

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

On: 23 February 2013, At: 05:31

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954

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



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

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

Resonance Paramagnetique Electronique: Etude de la Diffusion Rotationnelle et du Parametre d'Ordre de Sondes Nitroxydes Dissoutes dans le p-Methoxybenzilidene p-Butylaniline

F. Barbarin ^a, J. P. Germain ^a & C. Fabre ^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, J. P. Germain & C. Fabre (1977): Resonance Paramagnetique Electronique: Etude de la Diffusion Rotationnelle et du Parametre d'Ordre de Sondes Nitroxydes Dissoutes dans le p-Methoxybenzilidene p-Butylaniline, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 39:3-4, 217-228

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268947708084403>

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 de la Diffusion Rotationnelle et du Parametre d'Ordre de Sondes Nitroxydes Dissoutes dans le *p*-Methoxybenzilidene *p*-Butylaniline

F. BARBARIN 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, Aubiere, France*

et

C. FABRE,

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

(Received March 23, 1976; in final form December 1, 1976)

L'étude des paramètres d'ordre dans la phase nématique du M.B.B.A. de sondes radicalaires 2-2-6-6 tétraméthyl 4-($p\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}$) benzoylamino pipéridine 1 oxyd montre que la bonne orientation de tels radicaux dans la mésophase est due principalement au "cœur" rigide de la molécule, par contre l'influence de la longueur de la chaîne alcoyle (n variant de 2 à 8) est négligeable.

Pour les radicaux précédents la valeur expérimentale du rapport des coefficients de largeur de raie dans la phase isotrope du cristal liquide, B/C est de 1,60. Cette valeur très supérieure à celle observée dans les liquides classiques ne peut s'expliquer que par l'existence d'un potentiel d'orientation microscopique des molécules de soluté. Ces interactions d'orientation dans des solvants structurés localement tels que les cristaux liquides en phase isotrope favorisent l'anisotropie de réorientation en bloquant partiellement les fluctuations du grand axe moléculaire.

The orientational order parameter of 2-2-6-6 tetramethyl 4-($p\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}$) benzoylamino piperidine 1 oxyd probe is studied in the nematic phase of M.B.B.A. The high value of the orientational order parameter essentially comes from the "heart" of the probe while one observes a poor influence of the length of the aliphatic chain (n varies from 2 to 8).

The anisotropy of the molecular diffusion was studied in the isotropic phase of M.B.B.A. (for not too high temperatures). It is independent of η/T and, for a given solvent, approximately constant for any aliphatic chain length. In M.B.B.A. one finds a large anisotropy of reorientation, $D_{\parallel}/D_{\perp} \neq 20$ this value, much higher than this observed in classic liquids may

be attributed to strong orientational interactions between solute and solvent molecules. In the anisotropic phase of such nematic liquid crystal it is expected that a microscopic ordering parameter exist.

The molecular rotation along the axis perpendicular to the principal molecular axis is hindered by the anisotropic character of solvent molecules and by the microscopic order in the solvent above the clarification point.

INTRODUCTION

L'étude par Résonance Paramagnétique Electronique (R.P.E.) de cristaux liquides soumis à un champ magnétique intense nécessite l'emploi de sondes radicalaires dont la géométrie moléculaire soit l'image la plus parfaite possible des molécules constituant la mésophase.¹ Il est alors particulièrement intéressant d'opérer avec des sondes de forme allongée qui peuvent acquérir une bonne orientation dans le solvant.

L'étude de la diffusion rotationnelle anisotrope de tels radicaux, caractéristique des interactions d'orientation soluté-solvant, permet d'accéder aux paramètres du mouvement moléculaire dans le milieu considéré; en particulier il est possible de déterminer les caractères spécifiques de la réorientation moléculaire dans un cristal liquide où existent des corrélations d'orientation moléculaire importantes (milieu fortement anisotrope).

Il nous a paru intéressant de rapprocher les résultats concernant l'orientation de sondes radicalaires dans la phase nématique d'un cristal liquide aux paramètres de la réorientation moléculaire dans la phase isotrope du cristal liquide où subsiste par suite des structures moléculaires, un ordre local à l'échelle microscopique.

