

0376
1975
128

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

50376
1975
128

THESE DE 3° CYCLE

ETUDE DE LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE
DE QUELQUES SUBSTANCES MESOMORPHES
A PARTIR DE LEURS PROPRIETES DIELECTRIQUES.



MEMBRES DU JURY :

M.	LEBRUN	Président
M.	CHAPOTON	Rapporteur
M.	CONSTANT	Examineur
M.	BILLARD	Examineur

PRESENTÉE LE 10 JUILLET 1975 PAR J.P. PARNEIX

n° d'ordre : 545

Ce travail a été effectué au Centre de Recherches sur les Propriétés Hyperfréquences des Milieux Condensés de l'Université des Sciences et Techniques de Lille.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur CONSTANT qui m'a proposé ce sujet de recherche, et dont les nombreux conseils m'ont toujours été d'une aide très précieuse.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur LEBRUN qui a accepté la présidence de mon jury, et qui m'a fait bénéficier des techniques expérimentales de son laboratoire, et de son expérience en ce domaine.

Monsieur le Professeur BILLARD a accepté de juger ce travail pour lequel il a toujours manifesté un intérêt constant. Je lui en suis reconnaissant.

Je remercie tout particulièrement Monsieur CHAPOTON dont la compétence et l'amicale collaboration ont été des éléments essentiels pour mener à bien cette étude.

Enfin, je remercie mes camarades de laboratoire, le personnel administratif et technique pour leur aide amicale et efficace.

INTRODUCTION

Les propriétés diélectriques des nématiques ont déjà fait l'objet de nombreux travaux dont nous rappelons les principaux en bibliographie^(1à7). La plupart des publications sur le sujet portent sur des études expérimentales effectuées dans des gammes de fréquences très réduites, conduisant à des interprétations incomplètes. Les valeurs élevées des constantes diélectriques mesurées pour les nématiques, laissent supposer l'existence de phénomènes d'absorption importants en gamme hertzienne. Aussi, il nous a paru intéressant de relever, de façon continue de 1 Hz à 26 GHz, la permittivité complexe de ces substances.

L'étude effectuée dans ce travail est relative à deux composés présentant une seule phase mésomorphe de type nématique au voisinage de la température ambiante :

- le p-méthoxyphénylazoxy-p'-butylbenzène (M.P.A.B.B.) constitué d'un mélange eutectique de deux isomères,
- le p-propoxy-p'-heptyltolane (P.H.T.).

Dans une première partie, nous présentons quelques généralités sur les phases mésomorphes en insistant plus particulièrement sur la structure nématique.

Dans une deuxième partie, après avoir rappelé les propriétés physico-chimiques des deux nématiques étudiés, nous définissons les conditions expérimentales en décrivant les différentes techniques de mesure utilisées.

Dans une troisième partie, nous donnons les résultats d'une étude expérimentale des permittivités statique et complexe présentées par les deux composés, à différentes températures.

Dans une quatrième partie, nous analysons, en termes de dynamique moléculaire, les résultats expérimentaux obtenus. Nous montrons alors comment il est possible de déterminer certains paramètres caractéristiques de la structure de la molécule, et en particulier son moment dipolaire.

Pour conserver une certaine clarté à l'exposé, nous regroupons en annexes, les développements mathématiques détaillés des deux modèles théoriques utilisés dans ce travail, ainsi que les méthodes de dépouillement permettant de déterminer les parties réelle et imaginaire de la permittivité complexe des deux nématiques suivant le type de cellule utilisée.

BIBLIOGRAPHIE

(Introduction)

- (1) W. MAIER, G. MEIER - Z. Naturforschg 16a,470 (1961)
- Z. Naturforschg 16a,1200 (1961)
- (2) A. AXMANN - Z. Naturforschg 21a,290 (1966)
- Mol. Cryst. 3,471 (1966)
- (3) H. BAESSLER, R.B. BEARD, MM. LABES - J. Chem. Phys. 52,2292 (1970)
- (4) F. RONDELEZ, D. DIGUET, G. DURAND - Mol. Cryst. and Liq. Cryst.
15,183 (1971)
- (5) M. SCHADT - J. Chem. Phys. 54,1494 (1972)
- (6) J.A. JANIK, S. WROBEL, J.M. JANIK, A. MIGDAL, S. URBAN - Farad. Symp.
Chem. Soc. 6,48 (1972)
- (7) W.H. DE JEU, TH. W. LATHOUWERS - Chem. Phys. Lett. 28,2 (1974)

CHAPITRE 1 : LES PHASES MESOMORPHES

1.1. - GENERALITES

Les cristaux liquides sont des substances présentant une phase intermédiaire ou "mésophase" entre l'état solide et l'état liquide. Le terme "cristal liquide" proposé par LEHMANN⁽¹⁾, bien qu'impropre à les caractériser, donne une bonne image de la nature physique de ces composés. Les cristaux liquides possèdent, en effet, à la fois les propriétés de symétrie du cristal (arrangement ordonné des molécules), et les propriétés mécaniques du liquide isotrope (viscosité comparable à celle de l'eau).

Découverte vers 1900 par LEHMANN⁽¹⁾ et REINITZER⁽²⁾, cette phase fondamentale de la matière a connu, ces dix dernières années, un brusque regain d'intérêt à la suite des travaux de FERGASON⁽³⁾ et HELMEIER⁽⁴⁾ qui ont mis en évidence des effets électro-optiques très particuliers. Cela s'est traduit par une recherche accélérée dans ce domaine, s'accompagnant de très nombreuses publications scientifiques. Des mises au point bibliographiques sur le sujet ont été publiées récemment, notamment par BROWN^(5,6), CHISTYAKOV⁽⁷⁾, SAUPE⁽⁸⁾ et SACKMANN⁽⁹⁾. La structure moléculaire et les propriétés chimiques des cristaux liquides ont été étudiées plus particulièrement par GRAY^(10,11), DE JEU et VAN DER VEEN⁽¹²⁾, les propriétés physiques par DE GENNES⁽¹³⁾. Enfin, un historique de la recherche sur ces substances a été récemment publié par KELKER⁽¹⁴⁾.

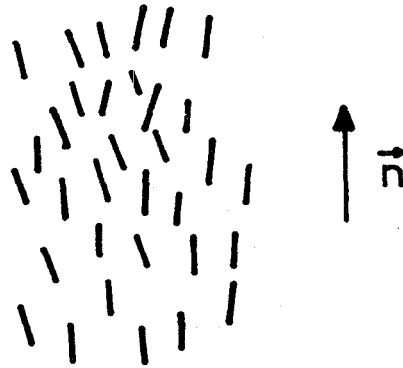
1.1.1. - Les différentes phases mésomorphes

Suivant la classification de FRIEDEL⁽¹⁵⁾, nous pouvons distinguer, dans les cristaux liquides, trois phases principales selon le type d'arrangement des molécules : les nématiques, les cholestériques et les smectiques. Dans les trois cas, les molécules, qui sont de forme allongée, tendent à s'aligner parallèlement les unes aux autres selon leur grand axe sur des distances grandes vis-à-vis des dimensions de la molécule.

a) Les nématiques

Sur la figure 1 est représenté schématiquement l'arrangement moléculaire d'un nématique.

- Figure 1 -



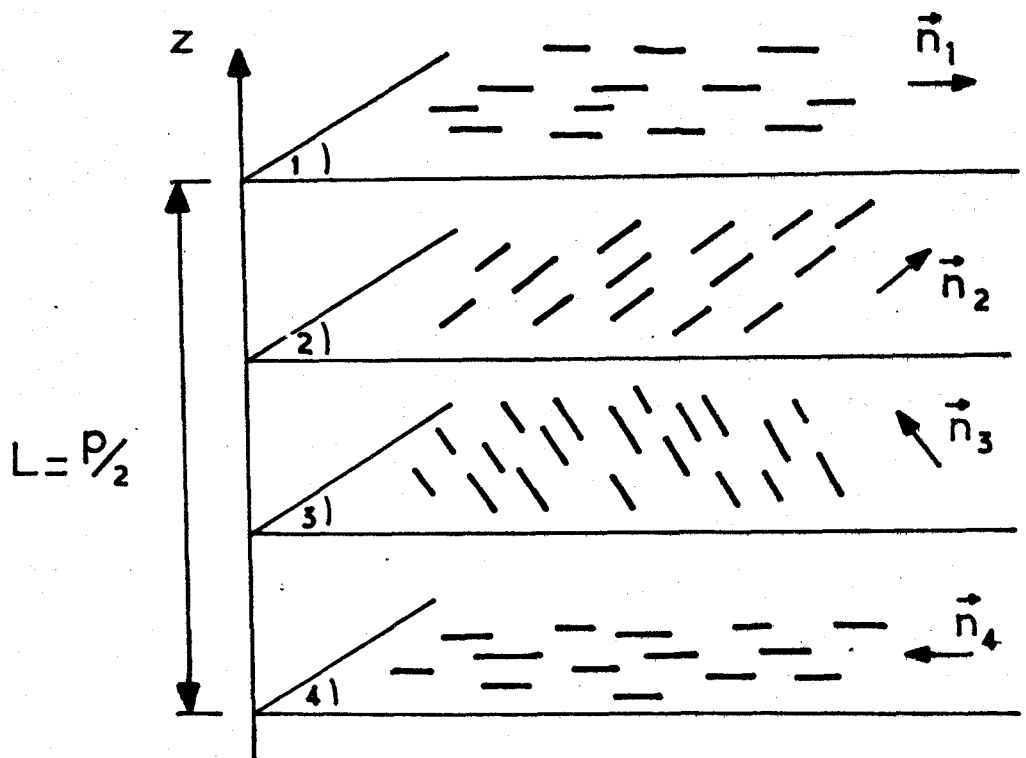
Bien que d'apparence liquide, le milieu est anisotrope. En effet, les molécules peuvent se déplacer dans les trois dimensions au sein du fluide, mais tendent à s'aligner selon un axe commun matérialisé sur la figure par un vecteur unitaire \vec{n} , usuellement appelé "directeur". Ainsi :

- un nématique est optiquement uniaxe, l'axe optique étant confondu avec \vec{n} .
- le système est complètement symétrique par rotation autour de \vec{n} .
- les états \vec{n} et $-\vec{n}$ sont équivalents.

b) Les cholestériques

La phase cholestérique est caractérisée par un arrangement moléculaire représenté par la figure 2.

- Figure 2 -



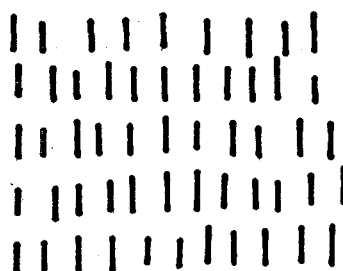
Nous avons, sur cette figure, schématisé cet arrangement par des plans parallèles contenant les molécules. Dans chacun d'eux, les molécules se comportent comme en phase nématique, et l'on peut y définir un directeur \vec{n} . Entre chaque plan, le directeur \vec{n} tourne d'un angle constant, formant ainsi une structure périodique en hélice selon l'axe z. La période L de la structure est égale à la moitié du pas "p" de l'hélice puisque les états \vec{n} et $-\vec{n}$ sont équivalents. L étant voisin de 3000 Å, la phase cholestérique a un pouvoir rotatoire considérable. Elle présente, en outre, une diffusion optique très sélective, et très sensible à la température.

c) Les smectiques

Dans la phase smectique, les molécules sont empilées par couches. On distingue trois types principaux de smectiques désignés respectivement : A (figure 3), C (figure 4) et B.

- smectiques A

- Figure 3 -



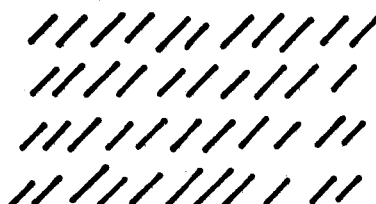
Ils sont caractérisés par les propriétés suivantes :

. Dans le plan des couches, les molécules peuvent se déplacer librement, à condition de garder leurs grands axes parallèles. Chaque couche se comporte ainsi comme un liquide à deux dimensions.

. Le matériau est optiquement uniaxe. Le grand axe des molécules, qui coïncide avec l'axe optique, est perpendiculaire au plan des couches.

- smectiques C

- Figure 4 -



Dans ce cas encore, chaque couche se comporte comme un liquide à deux dimensions.

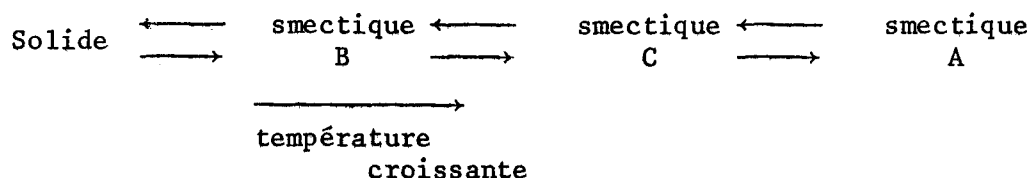
. Le matériau est optiquement biaxe, l'axe longitudinal des molécules fait un angle différent de $\frac{\pi}{2}$ avec le plan des couches.

- smectiques B

Les smectiques B ont une structure analogue à celles des smectiques A ou C mais avec un arrangement beaucoup plus rigide et ordonné.

. Chaque couche, cette fois, se comporte comme un solide à deux dimensions.

Ainsi, si un composé présente successivement les trois phases smectiques précédentes, l'ordre dans lequel elles apparaîtront, avec la température T, sera toujours celui schématisé par la figure 5.



- Figure 5 -

1.1.2. - Caractères des molécules constituant les phases mésomorphes

A partir de l'analyse des différentes structures mésomorphes, nous pouvons donner la configuration générale des molécules constituant ces substances. (6).

Les molécules sont généralement :

- de forme allongée et rectiligne
 - rigides sur leur grand axe d'où la présence de cycles aromatiques, et de doubles ou triples liaisons selon cet axe.
 - de faible encombrement transversal, ce qui exclut pratiquement toute substitution en "ortho" ou "méta" des cycles aromatiques.
- Enfin, elles possèdent généralement des groupements plus ou moins flexibles à leurs extrémités qui favoriseront la fluidité du système.

Par la suite, nous schématiserons ces molécules par un ellipsoïde de révolution dont les dimensions usuelles sont de quelques dizaines d'angströms pour la longueur et de quelques angströms pour la largeur.

1.1.3. - Applications et importance technologique

Les propriétés originales des cristaux liquides ont trouvé des applications pratiques dont le nombre et le type ne cessent de croître^(16,17) (*). Citons par exemple les variations très sensibles de coloration des cholestériques qui ont conduit à des applications aussi diverses que le contrôle thermique des composants électroniques, la visualisation des ondes électromagnétiques hyperfréquences dans les structures microbandes⁽¹⁸⁾, la détection d'anomalies dans la circulation sanguine ou de tumeurs sous-cutanées, ou enfin la réalisation de thermomètres à très faible inertie thermique.

Le phénomène de "diffusion dynamique" décrit par HEILMEIER⁽³⁾ dans les nématiques a conduit notamment à la réalisation de dispositifs à affichage numérique ou d'écrans plats de télévision.

Les cristaux liquides sont également utilisés en analyse chimique (chromatographie en phase gazeuse), et comme solvants en résonance magnétique nucléaire.

Ces quelques applications suffisent à montrer l'intérêt de l'étude de ces structures, en vue, non seulement de comprendre les mécanismes à l'origine de leurs propriétés, mais également en vue de trouver de nouvelles utilisations.

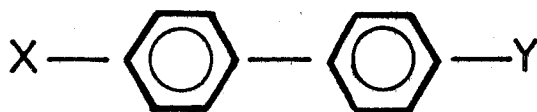
1.2. - LES NEMATIQUES

Dans ce travail, nous nous sommes limité à l'étude de la plus simple des trois structures de base rencontrées dans les cristaux liquides : la structure nématique.

1.2.1. - Structure moléculaire

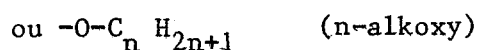
La structure moléculaire des phases nématiques a déjà fait l'objet d'études chimiques détaillées^(6,11,12). Deux formes de molécules organiques sont le plus souvent rencontrées :

a)

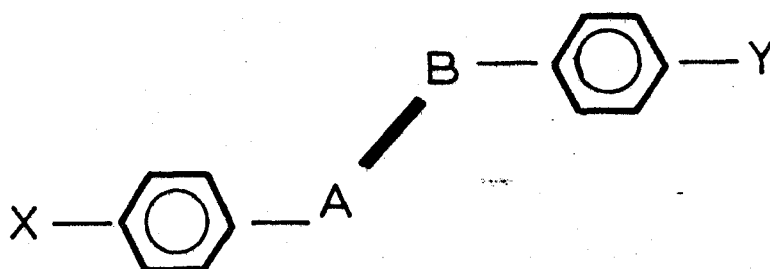


(*) On trouvera dans ces références les principales applications accompagnées de la bibliographie s'y rapportant.

Structure de type biphényl (deux cycles aromatiques associés directement), où X et Y sont des groupements plus ou moins flexibles tels que⁽¹⁹⁾ :



b)



Structure qui nous intéresse plus particulièrement où l'on a deux cycles aromatiques para-substitués, liés rigidement entre eux par une double ou triple liaison A-B. Les extrémités X et Y sont, en général, des chaînes partiellement flexibles de type alkyl ou alkoxy.

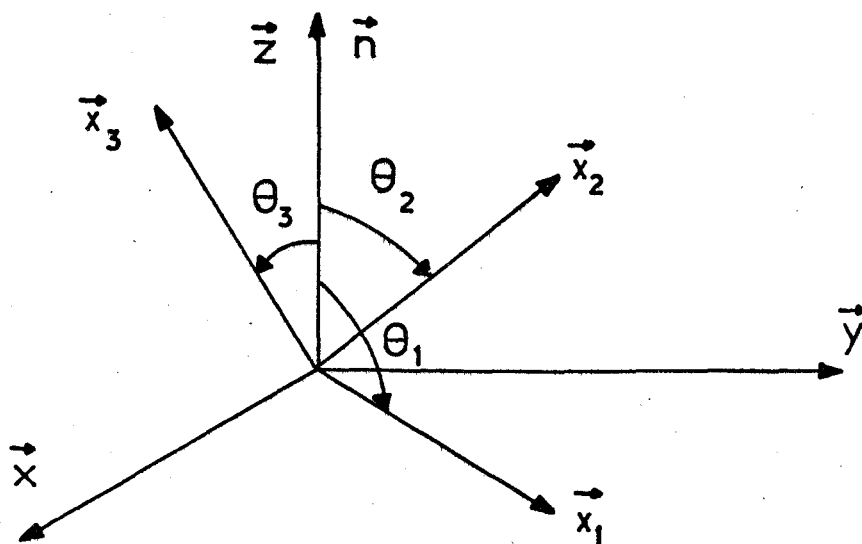
Cette configuration se retrouve dans de nombreux nématiques connus actuellement. Dans le tableau 1, sont rassemblés quelques exemples de groupements centraux A-B rencontrés dans la littérature avec les références se rapportant à leur synthèse chimique.

