

This article was downloaded by:

On: 26 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

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



Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713926090>

Etude comparée de la force inertielle et de la force magnétique dans une phase lyotrope de $\Delta_x < 0$ en rotation rapide dans un champ magnétique

J. P. Bayle^a; A. Biondi^a; A. Guillois^a; J. Courtieu^a

^a Laboratoire de Chimie Structural Organique, Btiment 410, Université de Paris-Sud, Orsay Cedex, France

To cite this Article Bayle, J. P. , Biondi, A. , Guillois, A. and Courtieu, J.(1987) 'Etude comparée de la force inertielle et de la force magnétique dans une phase lyotrope de $\Delta_x < 0$ en rotation rapide dans un champ magnétique', *Liquid Crystals*, 2: 5, 665 – 676

To link to this Article: DOI: 10.1080/02678298708086325

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/02678298708086325>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or 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.

Etude comparée de la force inertielle et de la force magnétique dans une phase lyotrope de $\Delta\chi < 0$ en rotation rapide dans un champ magnétique

par J. P. BAYLE, A. BLOSSI, A. GUILLOIS et J. COURTIEU

Laboratoire de Chimie Structurale Organique, Bâtiment 410,
Université de Paris-Sud, 91405 Orsay Cedex, France

(Received 19 February 1987; accepted 15 April 1987)

L'effet de la rotation rapide dans le champ magnétique d'une mésophase lyotrope est étudié pour des angles entre l'axe de rotation et le champ magnétique compris entre 25° et 90° . Le comportement à basse vitesse est analogue au comportement des nématiques thermotropes de $\Delta\chi < 0$. Pour des vitesses élevées, la force d'inertie rotationnelle prend le pas sur la force magnétique et oriente le directeur perpendiculairement à l'axe de rotation. Pour des vitesses intermédiaires, il existe un angle où l'on a équilibre entre les deux forces. Cet équilibre conduit à une distribution du directeur autour de deux directions privilégiées, l'une parallèle à l'axe de rotation, l'autre perpendiculaire. Nous avons étudié cet équilibre en fonction de la vitesse de rotation. A l'angle magique, le directeur de la phase est distribué isotropiquement sur tout l'échantillon. Sitôt que l'on s'écarte de l'angle magique, le directeur se distribue autour d'une direction privilégiée. L'étude des bandes de rotation permet alors de revenir à la largeur de la fonction de distribution du directeur.

Balance between the inertial and the magnetic torques in a lyotropic phase spinning in a magnetic field

The behaviour of a lyotropic mesophase spinning rapidly in a magnetic field is highly dependent on the rotation speed. For low rotation speeds, the director behaves like that in a thermotropic nematic liquid crystal of negative $\Delta\chi$. When the rotation speed is high (typically above 300 Hz) the inertial torque is stronger than the magnetic one in such a way that the director is always distributed in a plane perpendicular to the rotation axis. For intermediate rotation speeds, we have studied the equilibrium between the inertial and the magnetic torque with respect to the spinning frequency. At the magic angle, the director distribution is shown to be isotropic. A study of the spinning side bands allows us to determine the distribution function for the director.

1. Introduction

Nous avons montré récemment [1, 2] que lorsque l'on fait tourner un cristal liquide nématique de $\Delta\chi > 0$, autour d'un axe incliné d'un angle β (pour la définition des angles voir la figure 1) par rapport au champ magnétique le directeur s'aligne sur l'axe de rotation si $0 < \beta < \theta_m$ et se distribue dans un plan perpendiculaire lorsque $\theta_m < \beta < \pi/2$, pourvu que la vitesse de rotation soit très supérieure à la vitesse critique définie par Emsley *et al.* [3]. Si le cristal liquide est de $\Delta\chi < 0$ les résultats sont inversés, le directeur s'oriente sur l'axe de rotation pour $\theta_m < \beta < \pi/2$ et se distribue dans un plan perpendiculaire à \mathbf{R} pour $0 < \beta < \theta_m$. On a pu interpréter ces résultats

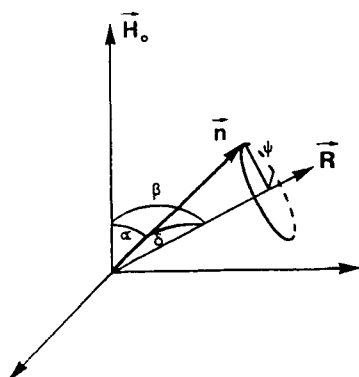


Figure 1. Repère utilisé dans le texte. La position du directeur \mathbf{n} entraîné dans la rotation est définie dans le repère lié au laboratoire par les angles α , δ . L'axe de rotation quand à lui fait un angle β avec le champ magnétique.

en prenant en compte le couple magnétique auquel le directeur est soumis et qui tend à aligner celui-ci parallèlement ($\Delta\chi > 0$) ou perpendiculairement ($\Delta\chi < 0$) au champ magnétique et le couple de viscosité au sens de Leslie [4] qui tend à entraîner le directeur dans la rotation autour de \mathbf{R} .