I THEORIE

Une sonde radicalaire dissoute dans un cristal liquide en phase nématique s'aligne partiellement suivant la direction privilégiée de la mésophase. Dans le cas d'une mésophase nématique orientée par un champ externe de 3400 Gauss cette direction est confondue avec celle du champ magnétique statique \vec{B}_0 .

La position moyenne des molécules radicalaires peut s'exprimer en termes de paramètres d'ordre S_i tels que:²

$$S_i = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta_i - 1 \rangle \quad i = 1, 2 \text{ et } 3$$

$$\sum_i S_i = 0$$

Pour les radicaux nitroxydes que nous avons utilisés, les tenseurs d'interactions magnétiques sont définis classiquement dans un système d'axes³ où l'axe x est suivant la direction de l'axe $N \div O$, l'axe z est confondu avec la direction de l'orbitale $2p\pi$ de l'azote.

L'orientation du groupement $N \div O$ par rapport à \vec{B}_0 de direction \vec{Z} est définie par:

$$\hat{x} \cdot \vec{Z} = \cos \theta_1(t)$$

$$\hat{y} \cdot \vec{Z} = \cos \theta_2(t)$$

$$\hat{z} \cdot \vec{Z} = \cos \theta_3(t)$$

L'hamiltonien de spin décrivant le spectre R.P.E. d'une sonde radicalaire dissoute dans le cristal liquide s'écrit:

$$\mathcal{H}(t) = \bar{\mathcal{H}} + \mathcal{H}_1(t) = \bar{\mathcal{H}} + \{\mathcal{H}(t) - \bar{\mathcal{H}}\}$$

$\bar{\mathcal{H}}$ représente l'hamiltonien statique; le terme perturbateur comprend les diverses causes de relaxation^{4,5}

$$\mathcal{H}_L(t) = \sum_{\mu} \sum_{l,m} (-1)^m F_{\mu}^{(l, -m)} \mathcal{D}_{lm}^L(\alpha\beta\gamma)(t) A_{\mu}^{(L, l)}$$

μ caractérise les divers types d'interactions considérées (dipolaires et Zeeman)

$F_{\mu}^{(L, m)}$ représente les éléments des tenseurs interactions exprimés dans le système d'axes moléculaires

$A_{\mu}^{(L, l)}$ représente les opérateurs de spin exprimés dans le système du laboratoire. La dépendance en temps est contenue dans les matrices de Wigner⁶ $\mathcal{D}_{lm}^L(\alpha\beta\gamma)$ qui permettent de passer du système moléculaire au système du laboratoire.

Determination des paramètres d'ordre

En remarquant que la partie statique de l'hamiltonien est invariante pour les rotations d'axe parallèle à la direction du champ magnétique appliqué on peut écrire:

$$\bar{\mathcal{H}} = \sum_{\mu} \sum_{\substack{m \\ L=0, 2}} (-1)^m F_{\mu}^{(L, -m)} \overline{\mathcal{D}_{0,m}^L(\beta\gamma)} A_{\mu}^{(L, 0)}$$

Il est possible de montrer² que dans l'approximation du champ fort (ce qui est le cas des sondes nitroxydes utilisées pour un champ magnétique appliqué de 3400 G.) on obtient:

$$g_{\text{nématique}} = g_{\text{isotrope}} + \frac{1}{3}(2g_z - g_x - g_y)S_3 + \frac{1}{3}(g_x - g_y)(S_1 - S_2)$$

g_x, g_y, g_z sont les éléments principaux du tenseur Zeeman exprimés dans le système d'axes moléculaires.

$$a_{\text{nématique}} = a_{\text{isotrope}} + \frac{1}{3}(2a_z - a_x - a_y)S_3 + \frac{1}{3}(a_x - a_y)(S_1 - S_2)$$

a_x, a_y, a_z sont les éléments principaux du tenseur hyperfin exprimés dans le système d'axes moléculaires.

Sachant que $S_1 + S_2 + S_3 = 0$; la mesure expérimentale des caractéristiques du spectre de résonance paramagnétique, en phase nématique et isotrope, permet à l'aide des expressions précédentes de calculer les paramètres d'ordre S_1, S_2, S_3 de la sonde radicalaire dissoute.