A — B	Type	Références
-CH = N-	azométhines	20
- N = N-	azobenzènes	21
- NO = N-	azoxybenzènes	22a
- O = CO -	Benzoates	22b, c
- CH = CH -	Stilbènes	23
- C ≡ C -	tolanes	24

1.2.2. - Le paramètre d'ordre

Nous avons vu au paragraphe 1.1. (figure 1) que l'arrangement des molécules dans une structure nématique était caractérisé par une orientation moyenne du grand axe des molécules : le directeur \vec{n} . En un point donné de l'échantillon, l'orientation propre du grand axe d'une molécule diffère de celle de \vec{n} par suite de l'agitation thermique. Néanmoins, il subsiste un "ordre moyen" que l'on peut représenter par un tenseur S_{ij} , primitivement introduit par SAUPE⁽²⁵⁾, et appelé "tenseur d'ordre".

Ce tenseur est défini selon un système d'axes orthonormés x_i ($i = 1, 2, 3$) liés à la molécule par rapport au directeur \vec{n} . Celui-ci est dirigé selon l'axe OZ d'un système d'axes fixes orthonormés $\vec{OX}, \vec{OY}, \vec{OZ}$.



- Figure 6 -

Si θ_i sont les angles (\vec{n}, \vec{x}_i) , les éléments du tenseur sont donnés par :

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \langle 3 \cos \theta_i \cos \theta_j - \delta_{ij} \rangle$$

avec $i, j = 1, 2, 3$

où le symbole $\langle \rangle$ représente une valeur moyenne prise sur l'ensemble des molécules et δ le symbole de Kronecker.

C'est un tenseur de trace nulle qui, si l'on se place dans les axes propres de la matrice $|S_{ij}|$, donne pour un matériau uniaxe (cas des nématiques) deux valeurs propres identiques $S_{11} = S_{22}$. De plus, si la molécule est symétrique autour de son grand axe \vec{x}_3 , ce que nous supposons dans la suite de ce travail, le tenseur d'ordre S_{ij} se réduit à un seul terme : le "paramètre d'ordre" S . En posant $\theta_3 = \theta$, on obtient :

$$S = \frac{1}{2} \left| 3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1 \right| \tag{1}$$

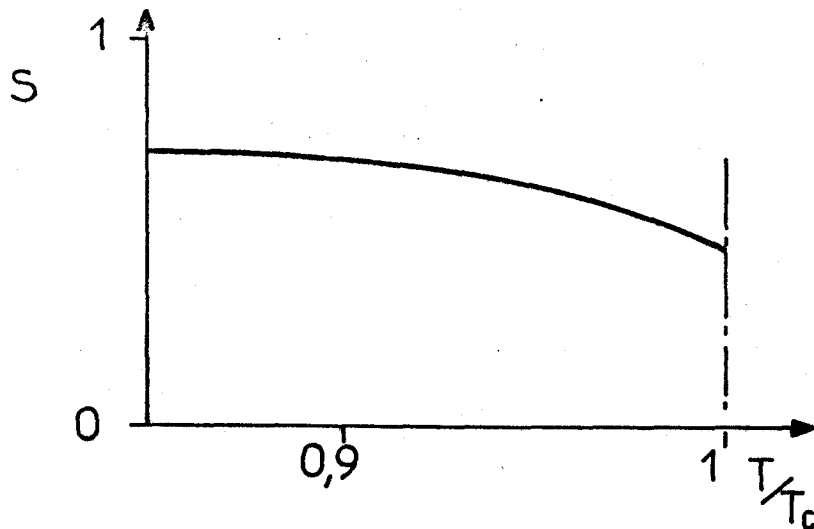
$$\text{avec } \langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\int \int \int \cos^2 \theta f_N(\theta) d\Omega}{\int \int \int f_N(\theta) d\Omega}$$

où $f_N(\theta)$ est la fonction de distribution angulaire à l'équilibre et $d\Omega$ l'élément d'angle solide.

- Pour un nématique parfaitement orienté, $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1$ d'où $S=1$.

- Pour un désordre total, $\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3}$ soit $S = 0$. Ce cas correspond à la phase isotrope.

MAIER et SAUPE (26,27), par une théorie statistique tenant compte explicitement de l'interaction entre les molécules les plus proches, ont exprimé la variation de S avec la température T . Ils ont montré que, en première approximation, S était une fonction universelle du rapport $\frac{T}{T_c}$ où T_c est la température de transition "nématique-liquide isotrope". On obtient ainsi une courbe (figure 7) valable pour tous les nématiques. Elle montre notamment qu'à la transition nématique-liquide isotrope le paramètre d'ordre S vaut 0,44.



- Figure 7 -

Bien qu'approximative⁽¹³⁾, cette théorie nous permettra d'évaluer l'ordre de grandeur de S à une température donnée, connaissant la température de transition "nématique-liquide isotrope" du nématique considéré.

1.2.3. - Orientation par des forces extérieures

L'orientation des molécules d'un nématique par des forces extérieures est une propriété importante de ces substances. Elle est en effet à la base de leurs principales applications. Envisageons successivement les trois méthodes d'orientation les plus courantes : orientations mécanique, en champ magnétique, et en champ électrique.

a) Orientation mécanique par les parois

L'orientation mécanique d'un nématique par les parois peut se faire de deux façons différentes. Si les parois sont très propres (nettoyage chimique), les molécules tendent à s'y aligner perpendiculairement. D'autre part, en utilisant la méthode de CHATELAIN⁽²⁸⁾, on peut orienter les molécules entre deux parois convenablement frottées, suivant la direction de frottement.

Ainsi, puisque chaque échantillon de mesure est limité par les parois solides de la cellule, il est nécessaire soit de définir les conditions aux limites sur ces parois, soit de rendre négligeables leurs effets d'orientation.

b) Orientation en champ magnétique (13)

La plupart des molécules organiques sont diamagnétiques. Ce diamagnétisme devient particulièrement important lorsqu'elles sont aromatiques ce qui est le cas des nématiques envisagés dans ce travail (tableau 1). Pour des raisons énergétiques, un cycle aromatique tend à mettre son plan parallèlement au champ magnétique \vec{H} . Ainsi \vec{H} tend à orienter l'axe longitudinal de la molécule parallèlement à sa direction. Sur une molécule isolée, l'énergie de couplage est toujours très faible vis-à-vis de l'agitation thermique. Par contre, pour une préparation nématique où les molécules s'orientent toutes ensemble, cette énergie devient très grande vis-à-vis de l'agitation thermique, et l'on observe un effet d'orientation uniforme. Le directeur \vec{n} tend alors à devenir colinéaire à \vec{H} .

Dans le cas d'un échantillon nématique limité par les parois d'une cellule, le champ \vec{H} doit avoir une valeur suffisante pour minimiser les effets d'orientation liés aux parois. La longueur de cohérence magnétique ξ doit être faible devant l'épaisseur de l'échantillon. Elle est donnée par la relation⁽¹³⁾ :

$$\zeta \approx \left(\frac{K}{x_a} \right)^{1/2} \frac{1}{H} \text{ en c.g.s.}$$

où K est une constante élastique et x_a l'anisotropie de la susceptibilité magnétique de la molécule. En prenant $K \sim 10^{-6}$ dynes (13), $x_a \sim 10^{-7}$ c.g.s. (29) (30), et un champ H de 10^4 Gauss, on obtient $\zeta \approx 3 \mu\text{m}$.

c) Orientation en champ électrique

Nous avons vu au paragraphe 1.1.1. qu'un nématique était uniaxe. Nous pouvons donc définir deux constantes diélectriques principales $\epsilon'_{\parallel 0}$ et $\epsilon'_{\perp 0}$ suivant la direction d'orientation du champ électrique de mesure \vec{E} . $\epsilon'_{\parallel 0}$ est mesurée lorsque le champ électrique \vec{E} est parallèle au directeur \vec{n} , et $\epsilon'_{\perp 0}$ lorsque \vec{E} est perpendiculaire à \vec{n} . L'anisotropie diélectrique qui en résulte est alors définie par : $\Delta\epsilon'_0 = \epsilon'_{\parallel 0} - \epsilon'_{\perp 0}$. Elle peut être soit positive, soit négative selon la structure chimique des molécules constituant l'échantillon nématique.

Ainsi, l'action d'un champ électrique statique est analogue à celle d'un champ magnétique. Toutefois, cette action entraîne des effets beaucoup plus complexes, faisant intervenir différents paramètres tels que le degré de pureté de l'échantillon. L'ensemble de ces phénomènes a été étudié notamment par HELFRICH (31) et DE GENNES (13).

Remarque

Signalons les travaux de CARR (32 à 39) qui a étudié l'influence simultanée des champs magnétique et électrique sur l'orientation de différentes phases nématiques.

CHAPITRE 2 : CONDITIONS EXPERIMENTALES

2.1. - LES NEMATIQUES ETUDIES

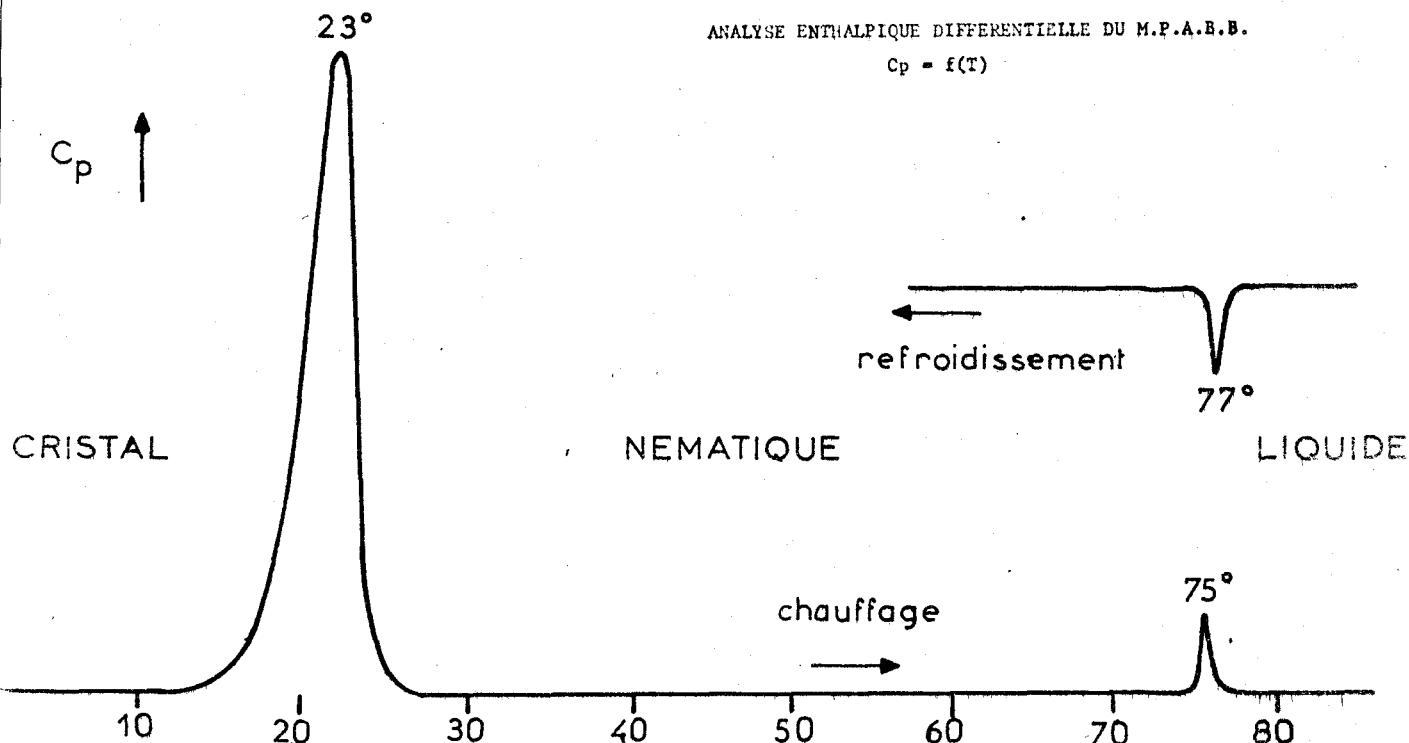
Au cours de ce travail, nous avons étudié deux nématiques correspondant respectivement au groupe des azoxybenzènes et au groupe des tolanes (§ 1.2.1., tableau 1). Différentes considérations nous ont guidés pour effectuer ce choix. D'une part, ces deux composés sont chimiquement stables, et nématiques au voisinage de la température ambiante ; d'autre part, ils présentent des anisotropies diélectriques quasi-statiques de signes contraires (négative pour l'azoxybenzène, positive pour le tolane).

2.1.1. - p-méthoxyphénylazoxy p'-butylbenzène (M.P.A.B.B.)

Ce composé, que nous désignerons par la suite par ses initiales MPABB, est nématique dans la gamme de température 46-76°C selon les caractéristiques données par le constructeur⁽⁴⁰⁾.

Les températures de transition (T_N transition solide-nématique et T_C transition nématique-liquide) ont été contrôlées par analyse enthalpique différentielle (A.E.D.) au microcalorimètre Perkin Elmer DSC 18⁽⁴¹⁾. Le diagramme obtenu donnant la variation de capacité calorifique en fonction de T est représenté sur la figure 8. Il montre qu'à température décroissante, la transition nématique-solide disparaît indiquant un phénomène de surfusion assez courant dans les cristaux liquides (la cristallisation peut réapparaître après quelques heures).

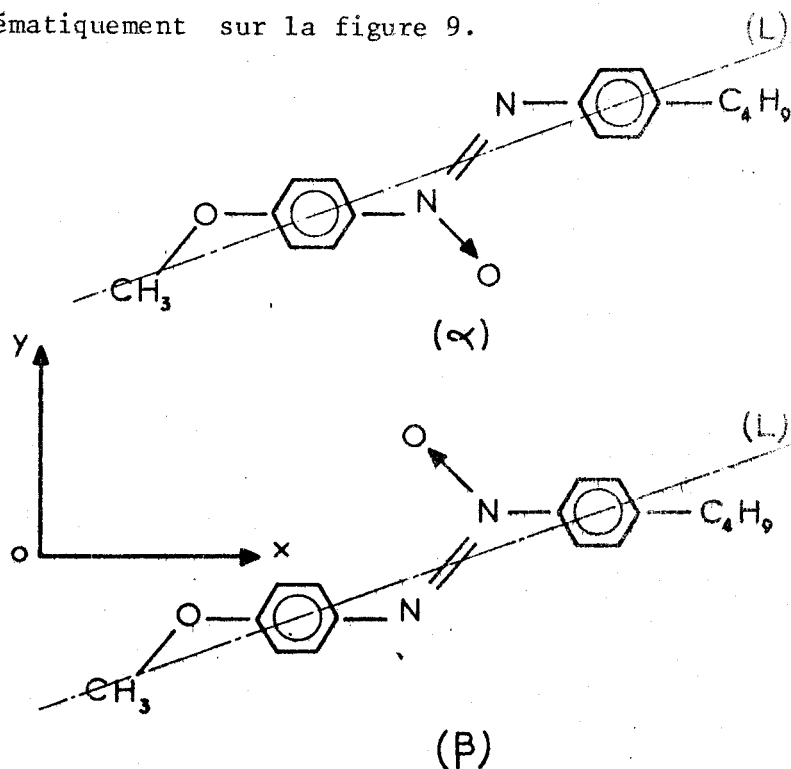
- Figure 8 -



Le M.P.A.B.B. est constitué d'un mélange eutectique de deux isomères α et β représentés schématiquement sur la figure 9.

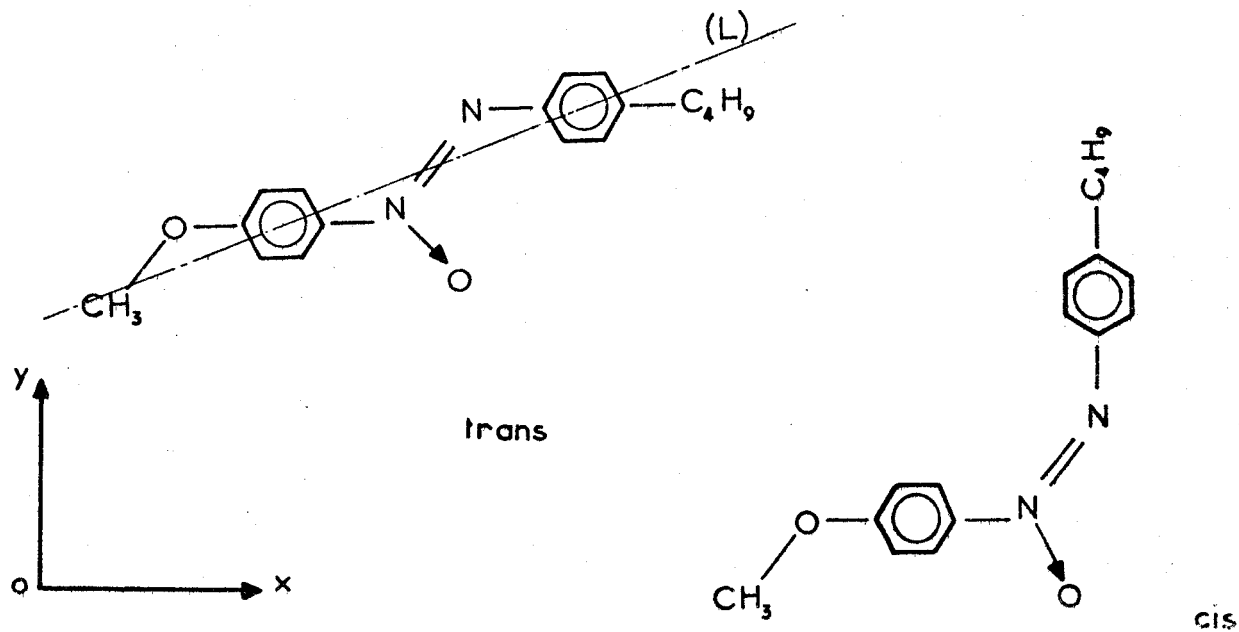
- Figure 9 -

ISOMERES α ET β DU P-METHOXYPHENYLAZOXY P'-BUTYLBENZENE



La composition de l'eutectique est d'environ 60% d'isomères α et 40% d'isomères β (42).

