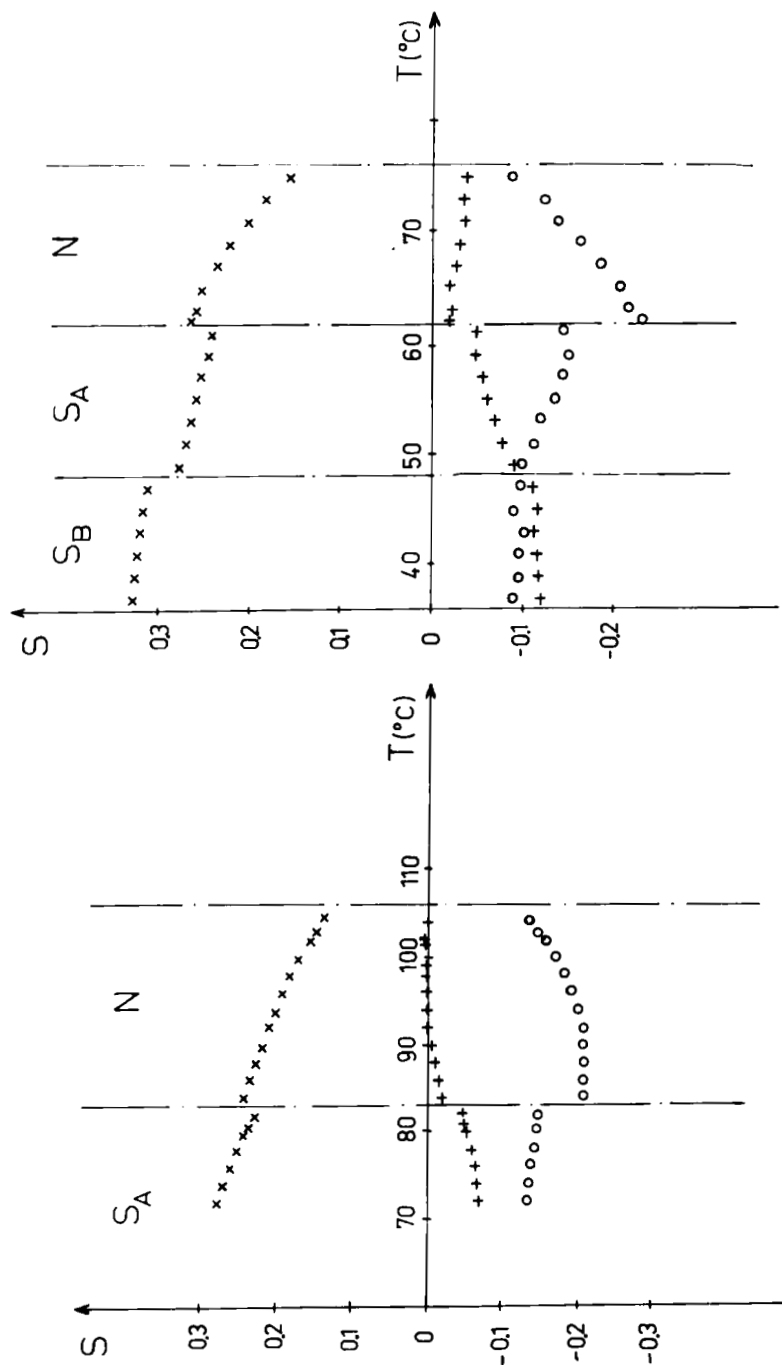


FIGURE 3 a) Paramètres d'ordre de la sonde III dissoute dans le C.B.O.O.A. x:  $S_{zz}^{\text{II}}$ ; +:  $S_{zz}^{\text{II}}$ ; 0:  $S_{zz}^{\text{II}}$  -  $S_{zz}^{\text{II}}$  b) Paramètres d'ordre de la sonde III dissoute dans le B.O.B.O.A. x:  $S_{zz}^{\text{II}}$ ; +:  $S_{zz}^{\text{II}}$ ; 0:  $S_{zz}^{\text{II}}$  -  $S_{zz}^{\text{II}}$