Etude des largeurs de raies

Le processus principal de relaxation d'une sonde radicalaire dissoute en milieu fluide provient de la modulation des interactions magnétiques anisotropes par la réorientation moléculaire. Les largeurs des raies de résonance sont reliées à l'hamiltonien dynamique du système $H_1(t)$.^{4,5,7}

$$\mathcal{H}_1(t) = \sum_{\mu} \sum_{l,m} (-1)^m F_{\mu}^{(2,m)}(\mathcal{D}_{l,m}^2(t) - \overline{\mathcal{D}_{l,m}^2}) A_{\mu}^{(2,l)}$$

Lorsque les diverses contributions de la relaxation ont été calculées la largeur d'une raie lorentzienne caractérisée par le nombre quantique magnétique M s'écrit :

$$\Delta B(M) = A + BM + CM^2$$

où A, B et C s'expriment^{4,5} en fonction des opérateurs d'interactions magnétiques écrits dans le système d'axes principal du tenseur de diffusion qui, dans le cas des sondes radicalaires utilisées, peut être considéré comme possédant une symétrie cylindrique (ses éléments étant $D_{||}$ et D_{\perp}), et des densités spectrales du mouvement définies par

$$j_{lm}(\omega) = \int_0^{\infty} [\overline{\mathcal{D}_{lm}^2(t_0)\mathcal{D}_{lm}^{*2}(t_0+t)} - \overline{\mathcal{D}_{lm}^2} dt] \exp(-i\omega t) d\overline{\mathcal{D}_{lm}^2}$$

ω^{\pm} ; ω_0 correspondent respectivement aux transitions pseudo-séculaires et non séculaires tandis que les transitions séculaires sont caractérisées par $\omega = 0$.

Dans la phase isotrope d'un cristal liquide et dans le cas d'une diffusion rotationnelle anisotrope de la sonde radicalaire dissoute:⁷

$$j_{lm}(\omega) = \frac{1}{5} T_{2m}(\omega)$$

avec

$$T_{2m}(\omega) = \frac{[6D_{\perp} + (D_{\parallel} - D_{\perp})m^2]^{-1}}{1 + [6D_{\perp} + (D_{\parallel} - D_{\perp})m^2]^{-2}\omega^2}$$

$$D_{\parallel, \perp} = \frac{1}{6\tau_{\parallel, \perp}}$$

$\tau_{\parallel, \perp}$ représentant les temps de corrélation du mouvement suivant les axes du tenseur de diffusion.

Lorsque les termes non séculaires sont négligeables, seuls les $j_{lm}(0)$ et les $j_{lm}(\omega \pm)$ qui peuvent être assimilés à des $j_{lm}(0)$ interviennent dans l'expression de la largeur de raie:

$$j_{lm}(0) = \frac{1}{5D_{\perp}} \left[6 + \left(\frac{D_{\parallel}}{D_{\perp}} - 1 \right) m^2 \right]^{-1}$$

Pour les radicaux étudiés on peut pratiquement admettre que l'axe $N - O$ est dans le prolongement du grand axe moléculaire et de la mesure des coefficients de largeur de raie B et C on tire le rapport D_{\parallel}/D_{\perp} :

$$\left| \frac{B}{C} \right| = \frac{4 + 2(D_{\parallel}/D_{\perp})}{5 + (D_{\parallel}/D_{\perp})} \times \left| \frac{B}{C} \right|_{\text{iso}}$$

$|B/C|_{\text{iso}}$ étant la valeur de ce rapport lorsque $D_{\parallel} = D_{\perp}$.

L'expression des largeurs de raie en phase isotrope a été présentée ici au moyen de la théorie de la diffusion de réorientation moléculaire; il convient de noter qu'une théorie basée sur le modèle des "strong collisions"⁸ pour la réorientation moléculaire aurait donné, dans un formalisme différent, des résultats similaires, du point de vue qualitatif, dans ce cas les densités spectrales du mouvement prendraient la forme:

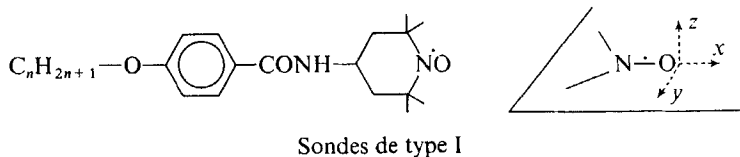
$$\frac{1}{5} \frac{\tau_{2,m}}{1 + \omega^2 \tau_{2,m}^2}$$

avec $\tau_{2,0}$ temps de corrélation caractérisant les fluctuations d'orientation du grand axe moléculaire et $\tau_{2,2}$ les rotations par rapport à cet axe.