Chacun des deux isomères existe sous les deux formes dérivées "trans" et "cis" (figure 10).



- Figure 10 -

FORMES DERIVEES "TRANS" ET "CIS" DE L'ISOMERE (α) DU M.P.A.B.B.

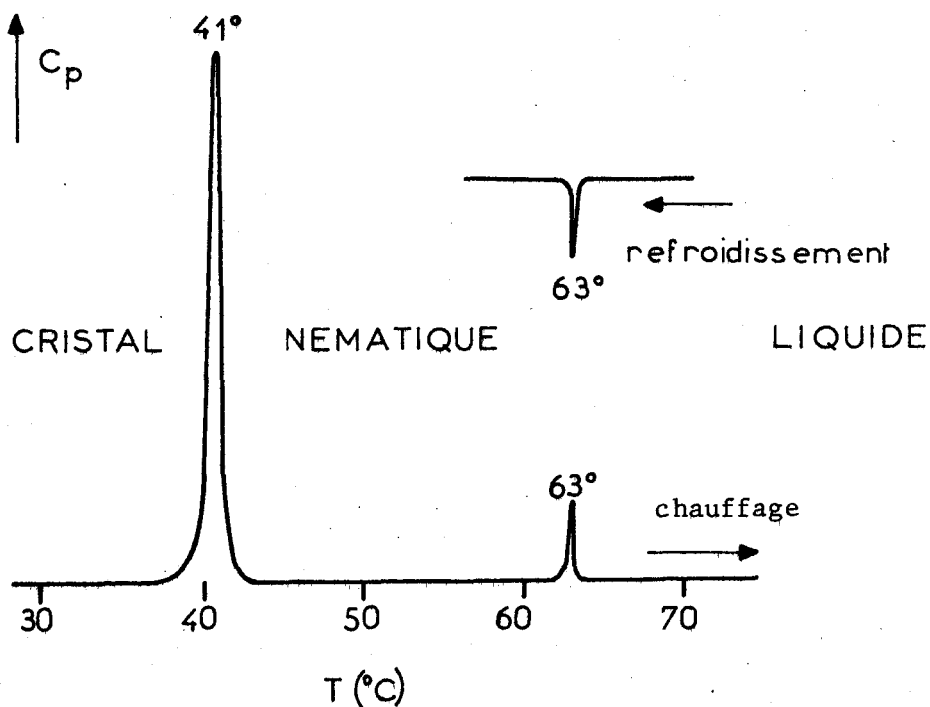
En raison de l'encombrement stérique entre les deux phényles substitués, le dérivé "cis" est fortement défavorisé pour les deux isomères⁽⁴³⁾.

Par la suite, nous verrons que l'utilisation d'un mélange ne compliquera pas sensiblement l'interprétation des spectres diélectriques obtenus pour ce composé.

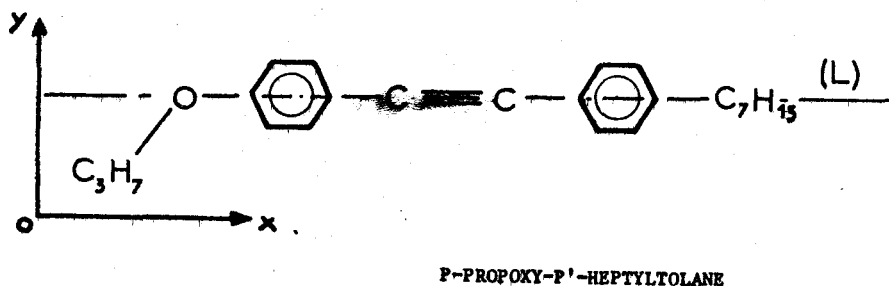
2.1.2. - p-propoxy-p'-heptyltolane (P.H.T.)

Le p-propoxy-p'-heptyltolane, que nous désignerons par ses initiales P.H.T. est nématique dans la gamme de température 41-63°C^(24,44,45). Le diagramme obtenu par analyse enthalpique différentielle est donné sur la figure 11.

- Figure 11 -



Sur la figure 12 est représentée schématiquement la molécule du P.H.T.



P-PROPOXY-P'-HEPTYLTOLANE

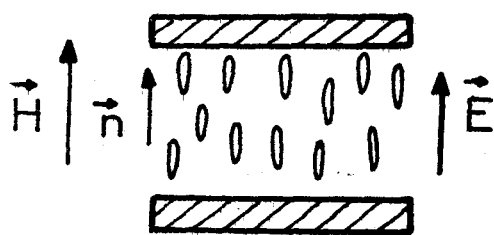
- Figure 12 -

2.2. - TECHNIQUES DE MESURE

Les techniques de mesure utilisées permettent de relever simultanément les parties réelle ϵ' et imaginaire ϵ'' de la permittivité complexe $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ du matériau à étudier. Dans ce paragraphe, nous présentons les cellules de mesure ainsi que les dispositifs associés. On trouvera en annexe les calculs détaillés permettant d'obtenir ϵ' et ϵ'' suivant le type de cellule envisagé.

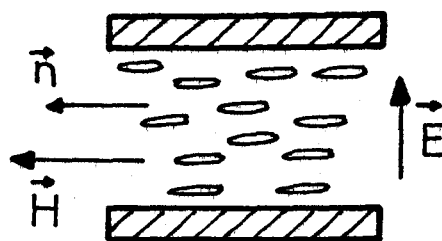
2.2.1. - Les cellules de mesure

Nous avons vu au paragraphe 1.2.3. que l'on peut définir pour un nématique, deux permittivités principales $\epsilon_{//}^*$ et ϵ_{\perp}^* suivant l'orientation du champ électrique \vec{E} par rapport au directeur \vec{n} . Pour effectuer la mesure de ces deux permittivités, il faut orienter le nématique par rapport au champ électrique de mesure. Nous utilisons pour cela un champ magnétique \vec{H} qui tend à rendre colinéaires \vec{H} et \vec{n} . Ainsi, nous obtenons deux géométries, "parallèle" et "perpendiculaire", illustrées par les figures 13a et 13b dans le cas d'un condensateur plan.



- Figure 13 a -

"Géométrie parallèle"



- Figure 13 b -

"Géométrie perpendiculaire"

Dans l'élaboration des cellules de mesure, trois impératifs ont été respectés :

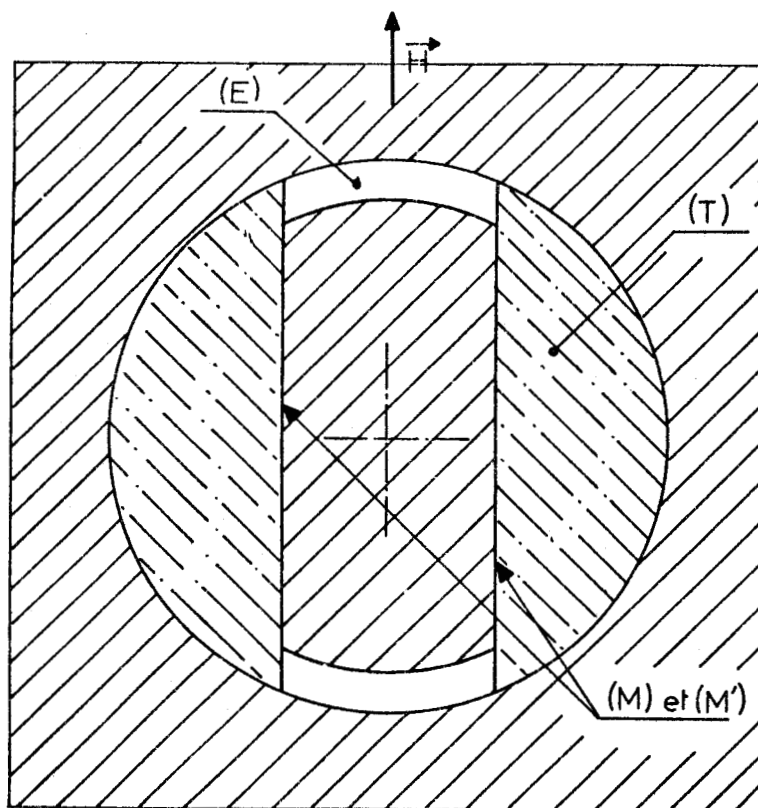
- utilisation d'un volume minimum de produit
- possibilité d'orientation du nématique dans les deux directions principales de mesure. Cette condition exclut toute cellule de type coaxial et nécessite, dans le cas d'une orientation par champ magnétique, des dimensions extérieures réduites de façon à obtenir une intensité de champ magnétique suffisante (entrefer ≤ 3 cm pour obtenir $H \geq 8$ kG).

- gamme de fréquences aussi large que possible pour éviter les transferts de produit d'une cellule à l'autre.

Pour couvrir la gamme 1 Hz - 26 GHz, nous avons utilisé deux types de cellule réalisés au laboratoire.

a) Cellule à constantes localisées (1 Hz-2 GHz)

Cette cellule originale a été mise au point spécialement pour l'étude des nématiques. Son schéma de principe est donné par la figure 14.



- Figure 14 -

E : ECHANTILLON
T : TEFLON - \vec{H} : DIRECTION DU CHAMP MAGNETIQUE

Elle est obtenue à partir d'une structure coaxiale dont les dimensions sont les suivantes : hauteur 10 mm, distances interélectrodes 300 μm ou 150 μm . Le conducteur central a été modifié en pratiquant deux méplats M et M'. Une partie du volume interélectrodes est occupée par du téflon (T), et l'autre par l'échantillon (E). Cette structure particulière rend possible la mesure de l'anisotropie diélectrique par une rotation de $\frac{\pi}{2}$ de la cellule autour de son axe longitudinal par rapport à la direction \vec{H} du champ magnétique.

Les figures 15 et 16 donnent une vue détaillée de l'ensemble de la cellule. Sa partie active est limitée, à une extrémité, par la pièce de téflon (T), qui sert de centrage au conducteur central, et à l'autre, par un mica qui en détermine le plan d'entrée. La cellule est solidaire d'une transition thermique en acier inoxydable, de façon à y limiter les pertes de calories. Ainsi, elle est isolée thermiquement du dispositif de mesure.

b) Cellules "guide d'ondes" (7 GHz-26 GHz)

Le schéma complet de cette cellule est donné sur la figure 17. Elle est constituée d'un guide d'ondes court-circuité à une extrémité et limité à l'autre par un mica qui en définit le plan d'entrée. Nous avons utilisé trois standards selon la gamme de fréquences envisagée.

- Standard bande X - Gamme 7 - 12 GHz
- Standard bande Q - Gamme 12 - 18 GHz
- Standard bande K - Gamme 18 - 26 GHz

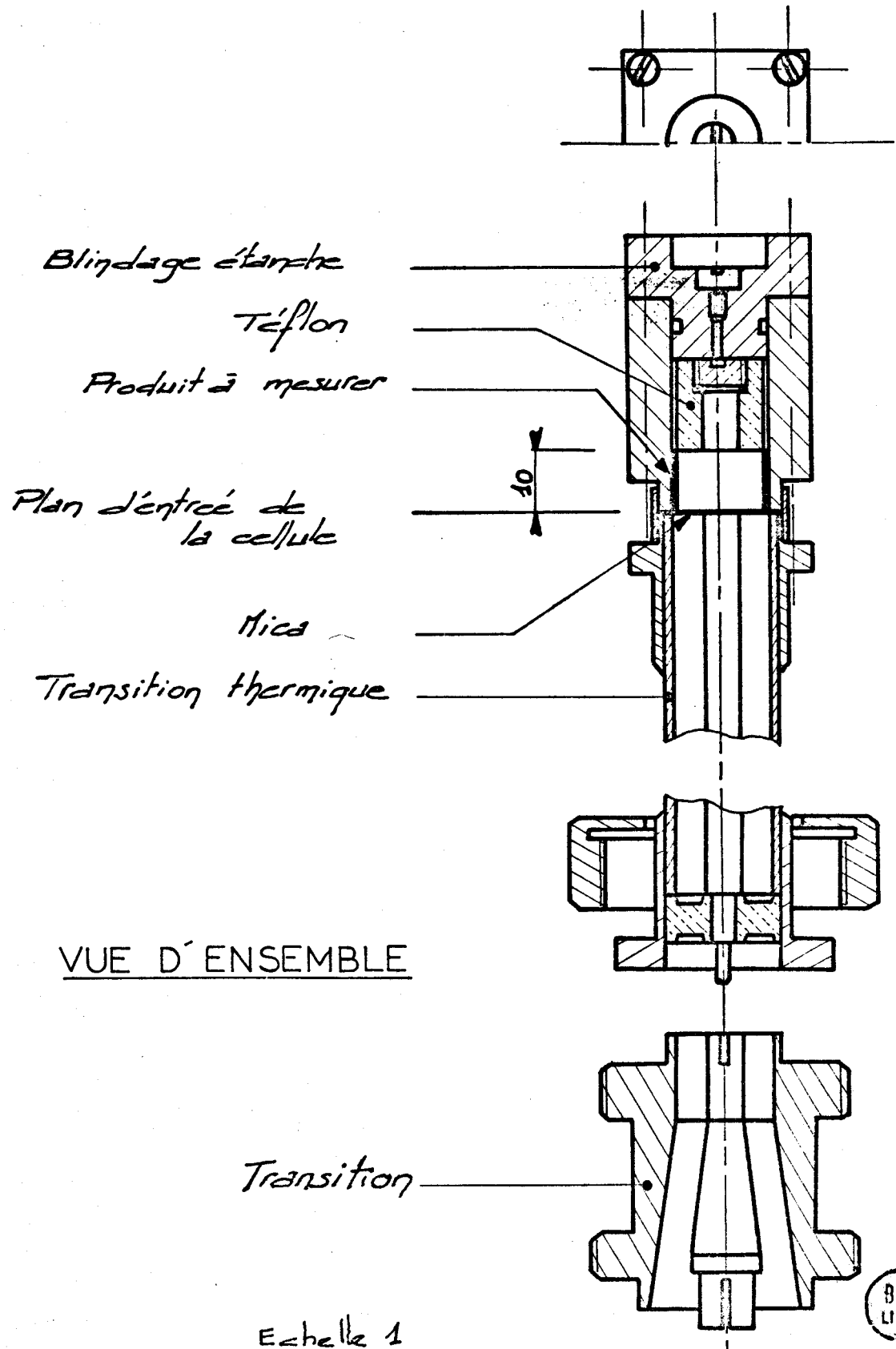
Les longueurs des cellules choisies sont celles permettant l'utilisation d'un volume minimum de produit.

Comme pour la cellule à constantes localisées, la mesure de l'anisotropie est obtenue en faisant tourner la cellule de $\frac{\pi}{2}$ autour de son axe longitudinal par rapport à la direction du champ magnétique \vec{H} .

Dans le tableau 2, nous avons résumé les principales caractéristiques des différentes cellules utilisées dans ce travail.