décroissance de l'ordre qui s'interprète en supposant qu'en phase  $S_A$  l'environnement du radical, par suite de la localisation de ce dernier, est un environnement de chaînes fluides moins orientées que les coeurs. En revanche, en phase  $N$  cet environnement est à la fois un environnement de chaînes fluides et de "cœurs" rigides par suite de la diffusion translationnelle rapide existant dans ces phases. La sonde de type III donne elle même naissance à des mésophases smectiques;<sup>13</sup> son "cœur" moléculaire est localisé près des "cœurs" du solvant. En phase smectique le radical nitroxyde se trouve éloigné des "cœurs" et placé près de l'extrémité des chaînes du cristal liquide.

A la transition  $S_A \rightarrow S_B$  du B.O.B.O.A. l'environnement du radical restant bien entendu un environnement de chaînes fluides, l'augmentation des paramètres d'ordre  $S_{zz}^{xx}$ ,  $|S_{zz}^{yy}|$  et  $|S_{zz}^{xx}|$  provient de la meilleure orientation des chaînes fluides (moins grande amplitude des fluctuations des chaînes) en phase  $S_B$  que  $S_A$ .

D'autre part la quantité  $|S_{zz}^{xx} - S_{zz}^{yy}|$  décroît pour les deux cristaux liquides lorsque l'on passe de la phase  $N$  à la phase  $S_A$ . Sachant que dans les thermotropes (B.O.B.O.A. par exemple) les chaînes adoptent des conformations moyennes peu éloignées d'une conformation droite<sup>3,17</sup> cohérente avec l'occupation d'une surface libre; latérale minimale,<sup>18</sup> l'axe  $z$  associé au radical III représentera donc la direction de l'axe long de la chaîne de la sonde.

$|S_{zz}^{xx} - S_{zz}^{yy}|$  décroît à la transition  $N \rightarrow S_A$ : ce résultat montre que dans cette dernière phase, la position moyenne de la chaîne devient plus colinéaire avec le "cœur" rigide de la sonde.

Cet effet provient du potentiel orientationnel de l'environnement du radical et traduit l'existence de molécules en conformation plus linéaire dans les phases  $S_A$  des composés mésogènes.

Dans les phases  $S_B$  la conformation moyenne des chaînes demeure pratiquement identique à ce qu'elle était pour les plus basses températures de la phase  $S_A$ . Ces résultats traduisent sans doute le caractère plus dense de ces phases mieux ordonnées que les phases nématiques.

Pour cette sonde nous avons seulement défini l'ordre des axes principaux des interactions magnétiques. En effet ce radical n'est pas rigide, il n'est donc pas possible de définir précisément ses axes moléculaires. Toutefois en raison de la symétrie des mouvements intramoléculaires le "pseudo-axe" principal de diffusion peut être approximativement placé suivant l'axe long de la partie rigide du radical.

### Structure et mouvements des "cœurs" moléculaires

Dans le cas de la sonde rigide I les résultats expérimentaux (Figure 4) montrent que l'axe  $y$  des interactions magnétiques s'aligne suivant le directeur dans les diverses mésophases du C.B.O.O.A. et du B.O.B.O.A. . Pour cette sonde  $S_{zz}^{xx} - S_{zz}^{yy} \neq 0$ : la réorientation moléculaire est donc à symétrie cylindrique