II CHOIX DES SONDES RADICALAIRES. ETUDE DE LEURS PARAMETRES D'ORDRE DANS LA PHASE NEMATIQUE DU p -METHOXYBENZILIDENE p -BUTYLANILINE (M.B.B.A.)

L'orientation d'une sonde radicalaire dans un cristal liquide, caractéristique des interactions soluté-solvant, peut être déterminée par la mesure des interactions magnétiques dans la phase nématique soumise à un champ magnétique.²

L'étude du paramètre d'ordre⁹ de divers nitroxydes ayant montré que leur orientation par rapport à celle du cristal liquide était insuffisante pour que leurs mouvements puissent être assimilés à ceux des molécules de la mésophase nous avons synthétisé des radicaux¹ de forme allongée avec une chaîne alcoyle de longueur variable :



avec $n = 2, 4, 6$ et 8 .

Les résultats montrent que ces sondes dissoutes à faible concentration ($M/2000$) s'orientent convenablement dans la phase nématique du M.B.B.A. Le paramètre d'ordre S_1 (Figures 1 et 2) est supérieur à 0,5 près de la transition (nématique \leftrightarrow cristal) alors que l'ordre du cristal liquide lui-même (déterminé par R.M.N.) ne dépasse pas 0,7.⁹ Pour les différents types de chaînes alcoyles étudiées ($n = 2$; $n = 4$; $n = 6$; et $n = 8$) on remarque que les paramètres d'ordre ne dépendent pratiquement pas de la longueur de la chaîne. Le degré d'ordre S_1 obtenu pour les sondes à chaînes les plus courtes ($n = 2$) est très proche de celui des radicaux à chaînes plus longues ($n = 8$); c'est essentiellement la nature du "cœur" de la molécule qui détermine son

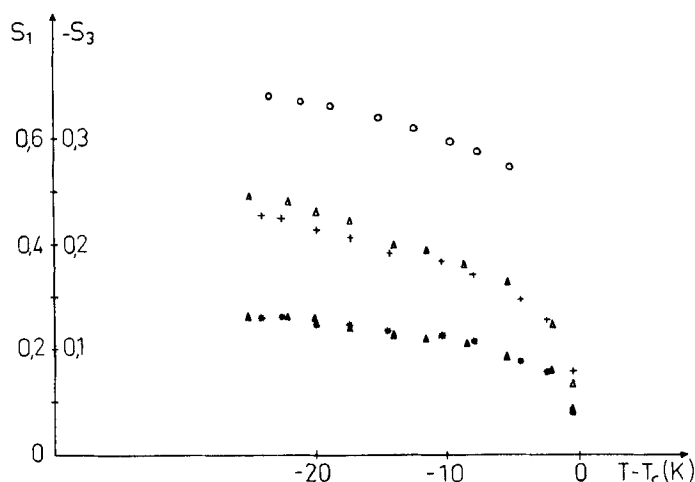


FIGURE 1 Paramètres d'ordre des sondes de type I dans la phase nématique du M.B.B.A. T_c : température de transition nématique \leftrightarrow isotrope: \triangle ; S_1 pour $n = 2$; \blacktriangle ; $-S_3$ pour $n = 2$; $+$; S_1 pour $n = 4$; $*$; $-S_3$ pour $n = 4$; \circ ; Paramètre d'ordre du cristal liquide déterminé par R.M.N.