- Figure 15 -

CELLULE A CONSTANTES LOCALISEES



VUE D'ENSEMBLE

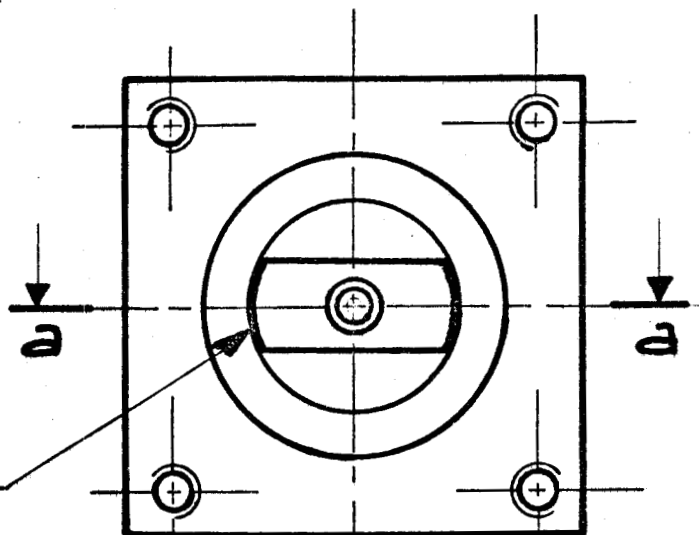
Echelle 1

BUS LILLE

- Figure 16 -

CELLULE A CONSTANTES LOCALISEES

VUE DETAILLEE



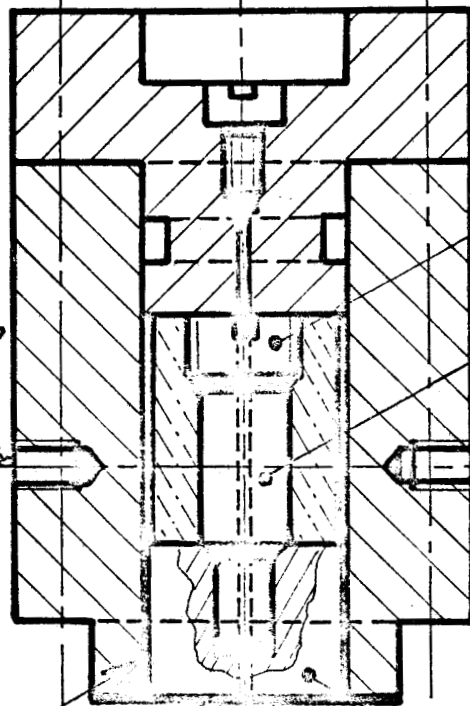
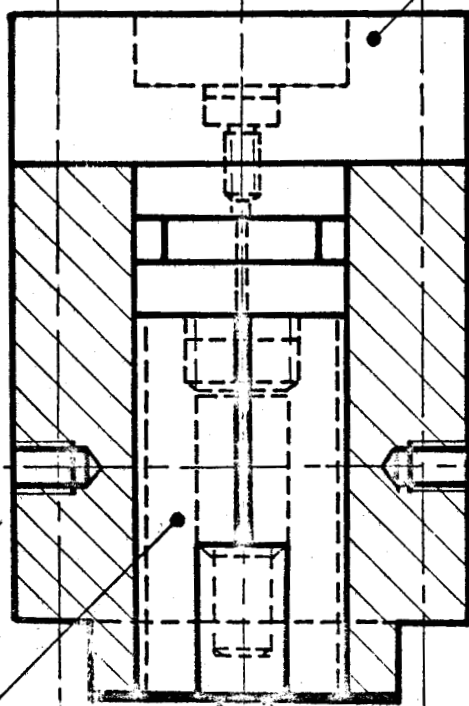
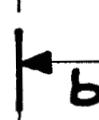
produit à mesurer

vue partielle
bb



blindage étanche

Coupe **aa**



*trous fixation
plaques de
mise
en température*

vis nylon

*axe nylon
centrage*

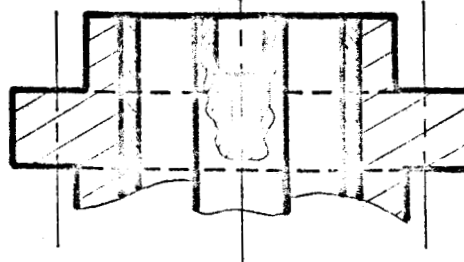
*pièce centrage
téflon*

*produit à
mesurer*

*conducteur
central*



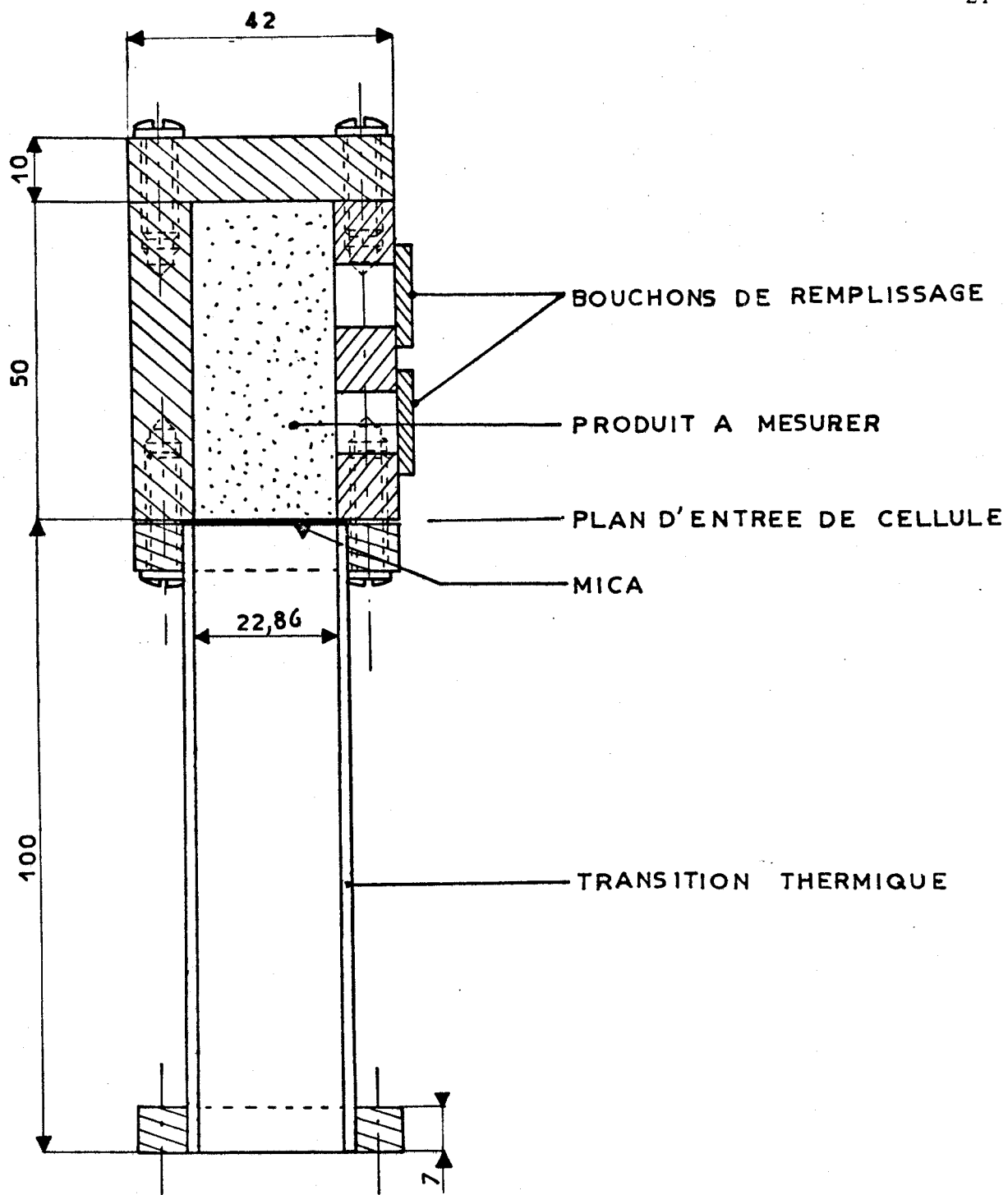
Mica



**BUS
LILLE**

transition thermique

Echelle 2



- Figure 17 - CELLULE GUIDE D'ONDES



Type de Cellule	Principales dimensions en mm	Volume de l'échantillon en cm ³	Capacité active en pF
Constantes localisées I	hauteur = 10 largeur = 6,2 dist. = 0,3 int.élec.	~ 0,04	3,95
Constantes localisées II	hauteur = 10 largeur = 6,2 dist. = 0,15 int.élec.	~ 0,02	7,70
Cellule guides d'ondes bande X	largeur = 22,86 hauteur = 10,16 longueur = 15	~ 3,5	-
Cellule guides d'ondes bande P	largeur = 15,8 hauteur = 7,90 longueur = 25	~ 3	-
Cellule guides d'ondes bande K	largeur = 10,67 hauteur = 4,32 longueur = 25	~ 1,2	-

Tableau 2 : Caractéristiques des différentes cellules de mesure

2.2.2. - Les dispositifs de mesure

Les dispositifs de mesure associés aux cellules sont d'origine commerciale ou ont été réalisés entièrement au laboratoire.

a) Ponts ou bancs de mesure

La tableau 3 résume les principales caractéristiques des ponts ou bancs de mesure utilisés dans ce travail de 1 Hz à 26 GHz^(46,47).

b) Mise en température des échantillons

L'étude diélectrique a été conduite dans une gamme de température comprise entre 25°C et 100°C.

Les cellules sont mises en température par des résistances chauffantes intégrées. Le système est régulé électroniquement par un dispositif qui compare la température affichée à celle indiquée par un capteur (résistance au platine) en contact avec la cellule.

Bande de fréquence de mesure	dispositifs de mesure	Principe	Cellule associée	Gamme de fréquence d'utilisation
1 Hz à 100 kHz	Pont IR 1 Pont General Radio 716	Comparateur Comparateur	1 seule cellule	1 Hz - 200 Hz 70Hz- 200kHz
100 kHz à 100 MHz	Résonateur	Résonateur	à constantes	100 kHz-100MHz
100 MHz à 5 GHz	Ligne coaxiale Ferisol ou Rohde et Schwarz	T.O.S.	localisées	100 MHz- 5 GHz
8 à 26 GHz	Banc 1 Banc 2 Banc 3	Réfecto- mètre	Cellules guides d'ondes	8 - 12 GHz 12 - 18 GHz 18 - 26 GHz

Tableau 3 : Caractéristiques des différents ponts ou bancs de mesure utilisés.

c) Orientation des nématiques

Nous avons vu que, pour effectuer la mesure des deux permittivités principales $\epsilon_{//}^*$ et ϵ_{\perp}^* , il faut orienter uniformément le nématique. Ceci est obtenu au moyen d'un champ magnétique \vec{H} . Pour rendre négligeables les effets d'orientation par les parois des cellules, il est nécessaire d'utiliser un champ magnétique $H \geq 8$ kG. Cette condition est obtenue pour un entrefer ≤ 3 cm avec l'électro-aimant utilisé dans ce travail (BEAUDOUIN TYPE D 7 A).

CHAPITRE 3 : RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans ce chapitre, nous avons regroupé l'ensemble des résultats obtenus pour les deux composés nématiques étudiés : le M.P.A.B.B. et le P.H.T. Les mesures ont été effectuées en phase nématique dans les deux directions principales de mesure ($\vec{E} // \vec{n}$ et $\vec{E} \perp \vec{n}$), et en phase isotrope.

3.1. - METHODES DE MESURE

L'étude expérimentale peut être conduite de deux façons différentes et complémentaires.

3.1.1. - Méthode à fréquence fixe et température variable

Cette méthode est utilisée pour l'étude du régime quasi-statique. Elle permet de déterminer, avec une grande précision, les variations des constantes diélectriques $\epsilon'_{//0}$, $\epsilon'_{\perp 0}$ (phase nématique) et ϵ'_{iso} (phase isotrope) en fonction de la température T. Nous en déduisons ainsi, l'évolution avec T de l'anisotropie quasi-statique, paramètre important des nématiques en vue de leurs applications.

3.1.2. - Méthode à température fixe et fréquence variable

Cette méthode, à large bande de fréquences (1 Hz - 26 GHz) permet d'avoir une vue globale de la dynamique moléculaire des nématiques étudiés. C'est une méthode assez longue car elle nécessite l'utilisation de plusieurs ponts ou bancs de mesure (§ 2.2.2.).

3.2. - ALLURE GENERALE DES SPECTRES

L'allure générale des spectres obtenus est sensiblement identique pour les deux nématiques envisagés. Les figures 18a et 18b montrent les variations, avec la fréquence, des parties réelle ϵ' et imaginaire ϵ'' de la permittivité complexe ϵ^* du M.P.A.B.B. à deux températures :

- l'une (figure 18a), en phase nématique $T = 60^{\circ}\text{C}$, dans les deux directions principales ($\vec{E} // \vec{n}$; $\vec{E} \perp \vec{n}$)

- l'autre (figure 18b) en phase isotrope $T = 90^{\circ}\text{C}$.

Les figures 19a et 19b donnent les mêmes variations dans le cas du P.H.T. Avec celui-ci, les températures choisies sont : $T = 59^{\circ}\text{C}$ en phase nématique et $T = 75^{\circ}\text{C}$ en phase isotrope.

Sur tous les spectres, on peut distinguer trois parties :

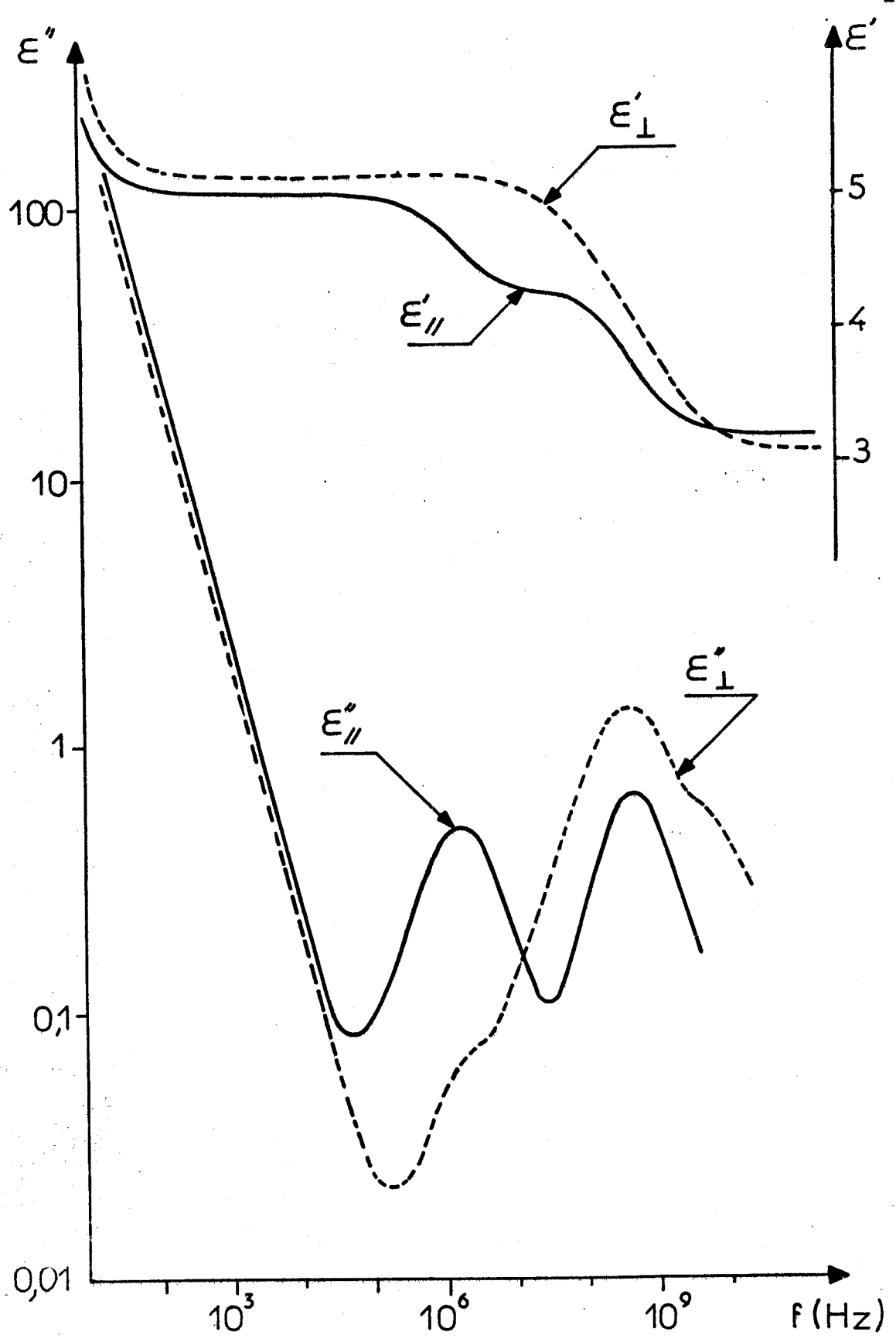
- la première de 1 Hz à 100 Hz, indique un phénomène de polarisation aux électrodes qui se traduit par un accroissement simultané des ϵ' et ϵ'' vers les basses fréquences. Cette polarisation est provoquée par l'accumulation de porteurs de charge le long des électrodes, d'où la formation d'une double couche qui tend à augmenter la capacité active de la cellule. C'est un phénomène parasite non linéaire que l'on peut minimiser en augmentant la distance interélectrodes.

- la deuxième de 100 Hz à 10 kHz, met en évidence une conductivité importante caractérisée par une décroissance linéaire de $\log \epsilon''$ avec une pente "-1" à ϵ' constant.

Sur les figures 18a et 19a, relatives à la phase nématique, nous remarquons que la conductivité est anisotrope. Elle est plus grande dans la direction parallèle de mesure. On retrouve le résultat obtenu par SVEDBERG^(48,49) : l'écoulement des charges est plus facile dans une direction parallèle au grand axe des molécules du nématique.

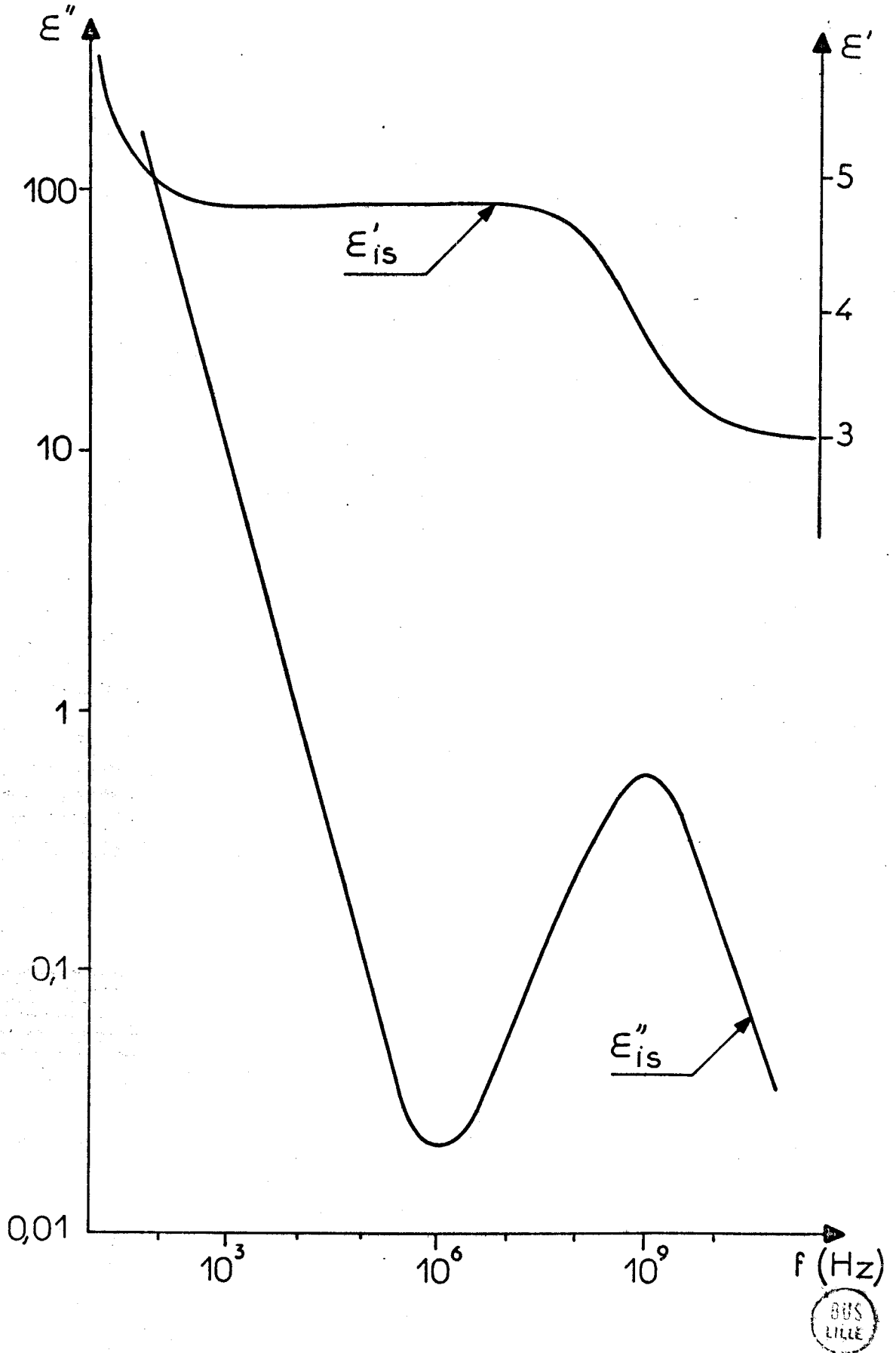
- la troisième, de 10 kHz à 26 GHz, montre des mécanismes d'absorption diélectrique liés à la dynamique moléculaire des échantillons. En phase nématique (figures 18a et 19a), l'absorption observée est très différente suivant la direction de mesure considérée.