Dans le cas où le $\Delta\chi$ du milieu devient faible, par exemple pour des mélanges de nématiques de $\Delta\chi$ opposés, nous avons montré [5] que la force d'inertie rotationnelle prend le pas sur la force magnétique qui tend vers zéro avec $\Delta\chi$. Ce basculement de l'axe du directeur sous l'effet de la force d'inertie rotationnelle intervient dans des milieux orientés autres que les mélanges de $\Delta\chi$ faible [6, 9]. Nous avons étudié le basculement de cet axe pour des rotations perpendiculaires au champ magnétique dans la phase lyotrope identique à celle utilisée dans ce travail, exception faite de la fluidité du milieu induite par l'adjonction d'alanine [6]. Nous avons pu mettre en évidence l'orientation parallèle à l'axe de rotation pour des vitesses lentes, perpendiculaire pour des vitesses rapides et la coexistence de ces deux orientations pour des vitesses intermédiaires.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'évolution de l'orientation du directeur pour des angles entre l'axe de rotation et le champ magnétique compris entre 25° et 90° en étudiant le signal R.M.N. du ^{19}F des molécules dissoutes dans la phase. Nous avons pu ainsi vérifier que le comportement de cette phase en rotation lente est identique à celle d'un nématique thermotrope de $\Delta\chi$ négatif. Pour des vitesses de rotation intermédiaires, nous avons pu comparer la force magnétique et la force d'inertie rotationnelle. En rotation rapide, le comportement de la phase lyotrope est identique à celui des mélanges de cristaux liquides nématiques de $\Delta\chi$ faible, si ce n'est que la vitesse de basculement de l'axe du directeur intervient à des vitesses plus importantes. Nous avons ensuite analysé la distribution du directeur à l'angle magique, ainsi que pour des angles proches de l'angle magique.

2. Détails expérimentaux

Le décyle sulfate de sodium (SDS) (Merck) a été utilisé comme détergent. Il a été purifié par plusieurs recristallisations dans l'éthanol absolu et ensuite séché dans un dessiccateur sous vide pendant plusieurs jours. L'eau lourde D_2O (99,95 pour cent CEA-ORIS Isotopes Stables SACLAY) a été utilisée sans traitement ultérieur et le

décanol-1 (Prolabo) a été deutérié sur le OH par échange avec de l'eau lourde. Les échantillons ont été préparés de manière classique [5] à partir de systèmes quaternaires dont les pourcentages en masse des produits sont donnés ci-dessous:

SDS: 40 pour cent; D₂O 50 pour cent; Décanol-1 5 pour cent; Na₂SO₄ 5 pour cent.

Pour diminuer la viscosité de cette phase, nous avons rajouté 6 pour cent en masse de *d*-1 alanine. L'orientation de la phase en rotation lente à 90° dans le champ magnétique passe de 2 heures à 1/2 heure.

Afin de ne pas être gênés par les protons résiduels du mélange, nous avons utilisé la R.M.N. du fluor en dissolvant dans les phases obtenues ci-dessus 2 pour cent en masse de tétrachloro-1,2,2,2 difluoro-1,1 éthane (Janssen). Les spectres ¹⁹F ont été enregistrés sur un WP 60 Bruker modifié pour l'observation de ce noyau et la rotation rapide des échantillons. La sonde angle magique, décrite précédemment [7], permet la rotation des échantillons liquides entre 50 Hz et 2 kHz entre les angles 25° et 90° du fait de la colinéarité de la bobine et de l'axe de rotation de l'échantillon. Les échantillons sont contenus dans un tube de R.M.N. de 5 mm de diamètre et de 15 mm de longueur, inséré dans un rotor cylindrique de 10 mm de diamètre. L'homogénéité est réglée in situ à chaque angle sur le signal de précession libre du composé dissous. Si ce signal n'est pas suffisant (en effet on est limité à des concentrations de composé fluoré de l'ordre de 3 pour cent) on utilise dans les mêmes conditions un tube contenant du CF₃-CCl₃. Le positionnement du système de rotation est assuré par un goniomètre, la reproductibilité de ce positionnement est alors de l'ordre de 0,1°. La température de l'échantillon est contrôlée à ± 0,5°C et la vitesse de rotation, mesurée à l'aide d'une fibre optique, est stable à toute vitesse à ± 2 Hz.

L'échantillon dans son tube de R.M.N. est préalablement dégazé par centrifugation, puis bouché sans bulle. Toute bulle dans le tube induit des mouvements convectifs dans le fluide, mouvements qui perturbent fortement l'orientation de la phase.

Si l'échantillon n'est pas préalablement orienté, la reproductibilité des spectres est mauvaise. La procédure utilisée est la suivante:

- orientation de l'échantillon statique (typiquement 2 h),
- orientation à 90° en rotation lente (2 h, $\nu_r = 100$ Hz),
- orientation à l'angle magique (1 h),
- manipulation à divers angles.

A chaque angle de mesure, on observe une cinétique pour le phénomène d'orientation. Les spectres étudiés sont ceux obtenus lorsque l'on obtient deux spectres consécutifs équivalents.

La figure 2 regroupe les principaux cas possibles pour l'orientation du directeur de la mésophase.