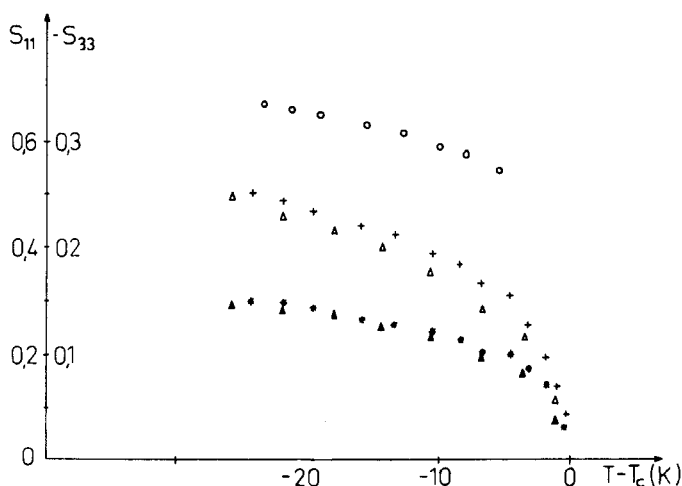


FIGURE 2 Paramètres d'ordre des sondes de type I dans la phase nématique du M.B.B.A. T_c ; température de transition nématique \leftrightarrow isotrope: Δ ; S_1 pour $n = 6$; +; S_1 pour $n = 8$; \blacktriangle ; $-S_3$ pour $n = 6$; *; $-S_3$ pour $n = 8$; O; Paramètre d'ordre du cristal liquide déterminé par R.M.N.

orientation dans la mésophase; la flexibilité partielle des chaînes et l'angle que fait leur direction moyenne avec le reste de la molécule ne permettent



pas d'augmenter de façon appréciable, dans le cas des molécules radicalaires à chaînes les plus longues, leur paramètre d'ordre dans la mésophase considérée.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus⁹ pour le radical 2,4-dinitrophenyl hydrazone du 2-2-6-6 tétraméthyl 4-pipéridone nitroxyde, de forme moléculaire allongée mais de "cœur" différent de celui des sondes de type I, pour lequel l'orientation dans la mésophase du M.B.B.A. n'est pas très satisfaisante.⁹

Leurs fortes interactions d'orientation, dans un cristal liquide, rendent les sondes de type I, particulièrement adaptées à l'étude des mouvements de réorientation moléculaire dans de tels milieux.

III ETUDE DE LA REORIENTATION MOLECULAIRE DES SONDES DE TYPE I DISSOUTES DANS LE M.B.B.A. EN PHASE ISOTROPE

La nature et l'importance des interactions soluté-solvant influant sur l'anisotropie de réorientation moléculaire,¹⁰ les résultats obtenus par cette

méthode peuvent être comparés à ceux déterminés pour les paramètres d'ordre.

a Méthodes expérimentales

La détermination expérimentale du rapport $|B/C|$ permet de calculer, lorsque l'on connaît les paramètres définissant les tenseurs \tilde{g} et \tilde{a} , $\tau_{\perp}/\tau_{\parallel} = D_{\parallel}/D_{\perp}$ qui caractérise l'anisotropie de réorientation.

B et C sont calculés à partir des résultats expérimentaux par simulation des raies du radical nitroxyde: en effet pour les sondes de type I l'interaction hyperfine due au couplage de l'électron paramagnétique avec les 12 protons des groupements méthyles $a_H^{\text{CH}_3} = 420$ mG, nécessite l'emploi de cette méthode de simulation numérique pour déterminer la largeur des raies sour-jacentes dans chacun des 3 groupes de raies principaux du spectre. Les paramètres des tenseurs \tilde{g} et \tilde{a} sont déterminés à partir des spectres obtenus à 77 K et en phase isotrope.

Pour les radicaux considérés dissous dans le M.B.B.A. on a mesuré:

$$\begin{aligned}(2a_z - a_x - a_y) &= 3(a_z - a_{\text{iso}}) = 49,5 \text{ Gs.} \\ (2g_z - g_x - g_y) &= 3(g_z - g) = 9 \cdot 10^{-3}\end{aligned}$$

La Figure 3 montre que lorsque $\tau_{\perp} > 10^{-10}$ s seuls les termes séculaires contribuent à la relaxation; par contre si la rotation devient plus rapide, la contribution des termes non séculaires ne doit plus être négligée.