Afin de caractériser plus précisément cette dernière partie des spectres, une étude systématique des ϵ^* , en fonction de la température a été effectuée aussi bien en phase nématique qu'isotrope.

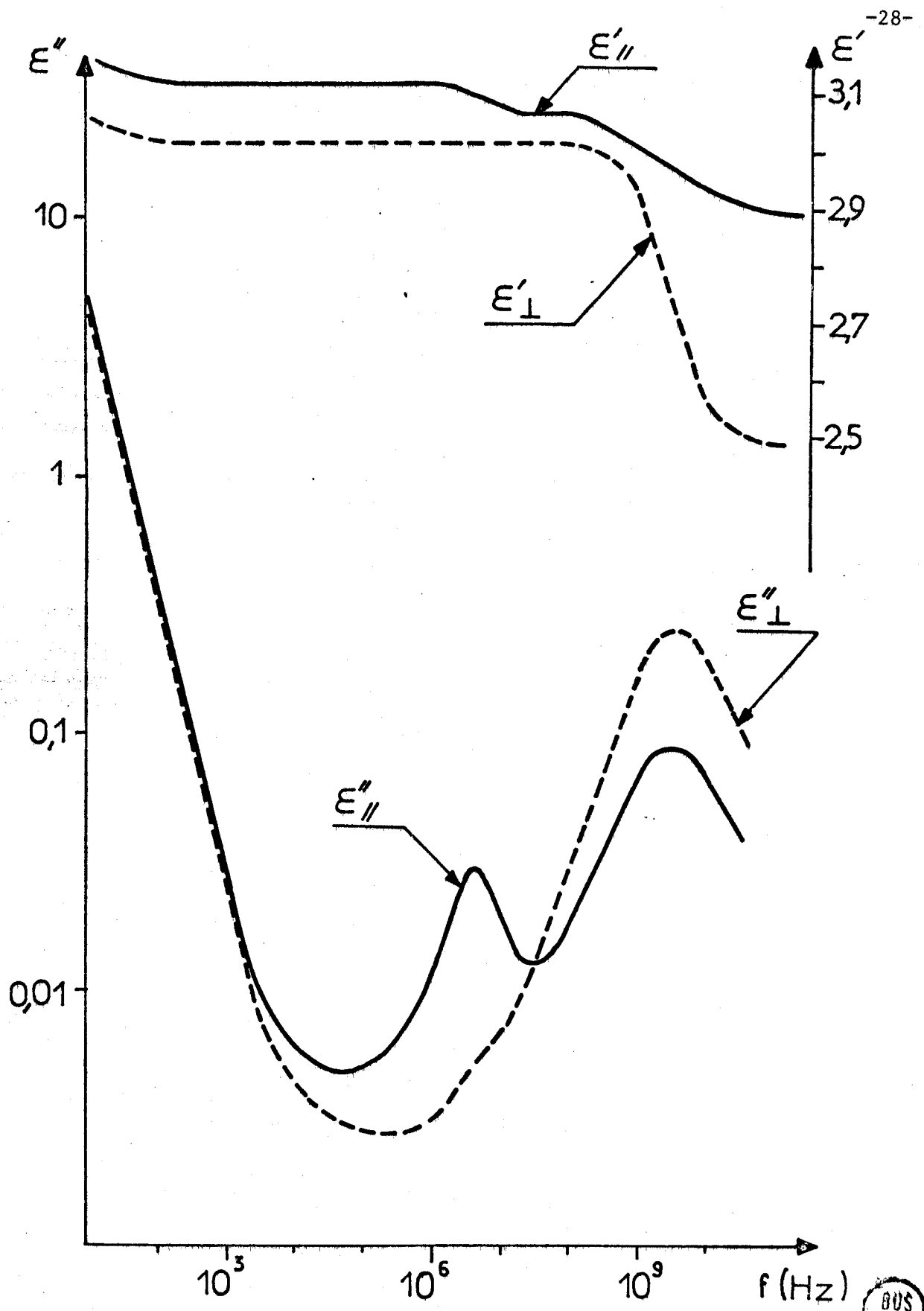


- Figure 18 a - SPECTRES HERTZIENS DU P-METHOXYPHENYLAZOXY P'-BUTYLBENZENE
PERMITTIVITES $\epsilon_{//}^*$ et ϵ_{\perp}^* DANS LA PHASE NEMATIQUE
T = 40°C





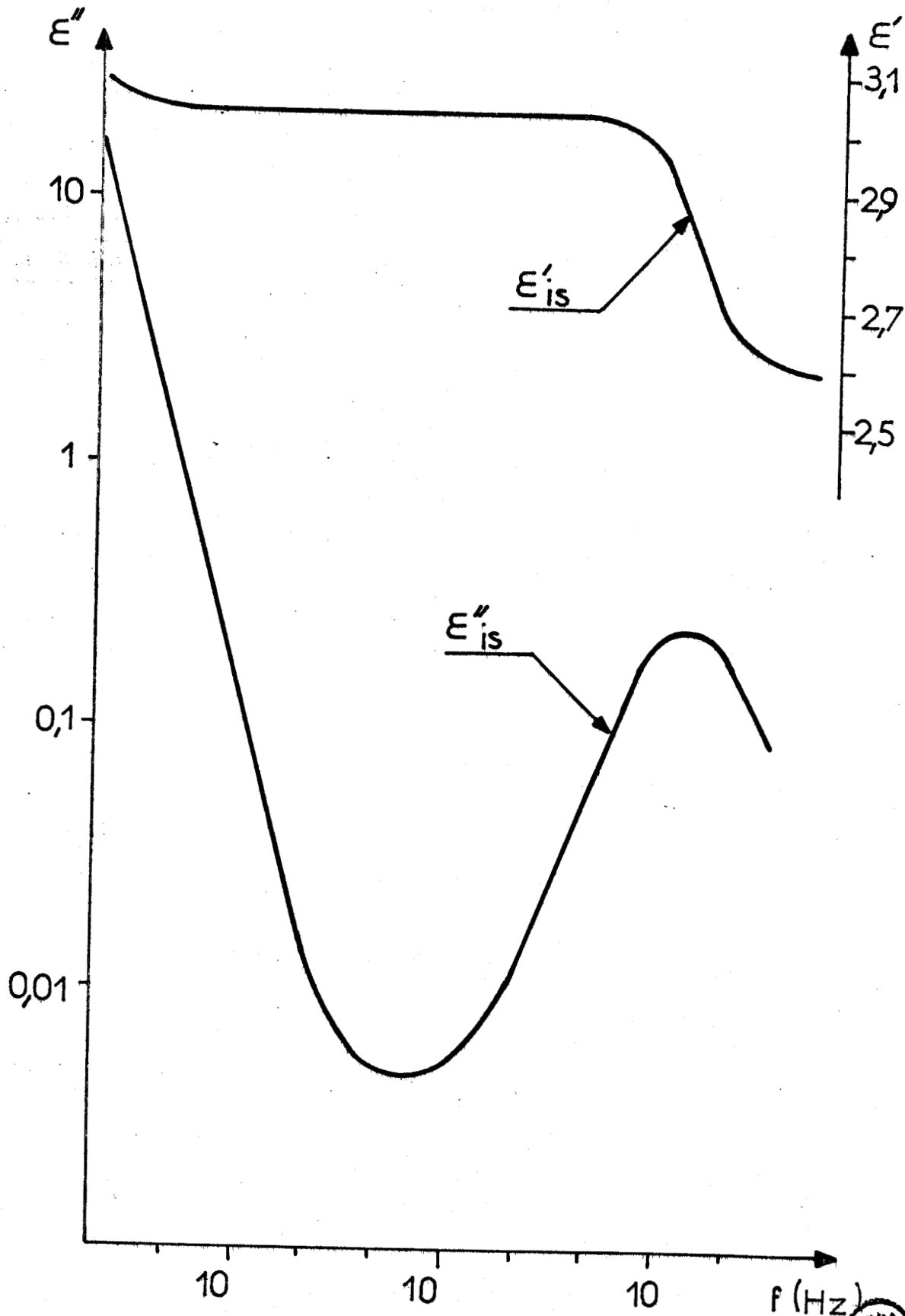
- Figure 18 b - SPECTRES HERTZIENS DU P-METHOXYPHENYLAZOXY P'-BUTYLBENZENE
PERMITTIVITE ϵ^*_{IS} DANS LA PHASE ISOTROPE
 $T = 90^\circ\text{C}$



- Figure 19 a -

SPECTRES HERTZIENS DU P - PROPOXY P' - HEPTYLTOLANE
 PERMITTIVITES ϵ''_{\parallel} et ϵ''_{\perp} et ϵ'_{\parallel} et ϵ'_{\perp} DANS LA PHASE NEMATIQUE
 $T = 59^\circ\text{C}$





- Figure 19 b -

SPECTRES HERTZIENS DU P - PROPOXY P' - HEPTYLTOLANE
PERMITTIVITES ϵ_{is}^* DANS LA PHASE ISOTROPE

T = 75°C



3.3. - ETUDE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

3.3.1. - Régime quasi-statique

Les variations des constantes diélectriques quasi-statiques $\epsilon''_{//0}$, $\epsilon'_{\perp 0}$ et ϵ'_{iso} en fonction de la température ont été relevées pour les deux nématiques (figures 20 et 21). La fréquence de mesure choisie est $f = 100$ kHz pour laquelle la conductivité des deux échantillons devient négligeable. Nous avons reporté également sur ces figures les variations avec T de $\bar{\epsilon}'_0 = \frac{\epsilon'_{//0} + 2\epsilon'_{\perp 0}}{3}$. Nous vérifions que l'on a sensiblement $\bar{\epsilon}'_0 \approx \epsilon'_{iso}$.

Remarquons que, l'anisotropie diélectrique quasi-statique ($\Delta\epsilon'_0 = \epsilon'_{//0} - \epsilon'_{\perp 0}$) du M.P.A.B.B. est négative ($\epsilon'_{//0} < \epsilon'_{\perp 0}$) alors que celle du P.H.T. est positive ($\epsilon'_{//0} > \epsilon'_{\perp 0}$). Dans les deux cas, le module de cette anisotropie diminue lorsque la température augmente puis s'annule brusquement à la température de transition nématique-liquide.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus, sur les mêmes produits, à une fréquence voisine de 1500 Hz, par DE JEU et LATHOUWERS⁽⁴²⁾ dans le cas du M.P.A.B.B., et par COELHO⁽⁵¹⁾ dans le cas du P.H.T.

3.3.2. - Régime dynamique

Pour l'étude de ce régime, nous présentons les spectres obtenus sous la forme de diagrammes de Cole et Cole successivement pour les deux nématiques étudiés.

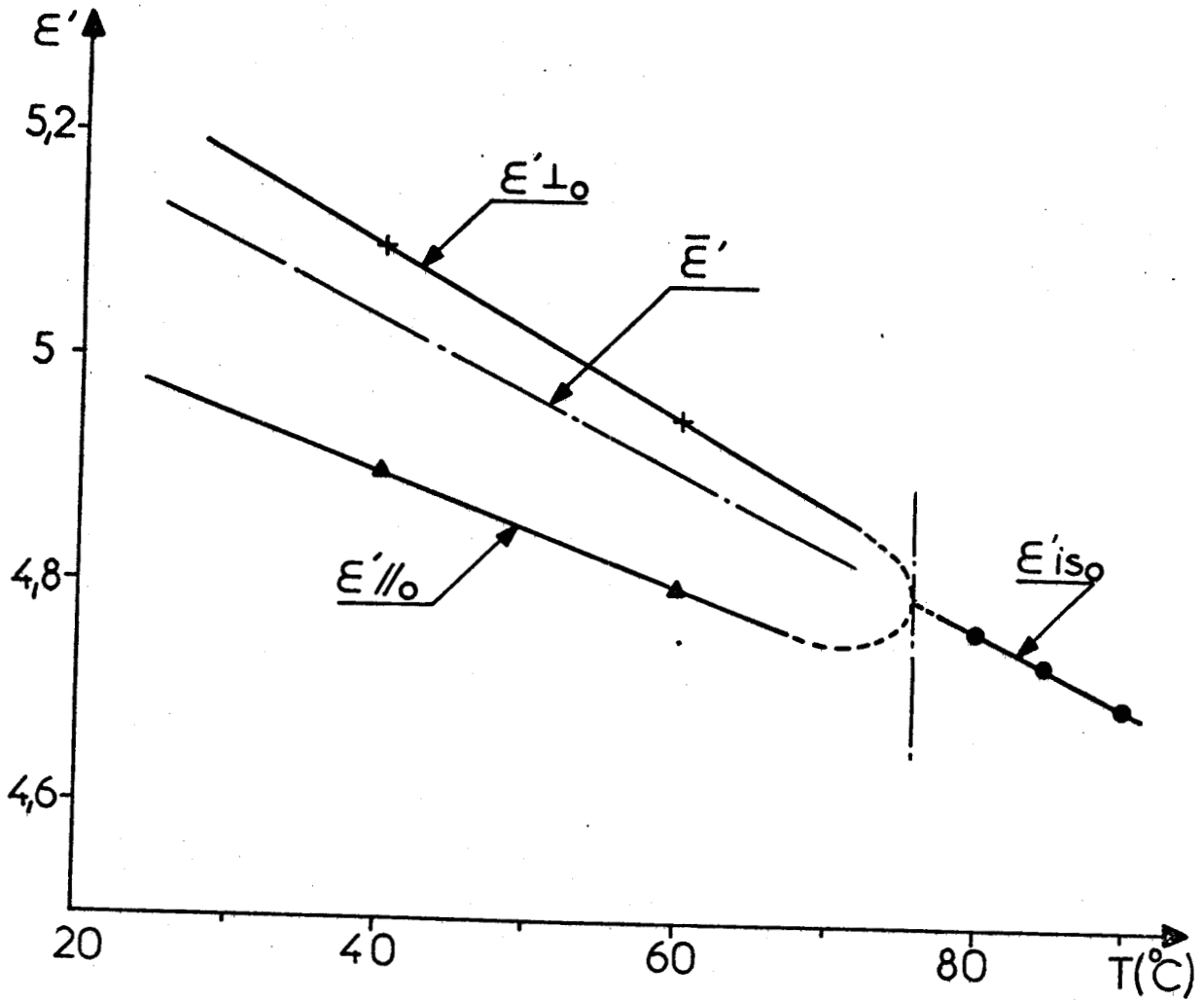
a) M.P.A.B.B.

Sur les figures 2.2. (a,b,c,d) nous donnons les diagrammes de Cole et Cole du M.P.A.B.B. pour :

- deux températures choisies en phase nématique ($T = 40$ et 60°C) dans les deux directions de mesure ($\vec{E} // \vec{n}$; $\vec{E} \perp \vec{n}$).
- deux températures en phase isotrope ($T = 80$ et 90°C)

Les diagrammes correspondant à la phase nématique appellent plusieurs remarques :

- contrairement à ce que l'on observe dans les liquides, les domaines d'absorption sont remarquablement séparés, ce qui facilite la décomposition des spectres. Ils se présentent, dans le diagramme de Cole et Cole, sous la forme de demi-cercles, et sont par conséquent de type Debye (chaque domaine correspond à une relaxation élémentaire de temps de relaxation τ_i).