3. Resultats

3.1. Vitesse de rotation lente

La mésophase étudiée à la température de mesure est de type $\Delta\chi < 0$, ce qui implique que pour $0 < \beta < 54,7^\circ$ le directeur doit être perpendiculaire à l'axe de rotation tandis que pour $54,7^\circ < \beta < 90^\circ$ le directeur doit être parallèle à l'axe de rotation et la valeur du couplage dipolaire du système A₂ est donnée par

$$0 \leq \beta < \theta_m, \quad D_{FF}^\beta = -D_{FF}^0 (3 \cos^2 \beta - 1)/4,$$

$$\theta_m < \beta \leq \pi/2, \quad D_{FF}^\beta = D_{FF}^0 (3 \cos^2 \beta - 1)/2.$$

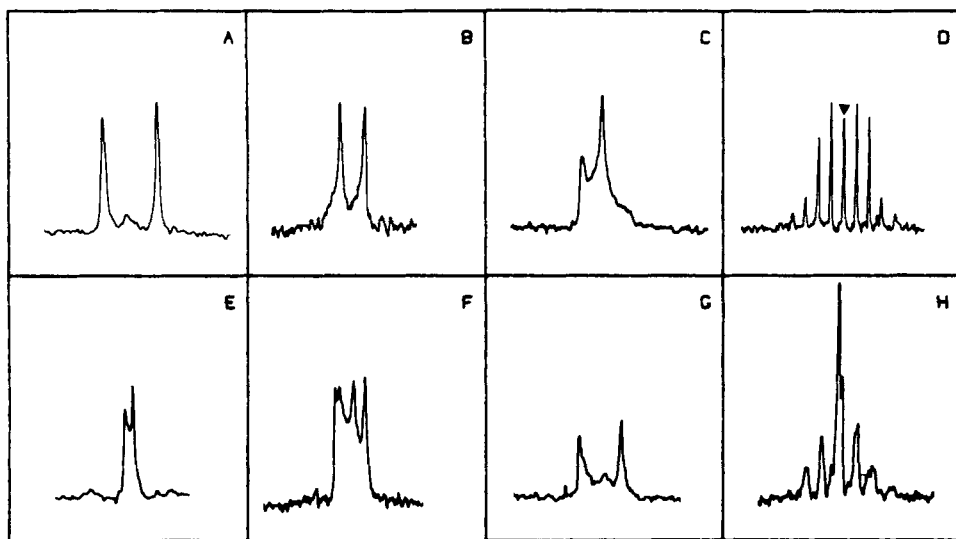


Figure 2. Spectres ^{19}F de $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CCl}_3$ dissout dans la mésophase lyotrope de $\Delta\chi < 0$. (a) $v_2 = 80 \text{ Hz}$, $\beta = 90^\circ$. Le directeur est orienté parallèlement à l'axe de rotation. On observe le même couplage dipolaire que sur l'échantillon statique, soit $D = 256 \text{ Hz}$. (b) $v_2 = 1280 \text{ Hz}$, $\beta = 90^\circ$. L'échantillon a été préalablement orienté à faible vitesse. Le directeur est orienté perpendiculairement à l'axe de rotation, on retrouve un couplage dipolaire moitié de celui obtenu en (a). (c) $v_2 = 1280 \text{ Hz}$, $\beta = 90^\circ$. L'échantillon n'a pas été préalablement orienté. On retrouve la figure d'anisotropie statique que l'on observerait pour un échantillon distribué de manière isotrope. Cette figure d'anisotropie est multipliée par le facteur de réduction R . (d) $v_2 = 61 \text{ Hz}$, $\beta = 54,7^\circ$. Le directeur est distribué isotropiquement sur tout l'échantillon. On remarque que les bandes de modulation sont pour certaines plus intenses que la raie centrale (\blacktriangledown). (e) $v_2 = 224 \text{ Hz}$, $\beta = 60,7^\circ$. Le directeur est orienté perpendiculairement à l'axe de rotation. (f) Même vitesse, $\beta = 66,7^\circ$. Les deux orientations parallèle et perpendiculaire à l'axe de rotation coexistent d'où la figure de forme à 4 pics. (g) Même vitesse, $\beta = 82,7^\circ$. Le directeur est orienté parallèlement à l'axe de rotation. (h) $v_2 = 91 \text{ Hz}$, $\beta = 50,7^\circ$. Le directeur est distribué autour d'une direction perpendiculaire à l'axe de rotation. Les bandes de modulation en $2v_r$ sont d'intensité égale.

Les valeurs expérimentales de D_{FF}^β ne doivent pas changer de signe. Les valeurs extrêmes de D_{FF}^β doivent être $-1/2D_{\text{FF}}^0$. La figure 3 (a) montre que le comportement du directeur est celui attendu. Les bandes de modulation en $2v_r$ caractéristiques d'un directeur en réorientation perpendiculairement à \mathbf{R} ne sont pas aussi fines que dans le cas des thermotropes de $\Delta\chi < 0$. De plus existent dans le spectre des bandes de modulation en v_r . Ceci indique clairement que le directeur est distribué par rapport à sa position théorique. Nous reviendrons par la suite sur le calcul de cette distribution.