b Analyse des résultats

Pour les 4 sondes de type I la valeur expérimentale de $B/C = 1,6$ conduit lorsque l'on applique la théorie exposée dans la première partie à une anisotropie de $\tau_{\perp}/\tau_{\parallel} \neq 20$ (Figure 3) dans la phase isotrope du M.B.B.A. pour des températures où seuls les termes séculaires et pseudo-séculaires interviennent dans la relaxation. Cette anisotropie importante¹¹ est beaucoup plus importante que celle déterminée dans le cas des liquides classiques (voir Tableau I) et elle ne peut s'expliquer par la seule forme géométrique de la sonde radicalaire. $\tau_{\perp}/\tau_{\parallel}$ reste pratiquement constant (égal à 20) quelle que soit la longueur de la chaîne aliphatique; mais lorsque la longueur de cette chaîne augmente si le rapport $\tau_{\perp}/\tau_{\parallel}$ reste constant par contre τ_{\perp} augmente avec la longueur de la chaîne (voir Figure 4). Les courbes donnant τ_{\perp} en fonction de $1/T$ montrent par ailleurs que dans ce cas $\tau_{\perp} = \tau_{\perp 0} e^{-(E/T)}$ avec une énergie d'activation $E = -4,2 \cdot 10^3$ K. Simplement il est possible d'expliquer cette forte anisotropie de réorientation en constatant que même dans la phase isotrope des cristaux liquides les molécules de solvant, de forme géométrique très anisotrope, ont une orientation microscopique

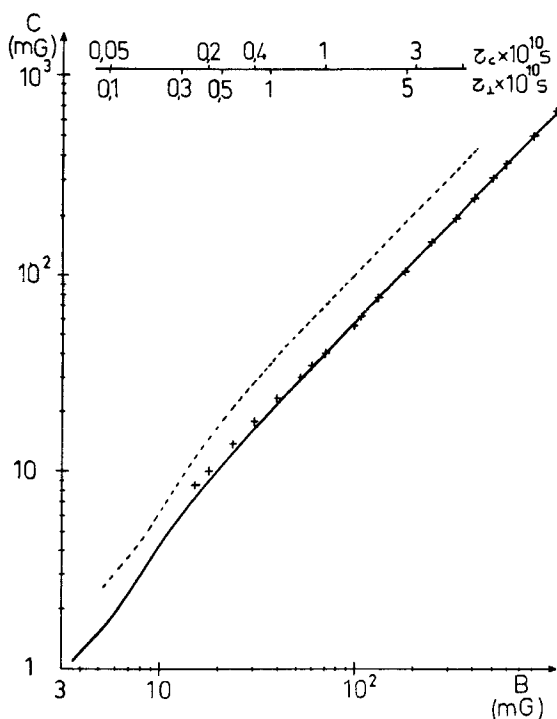


FIGURE 3 Etude des paramètres des largeurs de raie C en fonction de B pour la sonde de type I ($n = 6$) dans la phase isotrope du M.B.B.A. ---; courbe théorique avec $D_{\parallel} = D_{\perp}$; —; courbe théorique avec $D_{\parallel}/D_{\perp} = 20$; +; points expérimentaux; τ_c ; temps de corrélation "isotrope" ($D_{\parallel} = D_{\perp}$).

TABLEAU I

Valeurs de D_{\parallel}/D_{\perp} pour les sondes de type I dissoutes dans divers solvants.

Sondes de type I				
Solvant	$n = 2$	$n = 4$	$n = 6$	$n = 8$
D.M.F. ^a				7
D.M.S.O. ^b				7
Butanol	7,5	7,7	8	8
Ethanol				8
M.B.B.A.	20	20	20	20

^a Diméthylformamide.

^b Diméthylsulfoxyde.