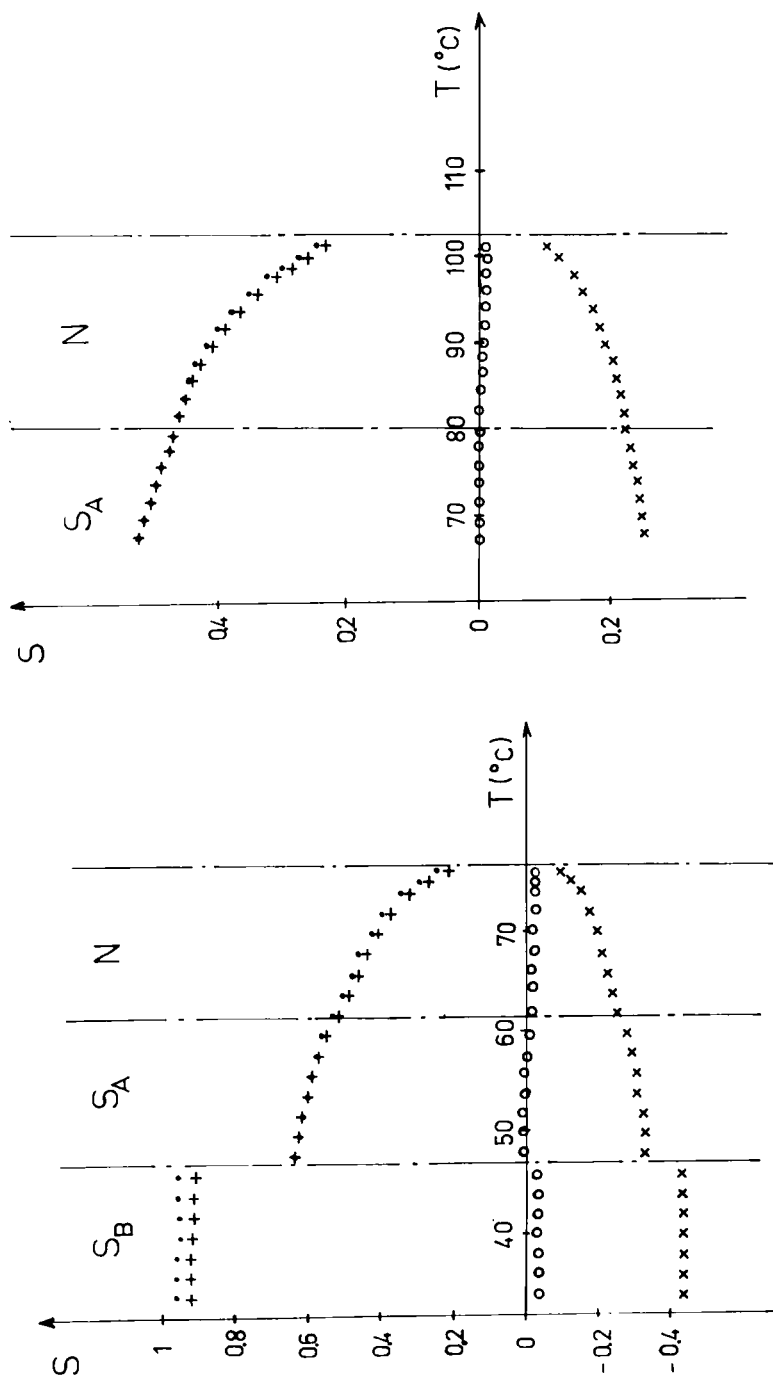


FIGURE 4 a) Paramètres d'ordre de la sonde I dissoute dans le C.B.O.O.A. + :  $S_{zz}^{yy}$ ;  $x$  :  $S_{zz}^{zz}$ ; 0 :  $S_{zz}^{zz} - S_{zz}^{zz}$ ;  $\bullet$  :  $S_m$ ;  $m$  :  $S_{zz}^{zz} - S_{zz}^{zz}$ ; b) Paramètres d'ordre de la sonde I dissoute dans le B.O.B.O.A. + :  $S_{zz}^{yy}$ ;  $x$  :  $S_{zz}^{zz}$ ; 0 :  $S_{zz}^{zz} - S_{zz}^{zz}$ ;  $\bullet$  :  $S_m$ .