3.2. Vitesse de rotation rapide

Dans le cas d'une rotation rapide, quelque soit l'angle β compris entre 0° et 90° on doit avoir

$$D_{\text{FF}}^\beta = -D_{\text{FF}}^0 (3 \cos^2 \beta - 1)/4.$$

Ce qui permet d'affirmer que pour tout angle β le directeur est distribué dans le plan perpendiculaire à l'axe de rotation. La figure 3 (b) illustre ce comportement. La force d'inertie rotationnelle est toujours supérieure à la force magnétique et oriente le

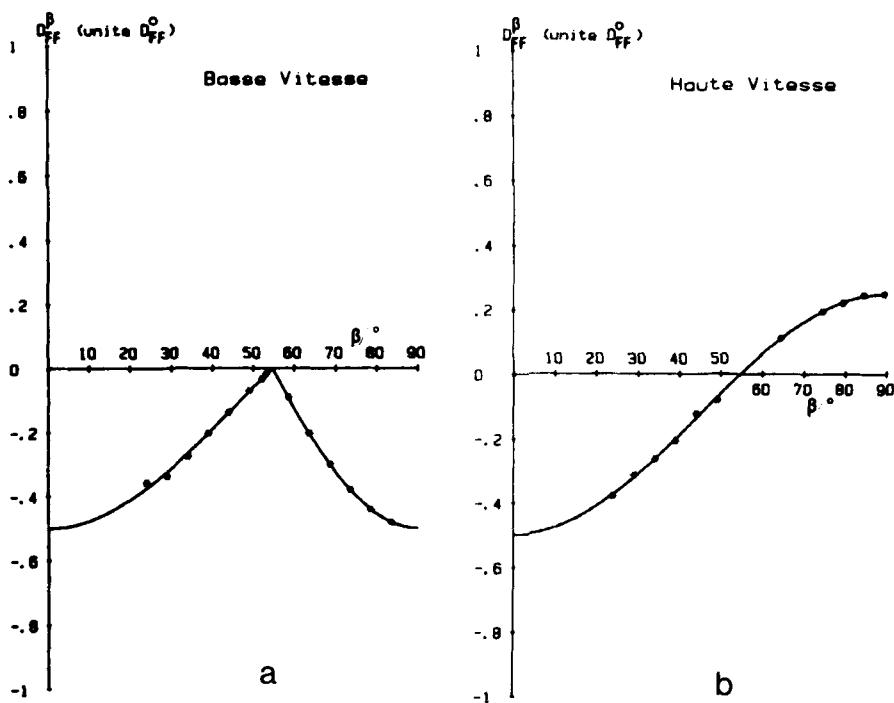


Figure 3. Couplage dipolaire F-F de $\text{CF}_2\text{Cl-CCl}_3$ dissout dans la mesophase en fonction de l'angle β entre l'axe de rotation et le champ magnétique. (a) Vitesse lente 101 Hz. (b) Vitesse rapide 1500 Hz. L'accord est excellent entre points expérimentaux (*) et courbe théorique (trait plein). (a) On constate que ce couplage dipolaire garde un signe constant quelque soit l'angle β . Le directeur est donc orienté perpendiculairement à l'axe de rotation avant l'angle magique, parallèlement ensuite. (b) Le directeur est toujours orienté perpendiculairement à l'axe de rotation, donc D_{FF}^β change de signe au passage de l'angle magique.

directeur perpendiculairement à l'axe de rotation. Mais de même que dans le cas des rotations lentes les bandes de rotation n'ont pas la structure attendue. Cette structure particulière des bandes de rotation implique une distribution du directeur.

3.3. Vitesse de rotation intermédiaire

La force magnétique moyenne est multipliée par le facteur de réduction qui croit de 0 pour $\beta = \theta_m$ à 1/2 pour $\beta = 90^\circ$. On comprend donc qu'il existe pour des vitesses intermédiaires une valeur de β pour laquelle la force magnétique est égale à la force d'inertie rotationnelle. Pour ces angles on doit constater que les deux orientations parallèle et perpendiculaire à l'axe de rotation doivent coexister. A une vitesse de 224 Hz apparaissent les deux orientations pour l'angle $\beta = 66^\circ$. La figure 4 montre le basculement de l'axe du directeur d'une position perpendiculaire à parallèle à l'axe de rotation. Ces deux orientations coexistent sur quelques degrés très probablement car la force inertielle n'est pas homogène sur tout l'échantillon mais radiale (mv_r^2/r).

En changeant la vitesse de rotation, nous avons pu montrer que l'angle de basculement du directeur augmente avec la vitesse et ceci pour une certaine gamme de vitesses.

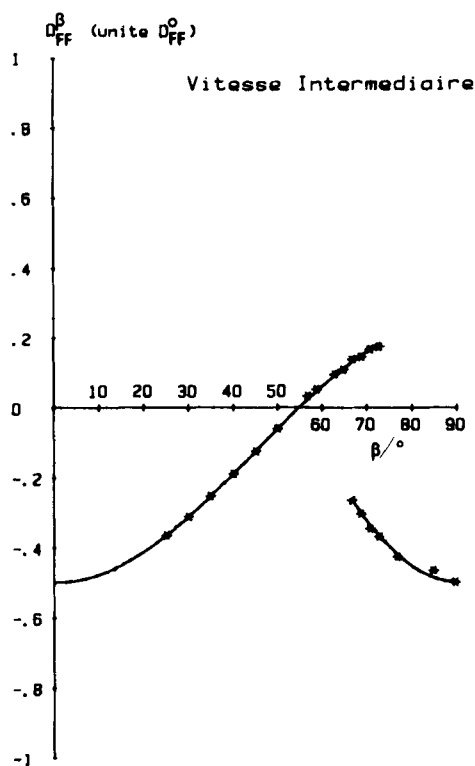


Figure 4. Couplage dipolaire F-F de $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CCl}_3$ dissout dans la mésophase en fonction de l'angle β entre l'axe de rotation et le champ magnétique pour une vitesse de rotation de l'ordre de 224 Hz. Le directeur bascule pour un angle $\beta = 66^\circ$. Sur quelques degrés coexistent les deux orientations.