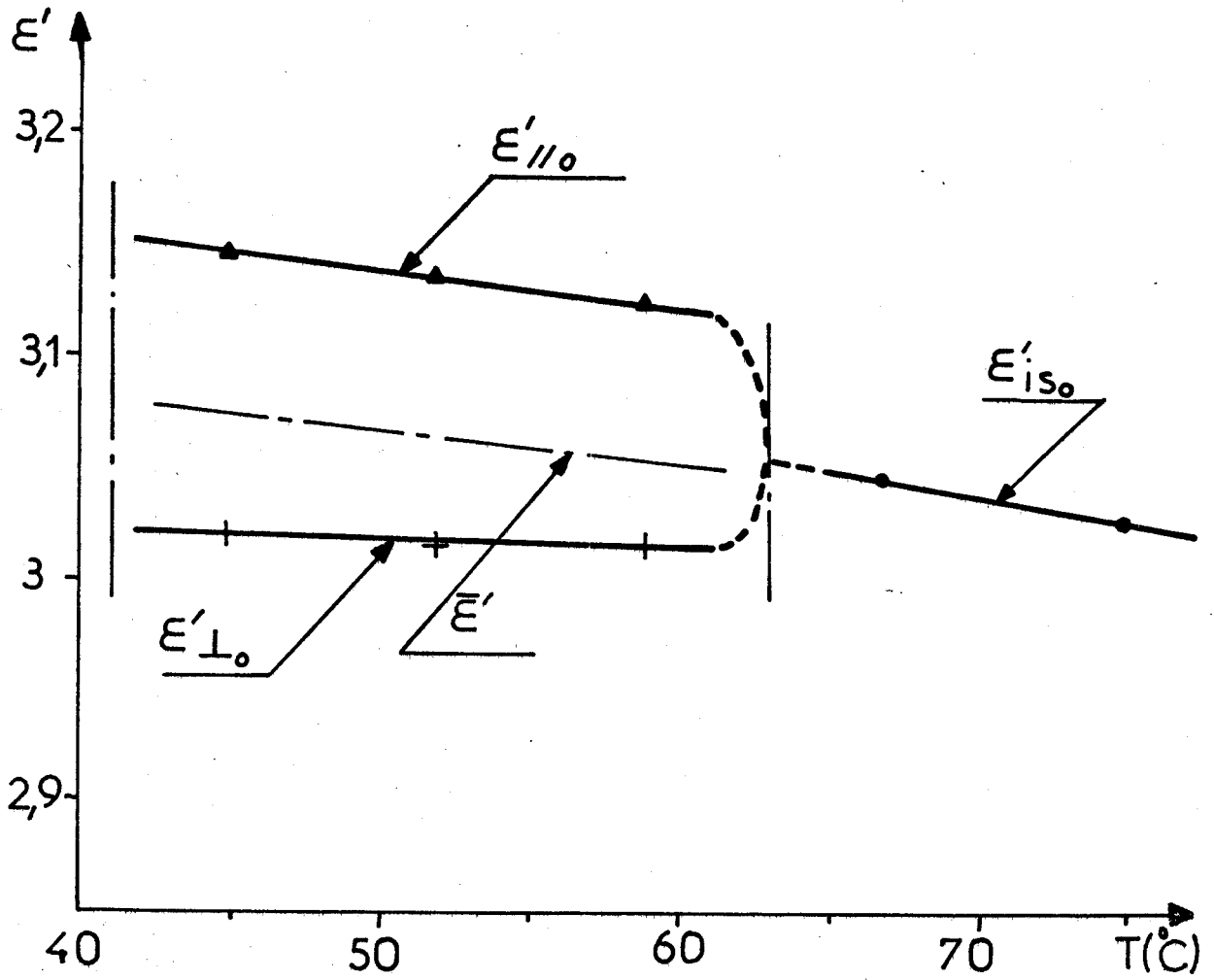
- figure 20 -

VARIATIONS AVEC LA TEMPERATURE DES CONSTANTES DIELECTRIQUES
QUASI-STATIQUES $\epsilon'_{\parallel 0}$, $\epsilon'_{\perp 0}$ et ϵ'_{iso} du

P - METHOXYPHENYLAZOXY P' - BUTYLBENZENE

Fréquence de mesure F = 100 kHz





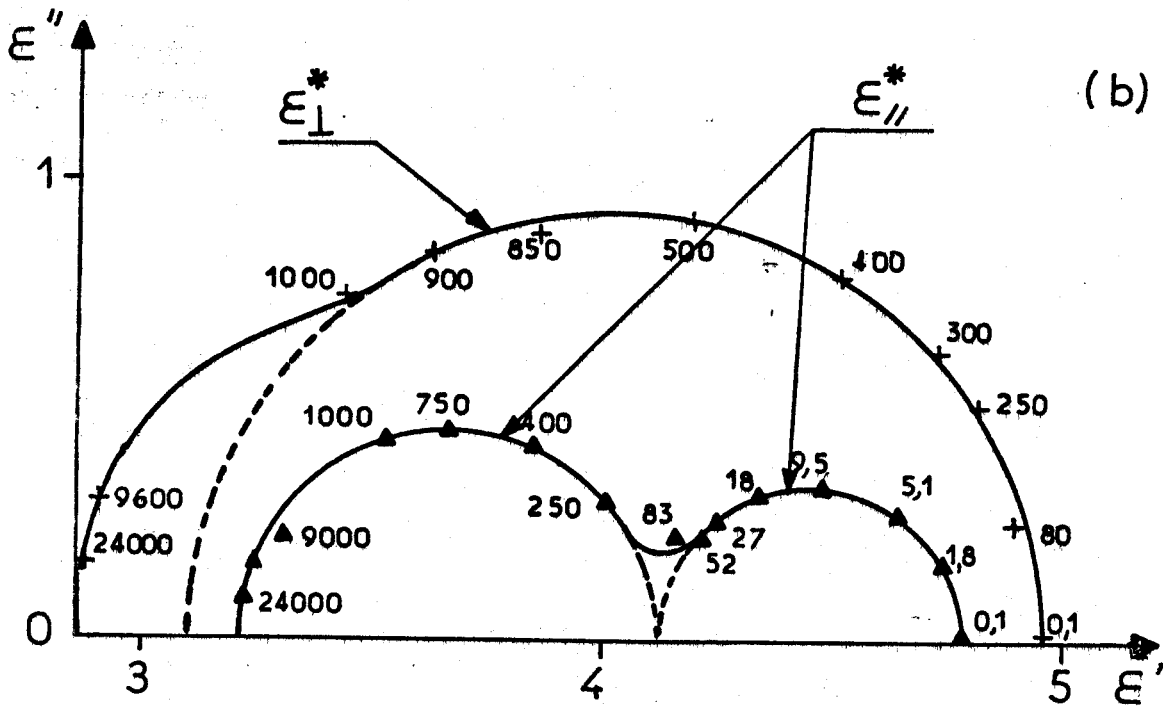
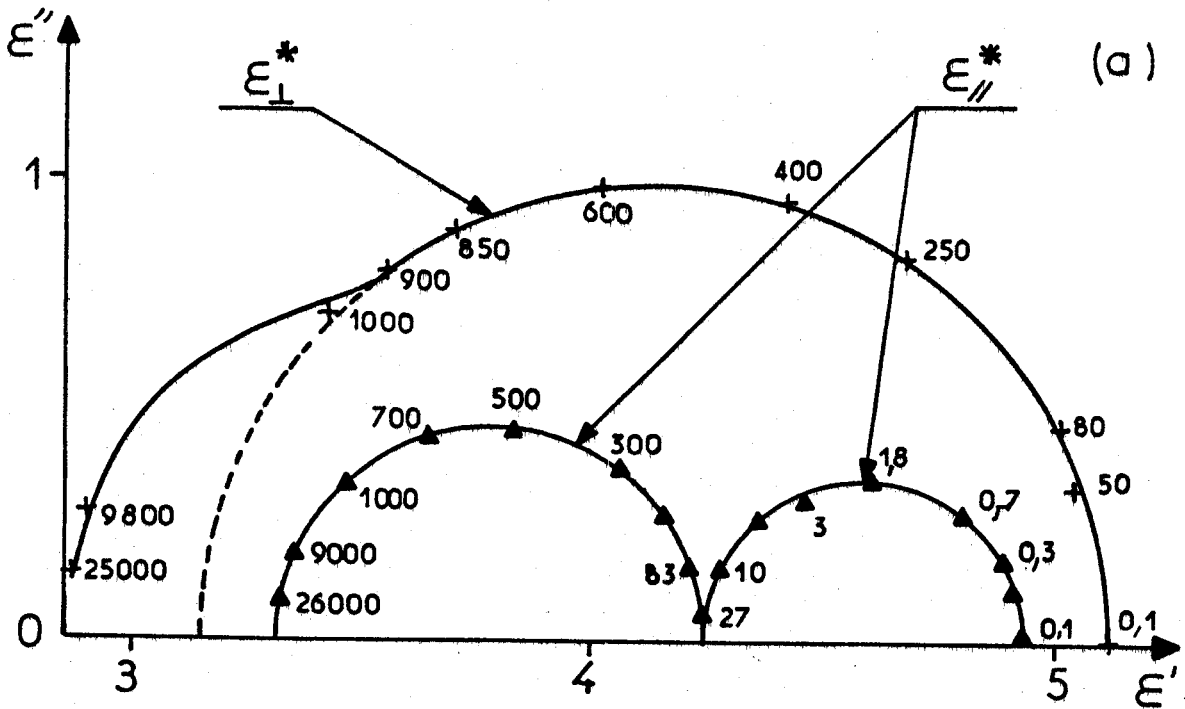
- Figure 21 -

VARIATIONS AVEC LA TEMPERATURE DES CONSTANTES DIELECTRIQUES
QUASI-STATIQUES $\epsilon'_{||0}$, $\epsilon'_{\perp 0}$ et ϵ'_{iso} du

P - PROPOXY P' - HEPTYLTOLANE

Fréquence de mesure F = 100 kHz



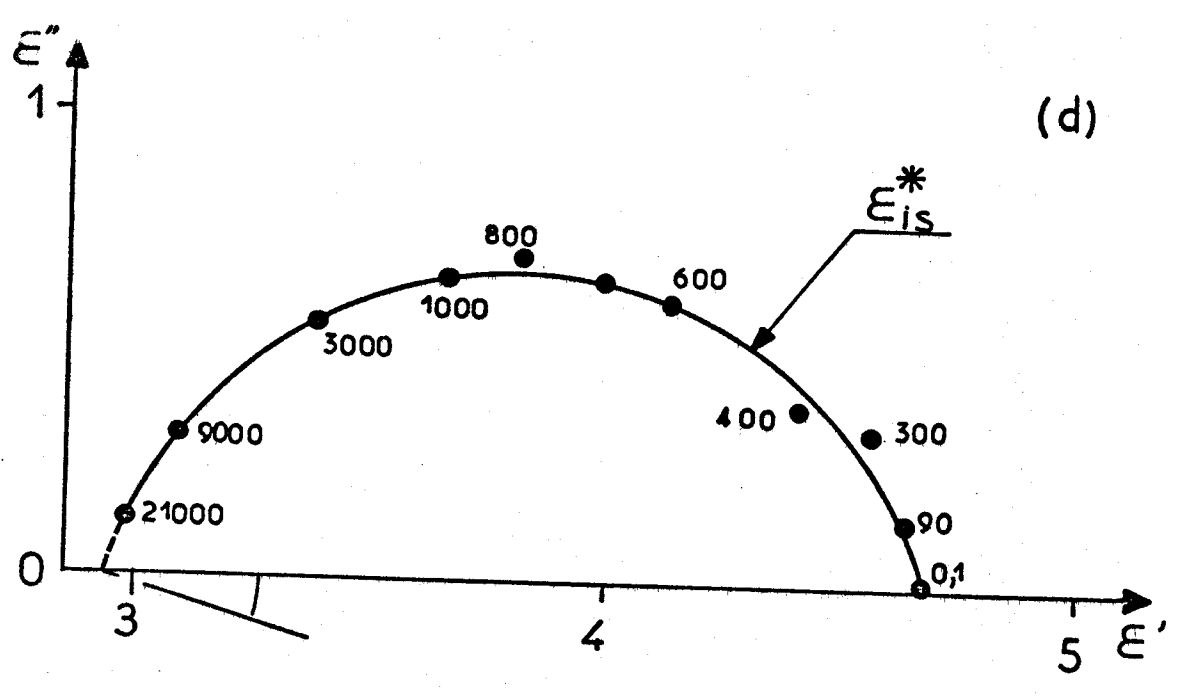
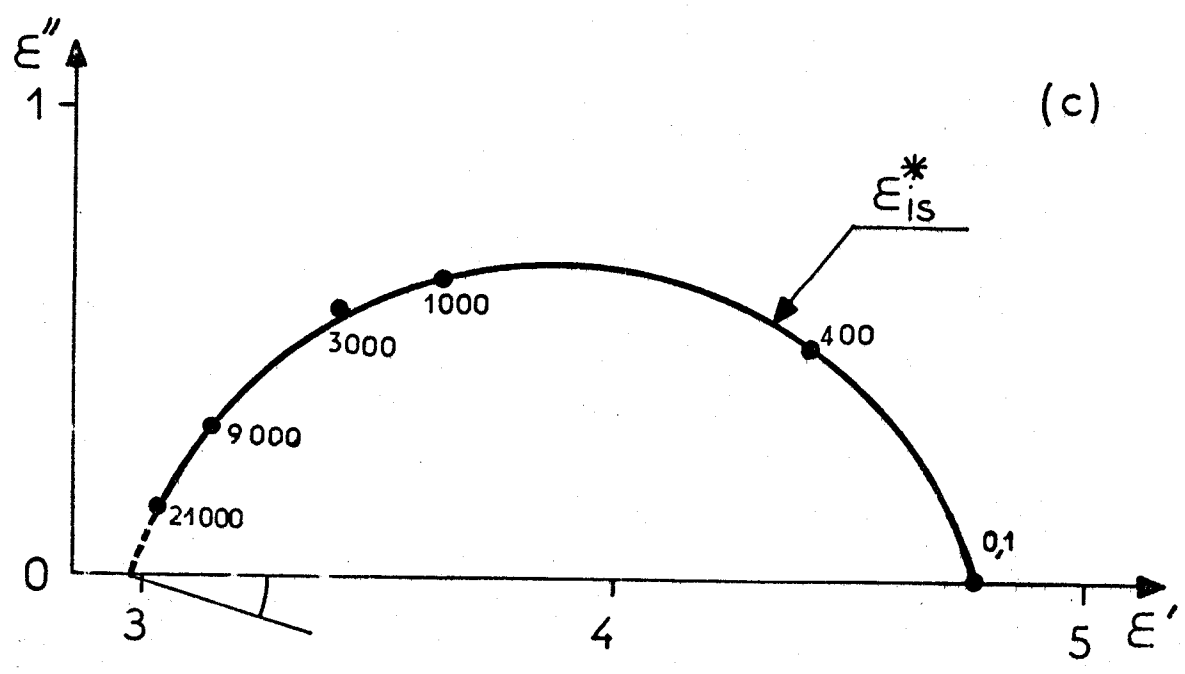


- Figures 22a et 22b -

Diagrammes de Cole et Cole du M.P.A.B.B. en phase nématique

a) T = 40°C

b) T = 60°C



- Figures 22c et 22d -

Diagrammes de Cole et Cole du M.P.A.B.B. en phase isotrope

c) $T = 80^\circ\text{C}$

d) $T = 90^\circ\text{C}$



Dans ce cas, la variation de la permittivité complexe avec la fréquence est donnée par une relation de la forme :

$$\epsilon^* = \epsilon'_\infty + \sum_{i=1}^m \frac{2 \delta_i}{1 + 2\pi j f \tau_i}$$

où δ_i et τ_i sont respectivement l'amplitude et le temps de relaxation du domaine considéré, ϵ'_∞ la partie réelle de la permittivité pour $f \gg \frac{1}{2\pi\tau_m}$

- les diagrammes obtenus sont très différents suivant la direction de mesure. Pour $\vec{E} // \vec{n}$, nous observons deux domaines d'amplitudes voisines, l'un aux moyennes fréquences (MF), l'autre aux hautes fréquences (HF). Pour $\vec{E} \perp \vec{n}$, le domaine MF n'existe plus (*). Par contre, il apparaît un domaine en très hautes fréquences (THF) d'amplitude faible.

- l'anisotropie de l'échantillon change de signe aux environs de 1 GHz. Au-delà de cette fréquence elle est positive comme celle de l'indice optique.

Dans le tableau 4, pour chaque domaine observé, nous donnons la fréquence critique $f_{ci} = \frac{1}{2\pi\tau_i}$, l'amplitude δ_i , et l'énergie d'activation W_i

T °C	Direction de mesure	Domaine MF			Domaine HF			Domaine THF		
		fc MHz	δ	W ev	fc GHz	δ	W ev	fc GHz	δ	W ev
40	$\vec{E} // \vec{n}$	1,8	0,37	0,84	0,55	0,45	0,17	-	-	-
	$\vec{E} \perp \vec{n}$	-	-	-	0,5	0,99	0,17	~ 3	~ 0,2	
60	$\vec{E} // \vec{n}$	9,6	0,315	0,84	0,75	0,47	0,17	-	-	-
	$\vec{E} \perp \vec{n}$	-	-	-	0,70	0,925	0,17	~ 3	~ 0,2	
90	-	-	-	-	1	0,68	0,2	-	-	-

- Tableau 4 -

Caractéristiques des domaines moyennes, hautes et très hautes fréquences, en phases nématique et isotrope du M.P.A.B.B.

(*) Sur la figure 18a, en échelles logarithmiques, nous observons une légère absorption dans cette gamme de fréquences. En fait, cette contribution est très faible et n'apparaît pas dans le diagramme de Cole et Cole (échelles linéaires). Cette anomalie est très certainement liée à une orientation imparfaite du nématique dans cette direction.

Ces résultats montrent que :

- les caractéristiques du domaine MF dépendent fortement de la température. Son énergie d'activation est de 0,84 eV. Son amplitude décroît avec T et s'annule à la transition "nématique-liquide".

- les domaines HF observés dans les deux directions de mesure en phase nématique ont, pour une température donnée, sensiblement la même fréquence critique f_c . Nous retrouvons ce domaine HF en phase isotrope fortement distribué. Le facteur de distribution valant dans ce cas : $\alpha \approx 0,18$. Tous ces domaines présentent une énergie d'activation du même ordre de grandeur : $W \approx 0,2$ eV.

- les caractéristiques du domaine THF ne sont obtenues qu'approximativement du fait de sa superposition avec le domaine HF.

b) P.H.T.

Sur les figures 23 (a,b,c,d), nous donnons les diagrammes de Cole et Cole du P.H.T. pour :

- trois températures choisies en phase nématique ($T = 45, 52$ et 59°C) dans les deux directions de mesure ($\vec{E} // \vec{n}$; $\vec{E} \perp \vec{n}$)

- deux températures en phase isotrope ($T = 67$ et 75°C).