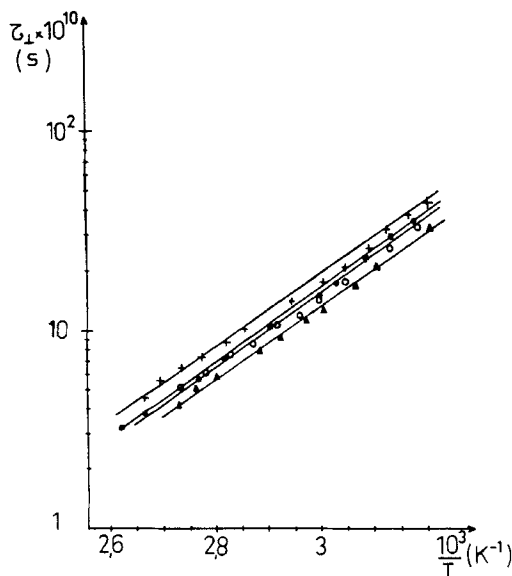


FIGURE 4 Temps de corrélation τ_{\perp} en fonction de $1000/T$ pour les 4 sondes de type I dans la phase isotrope du M.B.B.A. +; $n = 8$; *; $n = 6$; O; $n = 4$; Δ ; $n = 2$.

locale.¹²⁻¹⁴ La sonde est donc dissoute dans un voisinage à structure microscopique anisotrope bien que la distribution de ces structures locales soit macroscopiquement isotrope. Cette orientation locale des molécules de solvant par suite des potentiels d'orientation soluté-solvant empêche la libre rotation du grand axe moléculaire du radical; ceci se traduit dans la théorie exposée en I par un accroissement de $\tau_{\perp}/\tau_{\parallel}$. Ceci est d'ailleurs confirmé par le fait que pour les sondes de type I les temps de corrélation de rotation d'axe parallèle au grand axe moléculaire sont voisins pour des viscosités identiques dans le M.B.B.A. et le butanol¹⁰ alors que τ_{\perp} (M.B.B.A) est très supérieur à τ_{\perp} (butanol). Par contre, pour le radical 2-4-dinitrophenylhydrazone du 2-2-6-6 tétraméthyl 4-pipéridone nitroxyde de dimensions moléculaires proches de celles des sondes de type I mais dont le paramètre d'ordre S_1 dans la phase nématique du M.B.B.A. est plus faible,⁹ l'anisotropie de réorientation moléculaire dans la phase isotrope du M.B.B.A. ($D_{\parallel}/D_{\perp} \simeq 4$ ou 5) n'est pas comparable à celle des sondes de type I.

Pour la sonde de type I ($n = 6$) une étude à haute température a montré (Figure 3) que les valeurs expérimentales déterminées pour B et C s'écartaient de la courbe théorique calculée à partir de $\tau_{\perp}/\tau_{\parallel} = 20$. A haute température bien que les valeurs calculées pour τ_{\perp} à partir de B et C ne diffèrent pas notablement l'une de l'autre elles s'éloignent de la variation linéaire obtenue en coordonnées semi-logarithmiques pour des températures plus basses

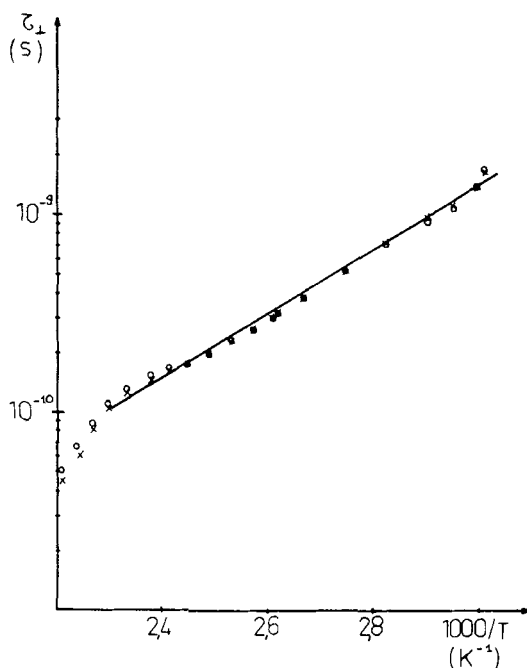


FIGURE 5 Temps de corrélation τ_{\perp} pour la sonde de type I ($n = 6$) à haute température dans la phase isotrope de M.B.B.A. \times ; tirés de B: \circ ; tirés de C.

(Figure 5). Puisque les valeurs de τ_{\perp} calculées à partir de B et de C ne diffèrent pas notablement dans la gamme de températures étudiées ce comportement ne semble pas devoir être attribué à l'existence de densités spectrales pour les termes non séculaires différentes de celles déterminées à partir du mouvement Brownien.^{15,16} Cependant ces résultats peuvent s'interpréter en supposant qu'à haute température l'agitation thermique tend à faire disparaître l'ordre microscopique du solvant et rend négligeable les interactions d'orientation entre les molécules du solvant anisotrope et les sondes radicalaires.