La figure 5 donne la corrélation entre la force magnétique et la force d'inertie rotationnelle. Sur cette courbe, on a tracé en fonction du carré de la vitesse le facteur de réduction qui est proportionnel à la force magnétique. L'angle de basculement a été déterminé à partir de l'angle magique en explorant l'angle β par valeurs croissantes. Comme les deux orientations coexistent sur quelques degrés, nous avons choisi comme angle de basculement le premier angle β pour lequel apparaissent les deux orientations. Il existe une valeur minimale de vitesse qui permettrait d'observer le basculement de l'axe du directeur pour un facteur de réduction de 0. Cette vitesse est évaluée par linéarisation et extrapolation de la courbe à 96 Hz.

3.4. Rotation à l'angle magique

Etant donné que nous partons de l'angle magique avant toute manipulation à un autre angle, il est important de connaître la distribution du directeur dans l'échantillon pour cet angle. Dans le cas des nématiques thermotropes nous avons montré [11] que cette distribution est isotrope. En effet la force magnétique n'existe plus en moyenne et donc le directeur se distribue sur tout l'échantillon. L'intensité des bandes de modulation peut être facilement calculée [1].

A l'angle magique le facteur de réduction étant nul, le spectre se compose d'une raie centrale entourée de bandes de modulation espacées de v_r . La position de ces

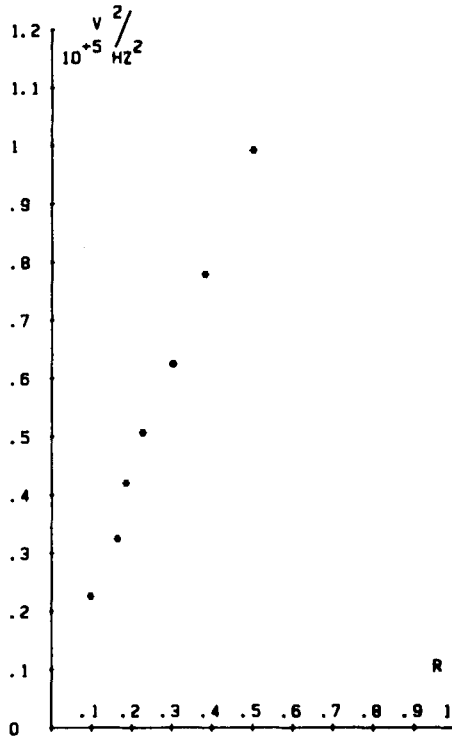


Figure 5. Corrélation entre le facteur de réduction $R = (3 \cos^2 \alpha - 1)/2$ et le carré de la vitesse de rotation v_r^2 . Les spectres sont enregistrés à vitesse constante depuis l'angle magique. Les angles β sont explorés de degré en degré par valeur croissante. Le directeur bascule d'une direction perpendiculaire à l'axe de rotation vers la direction parallèle. β est l'angle à partir duquel on voit apparaître les deux orientations et v_r la vitesse de rotation correspondante. Dans le phase lyotrope étudiée, la vitesse de basculement minimale est donc de 96 Hz.

bandes est alors donnée dans le cas d'un système A_2 par

$$\omega = \omega_0 + Nv_r.$$

L'intensité de la $N^{\text{ième}}$ bande étant elle donnée par

$$I \propto \int_0^{\pi/2} |F|^2 P(\delta) \sin \delta \, d\delta,$$

avec

$$F = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \cos(-N\theta + \bar{M} \sin \theta + \bar{N} \sin 2\theta) \, d\theta,$$

$$\bar{M} = \frac{3(C \pm D) \sin 2\beta \sin 2\delta}{4v_r},$$

$$\bar{N} = \frac{3(C \pm D) \sin^2 \beta \sin^2 \delta}{8v_r}.$$

Quelque soit la distribution du directeur les raies de résonance sont fines et la seule façon d'étudier la distribution du directeur est de considérer l'intensité de ces bandes

de modulation. Un spectre à l'angle magique est présenté sur la figure 2(d). On constate qu'à faible vitesse ces bandes de modulation ont une intensité non négligeable, voire même supérieure à l'intensité de la bande centrale.

Nous pensions alors naïvement qu'à l'angle magique nous allions pouvoir orienter très facilement le directeur du cristal liquide dans le plan perpendiculaire à l'axe de rotation, puisque pour cet angle la force magnétique est en moyenne nulle. Dans ce cas le spectre attendu devrait être constitué d'une raie centrale entourée de bande de modulation en $2\nu_r$, symétriques. Or tous les spectres expérimentaux enregistrés à l'angle magique présentent des bandes de modulation dissymétriques et espacées de ν_r , indiquant clairement que le directeur n'est jamais dans ce cas perpendiculaire à l'axe de rotation.