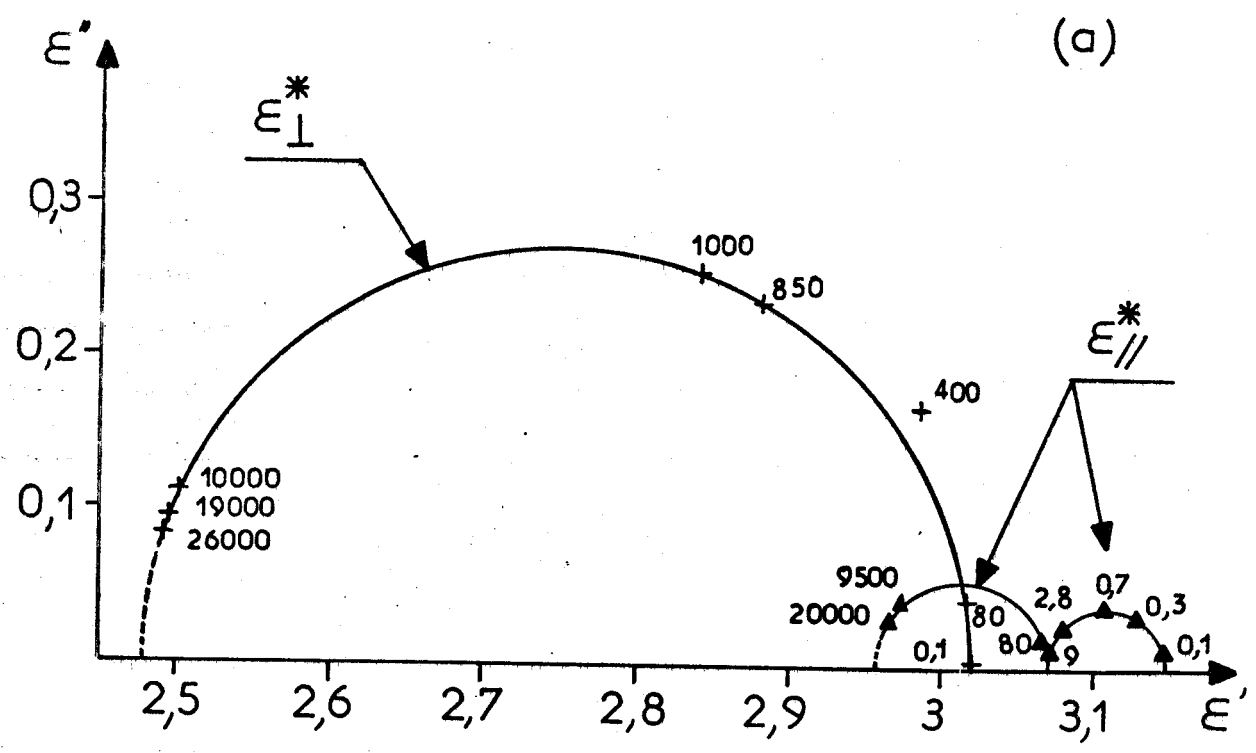
Ces diagrammes ont des allures semblables à celles obtenues avec le M.P.A.B.B. Toutefois, remarquons deux différences essentielles :

- l'anisotropie ne change pas de signe. Elle reste positive comme celle de l'indice optique⁽⁵²⁾

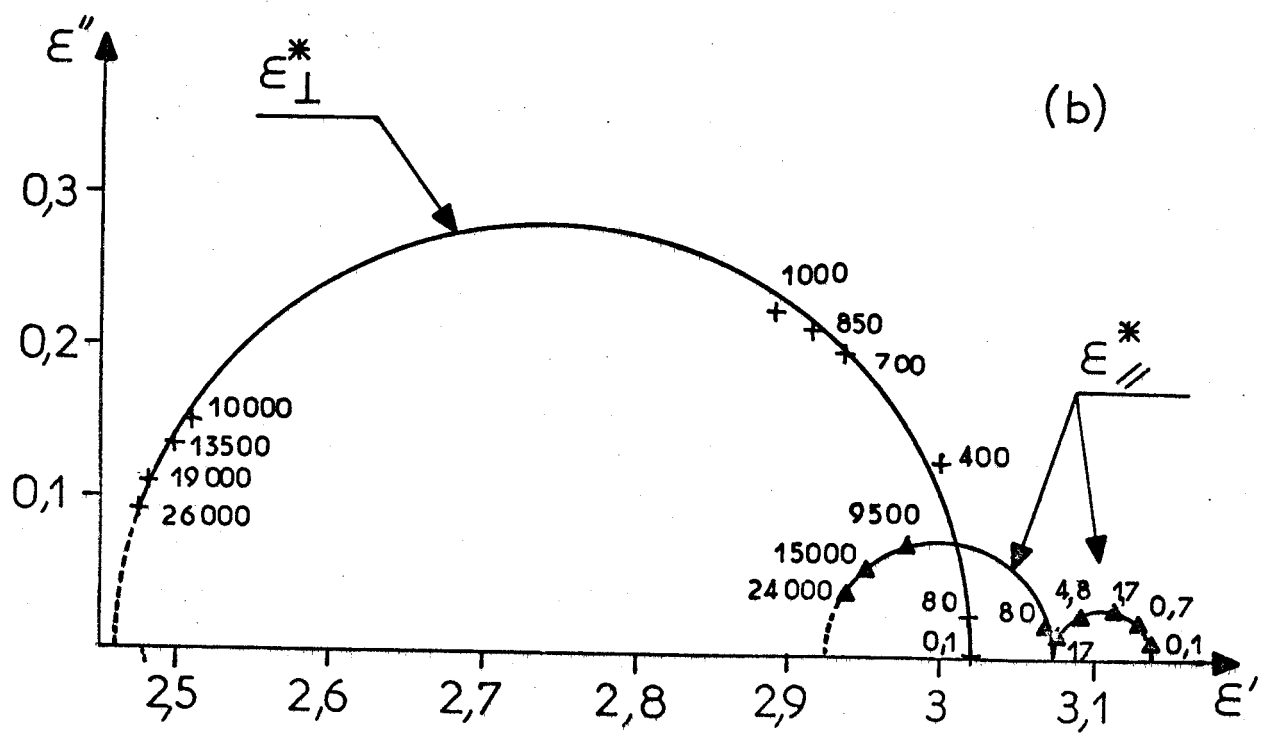
- le domaine THF n'apparaît plus.

Dans le tableau 5, pour chacun de ces domaines, nous donnons : la fréquence critique f_c , l'amplitude δ et l'énergie d'activation W .

(a)



(b)



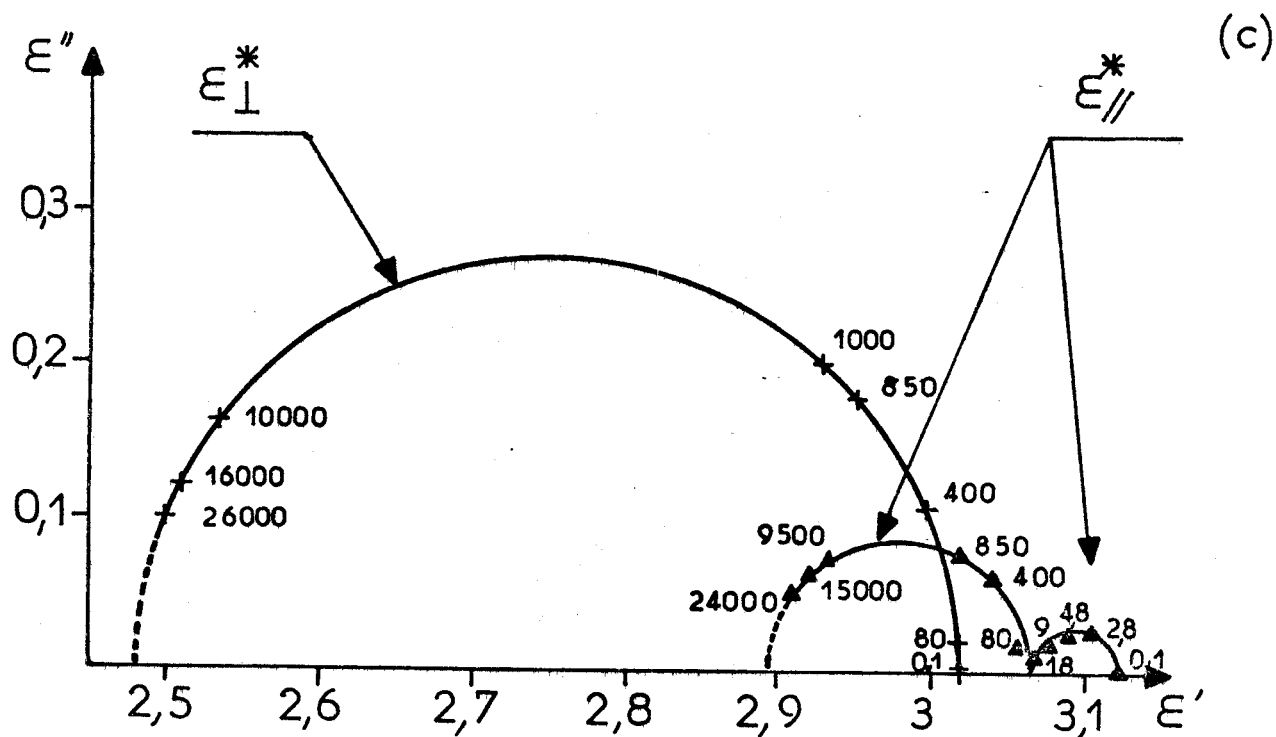
- Figures 23a et 23b -

Diagrammes de Cole et Cole du P.H.T. en phase nématique

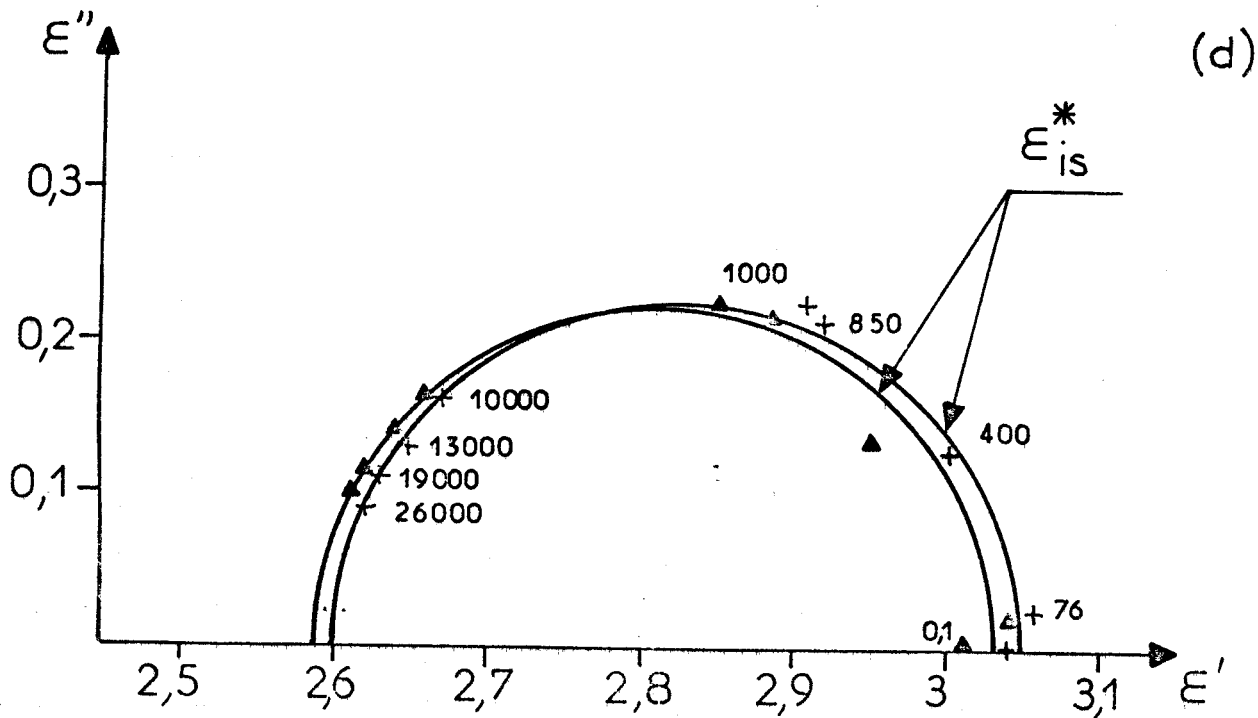
a) T = 45°C

b) T = 52°C





DIAGRAMMES DE COLE ET COLE DU P - PROPOXY P' - HEPTYLTOLANE
 PHASE NEMATIQUE (T = 59°C)
 LES FREQUENCES SONT DONNEES EN MHz.



- Figures 23c et 23d -

Diagrammes de Cole et Cole du P.H.T. en phases nématique (c) T = 59°C
 et isotrope (d) T = 67 et 75°C)



	T °C	Direction de mesure	Domaine MF			Domaine HF		
			fc MHz	δ	W ev	fc GHz	δ	W ev
Phase néma- tique	52	$\vec{E} // \vec{n}$	2	0,033	1,07	$\sim 2,1$	0,07	$\sim 0,2$
		$\vec{E} \perp \vec{n}$	-	-	-	$\sim 2,2$	0,275	$\sim 0,2$
	59	$\vec{E} // \vec{n}$	4	0,03	1,07	$\sim 2,7$	0,088	$\sim 0,2$
		$\vec{E} \perp \vec{n}$	-	-	-	$\sim 2,7$	0,27	$\sim 0,2$
Phase iso- trope	75	-	-	-	-	~ 3	0,22	$\sim 0,2$

- Tableau 5 -

Caractéristiques des domaines moyennes et hautes fréquences en phases nématique et isotrope du P.H.T.



CHAPITRE 4 : DISCUSSION

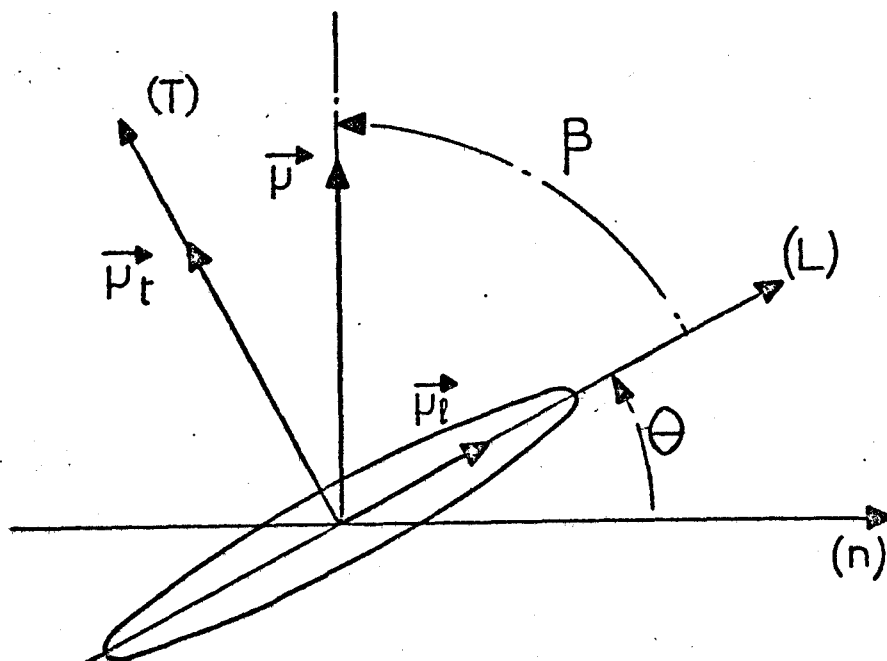
Pour interpréter les résultats expérimentaux obtenus en phase nématique, nous disposons de deux modèles théoriques introduits chronologiquement par MAIER et MEIER⁽⁵³⁾, et par MARTIN, MEIER et SAUPE⁽⁵⁴⁾. Dans les deux cas, ces auteurs transposent aux nématiques les théories diélectriques des liquides isotropes⁽⁵⁵⁾⁽⁵⁶⁾. Bien que peu rigoureux, les modèles utilisés constituent une bonne approche des phénomènes observés. Ceux-ci se sont, en effet, révélés très caractéristiques. Les domaines d'absorption en phase nématique sont remarquablement séparés ; ils se traduisent, dans les diagrammes de Cole et Cole, par des demi-cercles presque parfaits.

Dans ce chapitre, nous allons utiliser les conclusions essentielles obtenues par les auteurs. Ainsi, nous pourrions, d'une part, identifier les mécanismes physiques responsables de chaque domaine d'absorption, et d'autre part, obtenir des informations sur la structure moléculaire des échantillons nématiques étudiés. On trouvera en annexes II et III un développement plus détaillé de ces deux modèles théoriques.

4.1. - INTERPRETATION DES MECANISMES D'ABSORPTION

Considérons une molécule de nématique représentée schématiquement sur la figure 24. Son moment dipolaire permanent $\vec{\mu}$ fait un angle β avec son axe longitudinal (L). Soit $\vec{\mu}_L$ la composante de $\vec{\mu}$ selon l'axe (L) et $\vec{\mu}_T$ la composante selon un axe transversal (T).

θ est l'angle que fait, à chaque instant, l'axe (L) avec le directeur \vec{n} qui définit la direction d'orientation moyenne de l'axe longitudinal (L) des molécules en phase nématique (axe optique).



- Figure 24 -

Avant d'envisager le cas de la phase nématique, examinons tout d'abord le cas de la phase isotrope.

4.1.1. - Phase isotrope

Les molécules constituant les nématiques sont, en général, de forme géométrique très allongée. Si l'on assimile ces molécules à des ellipsoïdes, nous pouvons définir deux temps de relaxation principaux liés aux rotations de la molécule autour de son axe longitudinal (L) ou d'un axe transversal (T). Ainsi, nous pouvons nous attendre à observer deux mécanismes de relaxation distincts : l'un faisant intervenir la composante $\vec{\mu}_l$ du moment dipolaire, et l'autre la composante $\vec{\mu}_t$.

Les diagrammes de Cole et Cole obtenus, en phase isotrope, sont donnés par les figures 22(c,d) pour le M.P.A.B.B., et 23(c,d) pour le P.H.T. (§ 3.3.2.). Examinons successivement les deux nématiques.

a) M.P.A.B.B.

Dans ce cas, le domaine d'absorption est fortement distribué. En utilisant une méthode numérique mise au point par RAVALITERA⁽⁶³⁾, nous avons essayé de décomposer ce domaine. Cette décomposition montre, en première approximation, que le domaine expérimental est constitué de deux domaines élémentaires principaux, dont les caractéristiques à $T = 80^\circ\text{C}$ sont les suivantes :

Domaine I	: $f_c \sim 500 \text{ MHz}$; $\delta \sim 0,35$; $W \sim 0,4 \text{ eV}$
Domaine II	: $f_c \sim 2 \text{ GHz}$; $\delta \sim 0,5$; $W \sim 0,2 \text{ eV}$

Ces deux domaines peuvent être attribués aux deux composantes $\vec{\mu}_\ell$ (domaine I) et $\vec{\mu}_t$ (domaine II). Cette interprétation constitue une première hypothèse de travail. Nous l'avons retenue bien que d'autres mécanismes puissent exister et se superposer à ceux décrits précédemment : relaxations des bouts de chaîne par exemple.

b) P.H.T.