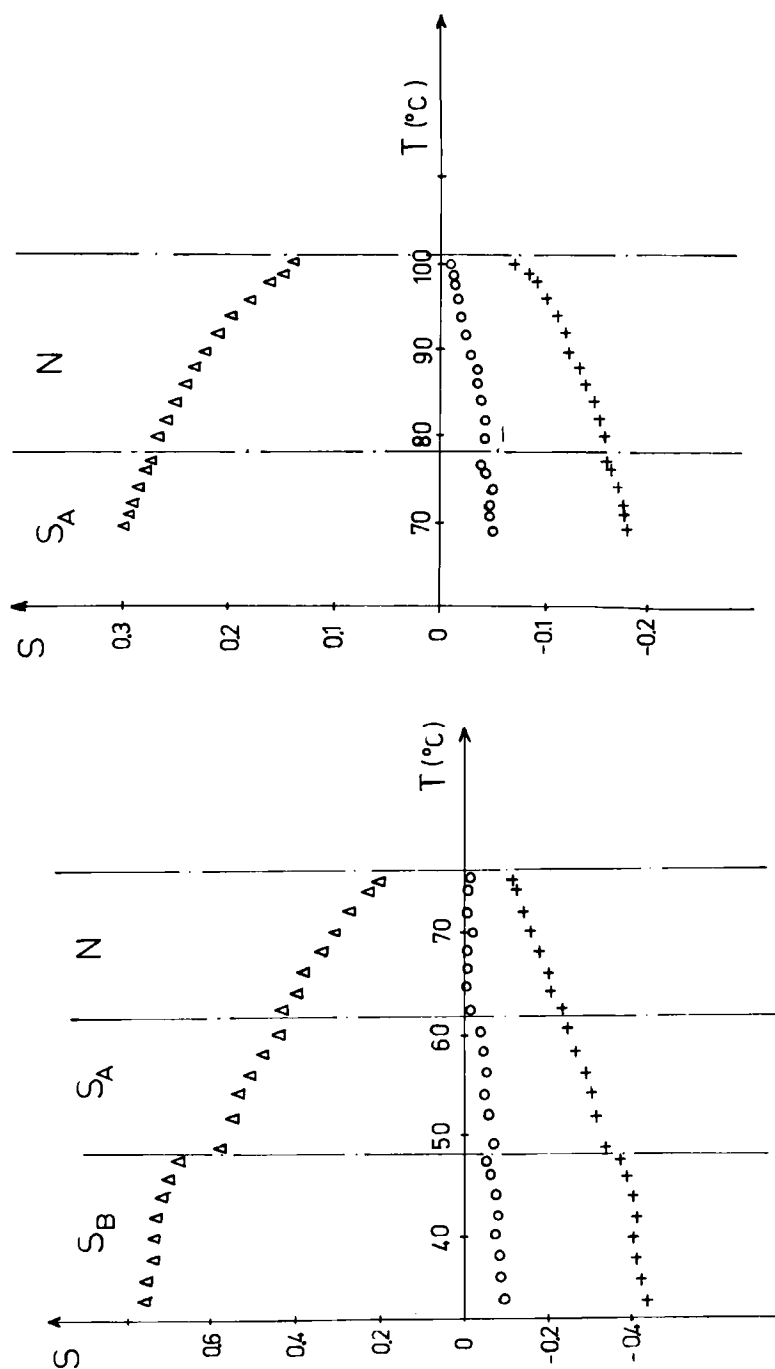


FIGURE 5 a) Paramètres d'ordre II dissoute dans le C.B.O.O.A.  $\Delta$ :  $S_{xz}^{xx}$ ; + :  $S_{xz}^{yy}$ ; 0 :  $S_{zz}^{xx} - S_{zz}^{yy}$  b) Paramètres d'ordre II dissoute dans le B.O.B.O.A.  $\Delta$ :  $S_{xz}^{xx}$ ; + :  $S_{xz}^{yy}$ ; 0 :  $S_{zz}^{xx} - S_{zz}^{yy}$ .

autour de l'axe  $y$  qui est pratiquement confondu avec l'axe moléculaire  $m$ . Le paramètre d'ordre associé à ce grand axe moléculaire croît lorsque la température décroît en phases  $N$  et  $S_A$ . Si à la transition  $N \rightarrow S_A$  on n'observe pas de discontinuités du paramètre d'ordre en revanche on observe une légère augmentation de la pente de la courbe. Ceci s'interprète en supposant que cette sonde rigide reste localisée au voisinage des parties rigides des molécules mésogènes pour lesquelles les interactions latérales sont plus importantes dans les structures stratifiées plus condensées de la phase  $S_A$  que dans la phase  $N$ . A la transition  $S_A \rightarrow S_B$  le paramètre d'ordre  $S_{zz}^{yy}$  croît brutalement ce qui traduit la très bonne orientation des "cœurs" moléculaires en phase  $S_B$ .