Nous avons donc calculé l'intensité des bandes de modulation $-2, -1, +1, +2$ comparée à celle de la bande 0 en utilisant dans un premier temps une distribution isotrope. Nous avons utilisé comme valeur de couplage dipolaire et d'anisotropie de déplacement chimique $D = -256$ Hz et $C = -37$ Hz. Le calcul a été effectué en fonction de la vitesse de rotation par pas de 20 Hz. Le calcul des intégrales conduisant à l'intensité des bandes de rotation a été effectué sur un micro-ordinateur Apple 2 en remplaçant les intégrales sur les angles β et δ par une somme discrète. Le pas du calcul a été diminué jusqu'à convergence à 10^{-2} près des intensités des bandes de rotation. Les paramètres C et D qui représentent l'anisotropie de déplacement chimique et le couplage dipolaire résiduel ont été mesurés sur l'échantillon statique.

On constate sur la figure 6 que pour des vitesses de rotation comprises entre 60 et 300 Hz l'accord entre valeurs expérimentales et calculées est excellent. Rappelons que si le directeur se distribue dans une direction perpendiculaire à l'axe de rotation les bandes en ν_r doivent disparaître au profit des bandes en $2\nu_r$ [1]. En conclusion, le directeur se distribue de manière isotrope sur tout l'échantillon pour des vitesses de rotation comprises entre 60 et 300 Hz.

Ceci semble en contradiction avec nos hypothèses et correspond à un phénomène tout à fait inattendu. La question posée est la suivante: pourquoi à l'angle magique la force inertielle n'oriente-t-elle pas de façon préférentielle le directeur dans le plan perpendiculaire à \mathbf{R} alors qu'en moyenne la force magnétique est nulle et pourquoi cette orientation est-elle possible dès que l'on s'écarte de l'angle magique? Nous ne sommes pas en mesure actuellement de fournir une interprétation totalement satisfaisante de ce fait expérimental. Nous pouvons cependant avancer une hypothèse issue des deux faits expérimentaux suivants:

- Impossibilité d'obtenir une orientation homogène en tournant rapidement à partir d'un échantillon non préalablement orienté (figure 2(c)).
- Nécessité pour faire apparaître le phénomène que l'échantillon ait été préalablement orienté macroscopiquement de manière homogène.

Il semble alors possible d'imaginer que l'anisotropie inertielle associée à un micro-domaine soit insuffisante pour que la rotation puisse créer un ordre à longue distance d'autant que le couple de force inertielle n'est pas homogène sur l'échantillon. Hors de l'angle magique, le champ magnétique aurait donc le rôle d'associer les micro-domaines en macro-domaines dont l'anisotropie inertielle serait beaucoup plus grande. Ce ne serait qu'à partir d'une taille critique de ces domaines préorientés que les effets inertiels pourraient devenir prépondérants.