Les résultats concernant l'anisotropie de réorientation des sondes de type I dans la phase isotrope du M.B.B.A. peuvent être comparés à ceux trouvés pour les valeurs des paramètres d'ordre de ces sondes dans la phase nématique du M.B.B.A.; en effet l'importante anisotropie de réorientation est due à l'ordre local des molécules de solvant qui oriente microscopiquement les molécules de soluté (les fluctuations du grand axe moléculaire sont partiellement empêchées) alors que le paramètre d'ordre mesuré dans la phase nématique provient de l'orientation macroscopique par rapport au champ magnétique des ces structures locales.

Dans la théorie développée par Freed et Col¹⁴ l'importante anisotropie de réorientation observée pour les sondes de type I dans un milieu localement structuré tel que la phase isotrope du M.B.B.A., pourrait être attribuée à la relaxation lente des "directeurs locaux." Ce mode de relaxation donne une contribution à la relaxation des spins électroniques qui dépend de la vitesse de réorientation du radical. Dans nos expériences lorsque la température n'est pas trop élevée les valeurs expérimentales de B/C sont indépendantes des temps de réorientation du radical. Ces valeurs ne sont peut être pas suffisamment précises pour détecter l'apparition d'un tel mode de relaxation; une étude plus fine pourrait être réalisée en deutérant les sondes de type I au niveau des protons des groupements méthyls et des protons liés au cycle contenant le groupement nitroxyde.

CONCLUSION

L'étude simultanée de l'orientation d'une sonde radicalaire dans la phase nématique du M.B.B.A. et de l'anisotropie de réorientation du radical dans la phase isotrope nous a permis d'observer les effets des fortes interactions d'orientation entre les molécules de soluté et de solvant qui, par suite du caractère anisotrope du milieu perturbent profondément les mouvements de diffusion rotationnelle des sondes de type I.

Afin de compléter cette étude nous analysons actuellement la relaxation électronique anisotrope en phase nématique pour préciser les caractères spécifiques apportés à la diffusion moléculaire des sondes précédentes par l'existence d'un ordre à longue portée.

Bibliographie

1. P. Ferruti, D. Gill, M. A. Harpold, et M. P. Klein, *J. Chem. Phys.*, **50**, 4545 (1969).
2. G. R. Luckhurst et M. Setaka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **19**, 279 (1973).
3. C. L. Hamilton et H. M. McConnell, *Structural Chemistry and Molecular Biology*, p. 115 (1968).
4. P. L. Nordio, G. Rigatti, et U. Segre, *J. Chem. Phys.*, **56**, 2117 (1972).
5. J. H. Freed et G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.*, **39**, 326 (1963).
6. M. E. Rose, *Elementary Theory of Angular Momentum*, (Wiley, New York, 1967).
7. J. H. Freed, *J. Chem. Phys.*, **41**, 2077 (1964).
8. G. R. Luckhurst, M. Setaka, et C. Zannoni, *Mol. Phys.*, **28**, 49 (1974).
9. F. Barbarin, J. P. Germain, et C. Vialle, *C. R. Acad. Sc. Paris*, t.278, série B, 595 (1974).
10. F. Barbarin, C. Fabre, et J. P. Germain, à paraître.
11. Hemminga, *Chem. Phys.*, **6**, 87 (1974).
12. B. Cabane, 8th Colloquium of N.M.R. Spectroscopy (Aachen 1971).
13. J. W. Doane et D. L. Johnson, *Chem. Phys. Lett.*, **6**, 291 (1970).
14. C. F. Polnaszek et J. H. Freed, *J. Chem. Phys.*, **79**, 21, 2283 (1975).
15. S. A. Goldman, J. V. Bruno, C. F. Polnaszek, et J. H. Freed, *J. Chem. Phys.*, **52**, 716 (1972).
16. J. S. Hwang, R. P. Mason, L. P. Hwang, et J. H. Freed, *J. Phys. Chem.*, **79**, 5, 489 (1975).