Pour les sondes II marquées sur une partie relativement rigide, c'est l'axe  $x$  qui s'oriente suivant le directeur. Contrairement aux sondes I, la réorientation n'est pas à symétrie cylindrique par rapport à l'un des axes principaux des interactions magnétiques. Cependant la recherche d'un système d'axes où le tenseur d'ordre soit à symétrie cylindrique (en accord avec la forme moléculaire) montre que pour la sonde II l'axe  $x$  des interactions magnétiques fait un angle compris entre  $15^\circ$  et  $20^\circ$  avec l'axe principal de la diffusion moléculaire. Cette sonde comme la précédente se localise en phase smectique près des parties rigides des molécules mésogènes. Les résultats obtenus (Figure 5) confirment pour les diverses phases étudiées ceux déduits de l'étude faite à l'aide de la sonde I.

**Remarque** L'analyse des spectres expérimentaux montre qu'en plus des sondes orientées avec leur grand axe sensiblement parallèle au directeur, une faible proportion des sondes semble, dans les phases smectiques, exclues des couches et se disposent entre ces couches. Cet effet qui avait déjà été décrit par M. PTAK et Col.<sup>19</sup> a aussi été observé en très faible proportion dans nos expériences près de la transition  $N \rightarrow S_A$ . Ceci conforte la possibilité d'existence dans cette phase de groupes cybotactiques à structure smectique.

### Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier Monsieur le Professeur J. BILLARD pour les nombreuses et fructueuses discussions que nous avons eues avec lui et pour nous avoir fourni la sonde III.

Nous remercions également Monsieur le Professeur PTAK qui nous a aimablement procuré le radical nitroxyde I.

### Bibliographie

1. J. Charvolin and B. Deloche, *J. de Phys.*, **37**, C3-69 (1976).
2. P. J. Bos and J. W. Doane, *Phys. Rev. Lett.*, **40**, 1030 (1978).
3. J. Doucet, Thèse, Orsay (1978).
4. D. Guillon, P. Seurin, and A. Skoulios, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **51**, 149 (1979).
5. A. J. Leadbetter, J. C. Frost, J. P. Gaughan, G. W. Gray, and A. Mosley, *J. de Phys.*, **40**, 375 (1979).

6. K. V. S. Rao, J. S. Hwang, and J. H. Freed, *Phys. Rev. Lett.*, **9**, 515 (1976).
7. G. R. Luckhurst, M. Setaka, and C. Zannoni, *Mol. Phys.*, **28**, 49 (1974).
8. F. Barbarin and J. P. Germain, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, **49**, 199 (1979).
9. A. J. Leadbetter, J. L. A. Durrant, M. Rugman, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, **34**, 231 (1977).
10. Voir par exemple, J. H. Freed *Theory of slow tumbling ESR spectra for nitroxides* dans Spin Labeling, J. Berliner, Academic Press, New York (1976).
11. P. L. Nordio *General Magnetic Resonance Theory* dans Spin Labeling, J. Berliner Academic Press, New York (1976).
12. F. Barbarin, D. Cabaret, B. Chevarin, C. Fabre, and J. P. Germain, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **46**, 181 (1978).
13. M. Dvolaitzky, J. Billard, and F. Poldy, *Tetrahedron*, **32**, 1835 (1976).
14. G. W. Smith, Z. G. Gardlung, and R. J. Curtis *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **19**, 327 (1973).
15. S. G. Carr, S. K. Khoo, G. R. Luckhurst, and C. Zannoni, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **7** (1976).
16. P. Jost, L. J. Libertini, V. C. Hebert, O. H. Griffith, *J. Mol. Biol.*, **59**, 77 (1971).
17. B. Deloche, Thèse, Orsay (1978).
18. D. Guillon and A. Skoulios, *J. de Phys.*, **38**, 79 (1977).
19. D. Sy, M. Ptak, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **39**, 53 (1977).