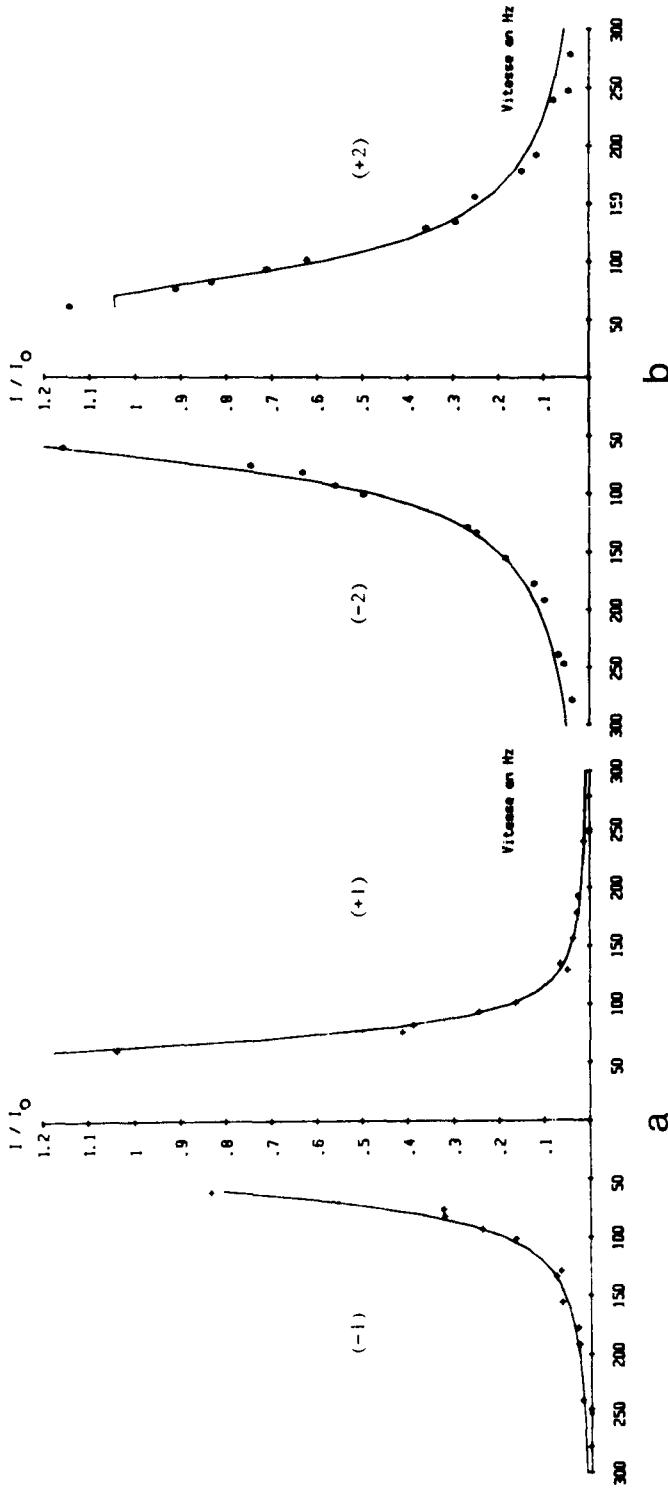


Figure 6. Rapport des intensités des bandes (a) -1, +1 et (b) -2, +2 par rapport à la bande 0 en fonction de la vitesse de rotation avec un échantillon mis en rotation à l'angle magique. Les courbes en trait plein ont été obtenues par le calcul en supposant une distribution isotrope avec comme paramètres $D = -256$ Hz, $C = -37$ Hz. L'accord entre points expérimentaux et courbe théorique est excellent indiquant que, même pour des vitesses de rotation supérieures à la vitesse de basculement minimale, la distribution du directeur est isotrope.

3.5. Rotation proche de l'angle magique

Nous partons d'une distribution isotrope pour l'angle magique. Cette distribution évolue sitôt que l'on s'écarte de θ_m . Le but de ce paragraphe est d'étudier cette évolution sur les intensités des bandes de rotation qui sont toujours visibles sur les spectres (figure 2 (*h*)).

Nous avons montré [6] qu'en utilisant une fonction de distribution elliptique [10], on pouvait rendre compte de la forme des raies de la mésophase en rotation perpendiculaire au champ magnétique. Cette fonction de distribution a pour forme

$$P(\delta) = \frac{(La)^2}{(La)^2 \cos^2 \delta + \sin^2 \delta}.$$

Cette fonction satisfait aux conditions aux limites, en effet avec $La = 1$ on retrouve la distribution isotrope observée à l'angle magique.

Pour les angles supérieurs à l'angle magique, nous avons calculé en fonction de la largeur de la distribution centrée sur l'axe de rotation l'intensité des bandes $-2, -1, -0, +1, +2$ du spectre. Nous avons normalisé l'intensité des bandes par rapport à la bande la plus intense du doublet central. Pour trouver la largeur de la distribution il suffit de calculer pour quelle valeur de (La) on obtient l'écart quadratique moyen minimum entre courbe théorique et points expérimentaux.

La figure 7 (*a*) représente ces intensités pour un angle en dehors de l'angle magique de $+6^\circ$. On constate l'accord satisfaisant obtenu entre les points expérimentaux et les différentes courbes, indiquant la validité de la distribution choisie, exception faite de la bande la moins intense du doublet central.

Rappelons que le modèle de calcul n'utilise pas d'élargissement a priori des raies. Donc tant que la largeur des raies provient de la distribution du directeur, le modèle est valide. Mais si les raies expérimentales sont fines, on pourra avoir quelque écart entre les rapports d'intensité expérimentaux et calculés. Et il faut remarquer qu'en dehors de l'angle magique les composantes du doublet central sont fines contrairement aux bandes de modulation. On constate sur le tableau de la figure 7 que lorsque l'on s'éloigne de l'angle magique la largeur de la distribution chute relativement rapidement, le directeur s'oriente de mieux en mieux suivant la direction privilégiée.

Pour les angles inférieurs à l'angle magique, nous avons effectué des calculs analogues pour une distribution centrée sur une direction perpendiculaire à l'axe de rotation. La figure 7 (*b*) montre les intensités des bandes de rotation pour un angle décalé de l'angle magique de -2° . Les conclusions sont identiques la largeur de la distribution du directeur diminue lorsque l'on s'éloigne de l'angle magique. On remarque de plus que les intensités des bandes en $2v_r$ sont constantes et égales pour des largeurs de distribution faibles. Ceci est observé expérimentalement et vrai quel que soit l'angle $\beta < \theta_m$.

4. Conclusion

Les spectres ^{19}F du tétrachloro-1,2,2,2 difluoro-1,1 éthane dissous dans une mésophase lyotrope de $\Delta\chi < 0$ en rotation dans le champ magnétique montrent que le comportement de la mésophase est fortement dépendant de la vitesse de rotation, c'est à dire:

- à faible vitesse de rotation le comportement est analogue à celui d'un nématique de $\Delta\chi < 0$, à savoir le directeur est perpendiculaire à l'axe de rotation pour $0 < \beta < \theta_m$ et parallèle pour $\theta_m < \beta < 90^\circ$,

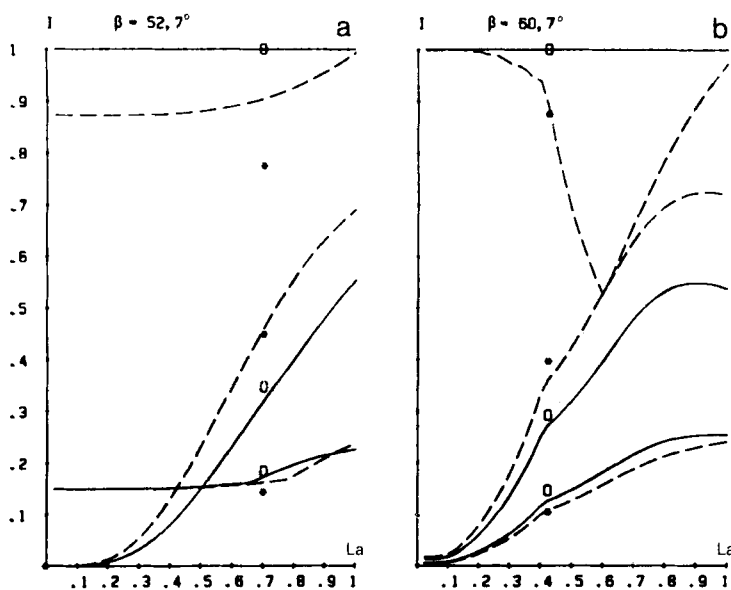


Figure 7. Intensité des maxima des bandes de rotation $-2, -1, -0$ (courbe trait plein), $+0, +1, +2$ (courbe trait pointillé) en fonction de la largeur de la distribution elliptique pour des angles (a) $\beta = 52,7^\circ$ et (b) $\beta = 60,7^\circ$. Ces intensités ont été calculées pour une vitesse de 91 Hz, de plus elles ont été normalisées vis à vis de la composante la plus intense du doublet central. Au-dessus de l'angle magique la distribution est centrée sur l'axe de rotation, en-dessous sur une direction perpendiculaire. Les points expérimentaux ont été placés en utilisant une méthode de minimisation type moindres carrés par rapport aux courbes calculées. Les valeurs des largeurs de distribution sont données dans le tableau.

β	$48,7^\circ$	$50,7^\circ$	$52,7^\circ$	$54,7^\circ$	$56,7^\circ$	$58,7^\circ$	$60,7^\circ$
La	0,52	0,6	0,71	1	0,78	0,68	0,43

La largeur de distribution diminue au fur et à mesure que l'on s'écarte de l'angle magique. Il est à remarquer que les valeurs des largeurs de distribution sont assez dépendantes de l'orientation de l'échantillon. Aux angles donnés on trouve un écart de $\pm 0,1$ pour des expériences différentes. Par contre la diminution de la largeur de la distribution a toujours été observée et celle-ci est d'autant plus rapide que l'échantillon a été plus longuement orienté.

- à forte vitesse le directeur bascule quelque soit l'angle dans le plan perpendiculaire, indiquant l'effet de la force d'inertie rotationnelle,
- à vitesse intermédiaire on observe le basculement de l'axe du directeur pour un angle β dépendant de la vitesse de rotation. Nous avons mis en évidence l'équilibre de la force d'inertie rotationnelle et magnétique en traçant le carré de la vitesse de rotation en fonction du facteur de réduction R .

Cependant à l'angle magique le directeur est, quel que soit la vitesse de rotation, homogènement distribué sur l'échantillon.

Il semble donc que ces effets inertiels ne soient apparents que sur des échantillons orientés de manière homogène, c'est à dire quand les effets coopératifs sont sommés sur un domaine macroscopique. Le rôle du champ magnétique serait alors d'assembler les micro-domaines en domaines préorientés beaucoup plus vastes d'anisotropie

inertielle très grande. Ce ne serait qu'à partir d'une taille critique que les effets inertiels pourraient prendre le pas sur les forces magnétiques. Une telle hypothèse justifierait le comportement inattendu du directeur à l'angle magique car le couple magnétique est en moyenne nul pour cet angle particulier. Malheureusement nous ne disposons pas aujourd'hui d'éléments nous permettant d'étayer cette proposition.

Proche de l'angle magique, la distribution du directeur a pu être étudiée en utilisant une fonction de distribution elliptique. Nous avons pu montrer que cette distribution s'affine lorsque l'on s'écarte notablement de l'angle magique.

References

- [1] COURTIEU, J., ALDERMAN, D. W., GRANT, D. M., et BAYLE, J. P., 1982, *J. chem. Phys.*, **77**, 723.
- [2] COURTIEU, J., ALDERMAN, D. W., et GRANT, D. M., 1981, *J. Am. chem. Soc.*, **103**, 6783.
- [3] EMSLEY, J. W., LYNDON, J. C., LUCKHURST, G. R., et SHAW, D., 1973, *Chem. Phys. Lett.*, **19**, 345.
- [4] LESLIE, F. M., 1966, *Q. Jl Mech. appl. Math.*, **19**, 357.
- [5] BAYLE, J. P., KHANDAR-SHAHABAD, A., et COURTIEU, J., 1986, *Liq. Crystals*, **1**, 189.
- [6] BAYLE, J. P., BLOSSI, A., et COURTIEU, J., 1986, *J. Chim. phys.*, **83**, 533.
- [7] BAYLE, J. P., 1982, Thèse d'état, Orsay n° 2626.
- [8] BAYLE, J. P., KHANDAR-SHAHABAD, A., GONORD, P., et COURTIEU, J., 1986, *J. Chim. phys.*, **83**, 177.
- [9] VAANANEN, T., JOKISAARI, J., et SELATAUS, M., 1986, *Chem. phys. Lett.*, **129**, 399.
- [10] CARR, S. G., LUCKHURST, G. R., POUPKO, R., et SMITH, H. J., 1975, *Chem. Phys.*, **7**, 278.
- [11] BAYLE, J. P., KHANDAR-SHAHABAD, A., COURTIEU, J., et KAN, S. K., 1986, *Liq. Crystals*, **1**, 271.