Dans ce cas, le domaine observé est peu distribué. Ses caractéristiques sont les suivantes (§ 3.3.2., tableau 5) :

$$f_c \sim 3 \text{ GHz} ; \delta \sim 0,22 ; W \sim 0,2 \text{ eV}$$

En première approximation, ce domaine est uniquement lié à la composante $\vec{\mu}_t$ en considérant que la composante $\vec{\mu}_\ell$ a une amplitude très faible, ce que nous montrerons par la suite (§ 4.1.2.).

4.1.2. - Phase nématique

Lorsque l'on applique un champ électrique sinusoïdal à l'échantillon dans les deux directions de mesure ($\vec{E} // \vec{n}$; $\vec{E} \perp \vec{n}$), on suppose, en première approximation, que les mouvements d'orientation liés aux deux composantes $\vec{\mu}_\ell$ et $\vec{\mu}_t$ sont indépendants les uns des autres. Nous distinguons ainsi quatre cas :

- 1 orientation de $\vec{\mu}_\ell$ avec $\vec{E} // \vec{n}$
- 2 orientation de $\vec{\mu}_\ell$ avec $\vec{E} \perp \vec{n}$
- 3 orientation de $\vec{\mu}_t$ avec $\vec{E} // \vec{n}$
- 4 orientation de $\vec{\mu}_t$ avec $\vec{E} \perp \vec{n}$

a) Contribution de $\vec{\mu}_t$

Au premier ordre en \vec{E} , en considérant des fluctuations de θ de faible amplitude, l'orientation de $\vec{\mu}_t$ dans les deux directions de mesure (cas 3 et 4) se réduit à une rotation de la molécule autour de son axe longitudinal (L). Le mécanisme d'absorption lié à cette réorientation de $\vec{\mu}_t$ est peu affecté par le potentiel nématique. Ainsi, le domaine qui en résulte doit exister dans les deux directions de mesure avec même fréquence critique et même énergie d'activation.

C'est ce que l'on constate expérimentalement, pour les deux échantillons nématiques étudiés, avec les domaines HF (figures 20a, 20b pour le MPABB, et figures 21a, 21b, 21c pour le PHT) dont les caractéristiques (§ 3.3.2., tableaux 4 et 5) sont rappelées dans le tableau suivant :

	T °C	Direction de mesure	f _c GHz	W eV	δ
M.P.A.B.B.	60	$\vec{E} // \vec{n}$	≈ 0,7	≈ 0,2	0,47
		$\vec{E} \perp \vec{n}$			0,93
P.H.T.	59	$\vec{E} // \vec{n}$	≈ 2,7	≈ 0,2	0,09
		$\vec{E} \perp \vec{n}$			0,27

- Tableau 6 -

Les fréquences critiques et énergies d'activation des domaines HF sont à rapprocher de celles des domaines d'absorption relatifs à la composante $\vec{\mu}_t$, observés en phase isotrope :

MPABB : domaine II ; f_c ≈ 2 GHz ; W ≈ 0,2 eV à T = 80°C

PHT : f_c ≈ 3 GHz ; W ≈ 0,2 eV à T = 75°C

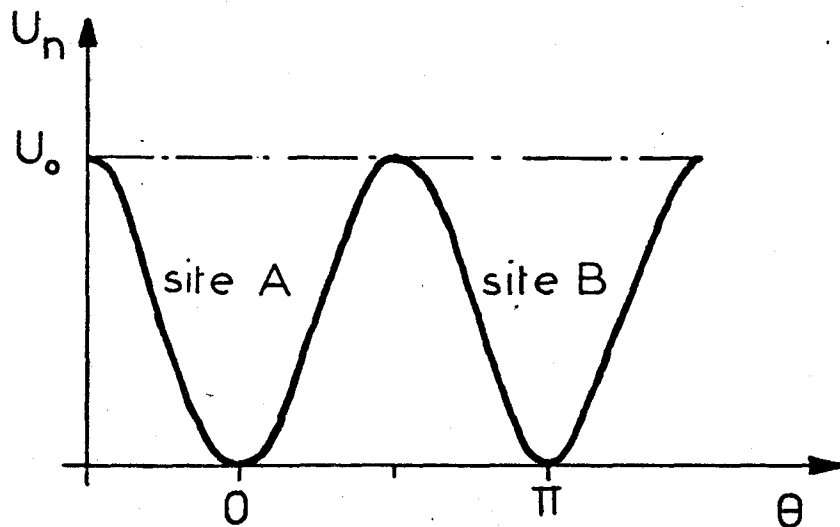
Toutefois, les amplitudes des domaines HF sont différentes suivant la direction de mesure (tableau 6). Elles sont liées aux projections de $\vec{\mu}_t$ sur (n) pour $\vec{E} // \vec{n}$, et de $\vec{\mu}_t$ sur une direction perpendiculaire à (n) pour $\vec{E} \perp \vec{n}$.

Remarque : Dans le cas limite d'un nématique parfaitement orienté [$\langle \cos^2 \theta \rangle = 1$, soit S = 1 (§ 1.2.2.)], la projection de $\vec{\mu}_t$ sur (n) serait nulle, et sa contribution n'interviendrait pas dans la direction $\vec{E} // \vec{n}$. Expérimentalement, cette condition n'est pas vérifiée. Dès lors, le rapport des amplitudes des domaines HF doit dépendre du paramètre d'ordre S, d'où la possibilité d'une mesure de ce paramètre que nous exploiterons au paragraphe 4.1.3.

b) Contribution de $\vec{\mu}_\ell$

L'étude théorique de l'orientation de $\vec{\mu}_\ell$ avec $\vec{E} // \vec{n}$ et $\vec{E} \perp \vec{n}$ (cas 1 et 2) a été effectuée par MARTIN, MEIER et SAUPE⁽⁵⁴⁾ en utilisant la théorie de DEBYE⁽⁵⁶⁾ (cf. annexe II). Contrairement au cas précédent, la contribution de $\vec{\mu}_\ell$ à la polarisation dépend fortement du potentiel nématique. En outre, des mécanismes physiques très différents interviennent suivant la direction de mesure.

Pour définir le potentiel nématique, les auteurs utilisent la forme quadratique simple : $U_n = U_0 \sin^2 \theta$. Elle détermine deux minimums de potentiel ou sites à $\theta = 0$ et $\theta = \pi$ (figure 25). Le paramètre U_0 représente la hauteur de la barrière de potentiel.



- Figure 25 -

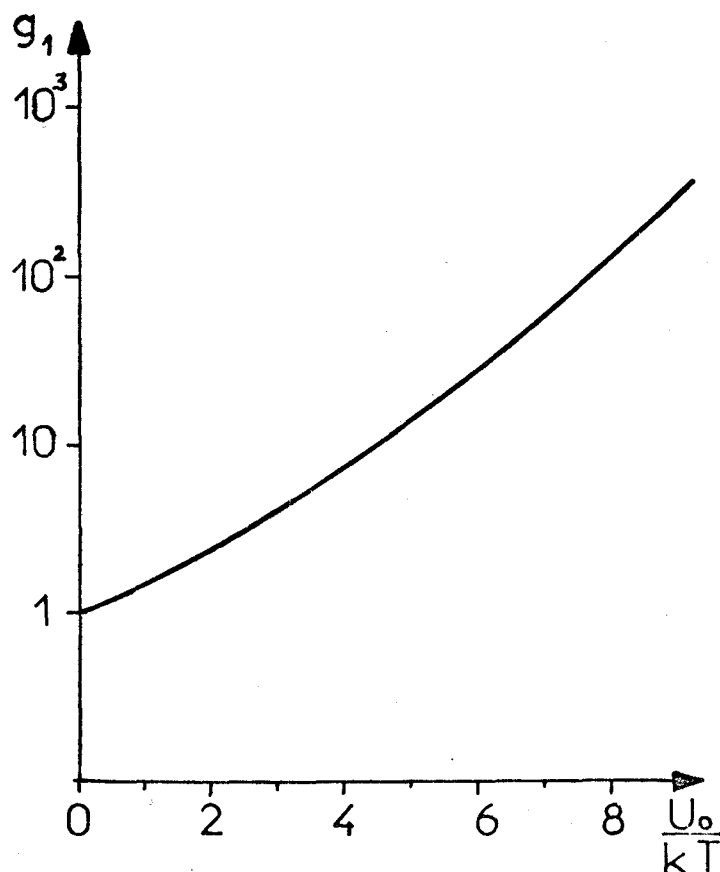
Envisageons successivement les deux directions de mesure.

1er cas : $\vec{E} // \vec{n}$

Dans ce cas, le mécanisme de relaxation est lié au passage des dipôles d'un site à l'autre au-dessus de la barrière de potentiel U_0 . Ceci se traduit par une relaxation aux basses fréquences, d'énergie d'activation importante. La valeur de U_0 étant généralement élevée, la probabilité de passage des dipôles du site A au site B est faible, et la fréquence de relaxation est d'autant plus basse que U_0 est plus grand.

Nous montrons en annexe II que, cette relaxation se traduit, en première approximation, par un mécanisme simple de type DEBYE de temps de relaxation τ_1 .

Sur la figure 26, nous avons représenté, en fonction de $\frac{U_0}{kT}$, la variation du paramètre $g_1 = \frac{\tau_1}{\tau_0}$ où τ_0 est le temps de relaxation de la phase isotrope extrapolé à la même température.



- Figure 26 -

Cette interprétation est en accord avec les résultats expérimentaux relatifs aux domaines moyennes fréquences (MF) obtenus pour les deux nématiques étudiés, et dont les caractéristiques sont les suivantes : (§ 3.3.2., tableaux 4 et 5) :

M.P.A.B.B.	{	$f_c \approx 10 \text{ MHz}$ $W \approx 0,84 \text{ eV}$ $\delta \approx 0,31$	P.H.T.	{	$f_c \approx 4 \text{ MHz}$ $W \approx 1,07 \text{ eV}$ $\delta \approx 0,03$
$T = 60^\circ \text{ C}$			$T = 59^\circ \text{ C}$		

En utilisant la courbe de la figure 26, nous pouvons calculer U_0 pour le MPABB. Nous obtenons : $U_0 \approx 0,15 \text{ eV}$. Il est intéressant de comparer cette valeur à l'énergie d'activation du domaine expérimental MF (0,84 eV). En effet, celle-ci peut être considérée, en première approximation, comme la somme de deux énergies d'activation :

- l'une liée à la viscosité et qui, par conséquent, serait voisine de celle du domaine I observé dans la phase isotrope : $\sim 0,4$ eV

- l'autre liée au potentiel nématique qui vaudrait :
 $U_0 \sim 0,15$ eV.

Nous ne retrouvons pas l'énergie de 0,84 eV. Ceci peut se justifier par :

- les erreurs importantes effectuées sur les déterminations expérimentales de τ_0 (incertitude des décompositions) et de l'énergie d'activation W (températures de mesure : 80 et 90°C, trop voisines).

- et surtout par l'insuffisance du modèle utilisé.

Pour le PHT, ce calcul n'a pu être effectué puisque le domaine lié à $\vec{\mu}_\ell$ n'est pas observé en phase isotrope (§ 4.1.1.).

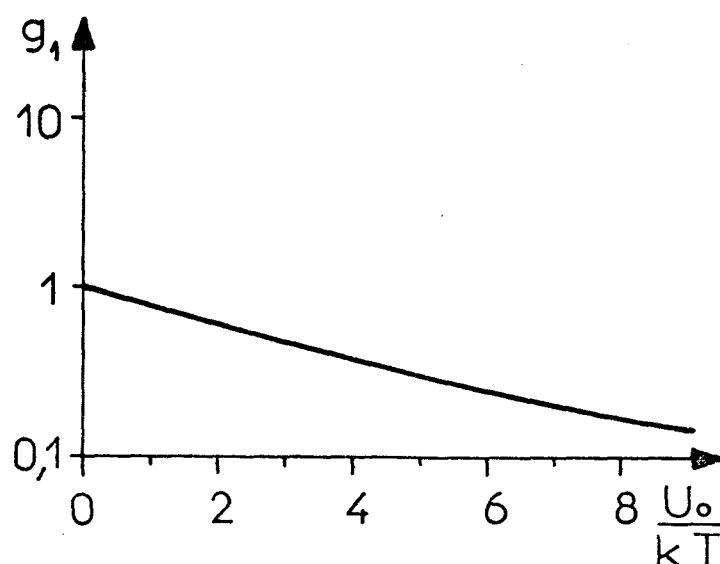
Remarquons que l'amplitude δ du domaine MF avec le PHT est très peu élevée (environ dix fois plus petite que celle obtenue avec le MPABB). Ceci semble indiquer, comme nous l'avions déjà signalé au paragraphe 4.1.1., que le module de μ_ℓ pour ce composé est très faible.

2ème cas : $\vec{E} \perp \vec{n}$

Dans ce cas, le champ électrique est perpendiculaire à l'axe défini par les sites A et B (figure 25). Il ne modifie pas la répartition de leurs populations existant à l'équilibre. Ces populations sont égales : il y a, en moyenne, autant de dipôles dans le site A que dans le site B. La relaxation se produit sans que les dipôles traversent la barrière de potentiel U_0 . Elle résulte d'un mouvement de libration des dipôles dans les sites. La fréquence de relaxation est ainsi beaucoup plus grande que celle correspondant au cas $\vec{E} \parallel \vec{n}$. Elle est pratiquement indépendante de la température, d'où une énergie d'activation très faible.

En annexe II, nous montrons que le mécanisme obtenu est de type DEBYE de temps de relaxation τ_1 , sauf pour les fortes valeurs de U_0 ($5 < \frac{U_0}{kT} < 10$) où le mécanisme devient légèrement distribué (influence du temps de relaxation τ_3).

Sur la figure 27, nous donnons la variation de $g_1 = \frac{\tau_1}{\tau_0}$ en fonction de $\frac{U_0}{kT}$ où τ_0 est le temps de relaxation de la phase isotrope, extrapolé à la même température.



- Figure 27 -

Ces caractéristiques semblent correspondre à celles du domaine THF que nous obtenons avec le MPABB ($f_c \sim 3$ GHz ; $W < 0,2$ eV ; § 3.3.2., tableau 4). Néanmoins, il convient d'être prudent sur l'attribution de ce domaine. Avec la valeur de U_0 calculée, son amplitude devrait être dix fois plus faible environ que celle du domaine MF dans la direction $\vec{E} // \vec{n}$ (annexe II ; tableau A.II.1.). Il peut s'agir de la superposition de plusieurs mécanismes : relaxations des bouts de chaîne par exemple.

Remarques :

↳ Pour un nématique parfaitement orienté ($S = 1$), la projection de $\vec{\mu}_\ell$ suivant une direction perpendiculaire à (n) serait nulle. Par suite des fluctuations thermiques, la valeur instantanée de θ est différente de zéro ($S \neq 1$), et par conséquent, $\vec{\mu}_\ell$ intervient dans la polarisation. Cette contribution sera d'autant plus importante que S sera faible donc que la hauteur de la barrière de potentiel U_0 sera petite.

-Comme nous l'avons signalé précédemment pour le PHT, la valeur de μ_ℓ est très faible et ne permet pas l'observation d'un domaine THF.

4.1.3. ↳ Calcul des moments dipolaires

A partir de l'analyse de ces différents domaines, il est possible de calculer le moment dipolaire μ , ainsi que l'angle β qu'il fait avec l'axe longitudinal (L) de la molécule pour les deux nématiques étudiés.

Nous montrons dans l'annexe III que les moments moyens dans les deux directions principales sont donnés par les expressions :

$$\vec{E} // \vec{n} ; \langle \mu_{//}^* \rangle = \left\{ \mu_{\ell}^2(1+2S) + \mu_t^2(1-S) \right\} \frac{hF^2E}{3kT} \quad (2)$$

$$\vec{E} \perp \vec{n} ; \langle \mu_{\perp}^* \rangle = \left\{ \mu_{\ell}^2(1-S) + \mu_t^2(1+\frac{S}{2}) \right\} \frac{hF^2E}{3kT} \quad (3)$$

où E est le champ électrique appliqué, S le paramètre d'ordre, h et F des paramètres liés respectivement aux champs de cavité et de réaction définis par les relations :

$$h = \frac{3 \bar{\epsilon}'}{2 \bar{\epsilon}' + 1} ; \quad F = \frac{1}{1 - \bar{\alpha} f}$$

avec $f = \frac{2(\bar{\epsilon}' - 1)}{2 \bar{\epsilon}' + 1} \cdot \frac{4\pi N}{3}$ (4)

$$\bar{\epsilon}' = \frac{\epsilon_{//0}' + 2\epsilon_{\perp 0}'}{3} \approx \epsilon_{is0}'$$

$$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_{\ell} + 2\alpha_t}{3} \approx \alpha_{is} = \frac{3}{4\pi N} \frac{\epsilon_{is\infty}'^{-1}}{\epsilon_{is\infty}' + 2}$$

Dans ces expressions, α_{ℓ} et α_t sont respectivement les polarisabilités longitudinale et transversale de la molécule.

Nous pouvons écrire les relations (2) et (3) sous la forme :

$$\langle \mu_i^* \rangle = \langle \mu_{\ell i}^* \rangle + \langle \mu_{t i}^* \rangle \quad (5)$$

avec $i = //$ ou \perp

Dans la relation (5) $\langle \mu_{\ell i}^* \rangle$ et $\langle \mu_{t i}^* \rangle$ représentent respectivement les contributions de $\vec{\mu}_{\ell}$ et $\vec{\mu}_t$ selon la direction i considérée.

μ_{ℓ} et μ_t sont alors calculés en ne considérant dans la relation (5) que la contribution correspondant au domaine envisagé.

Pour $\vec{E} // \vec{n}$

- Domaine MF :
$$\frac{\epsilon'_{O MF} - \epsilon'_{\infty MF}}{4 \pi} E = \frac{2\delta_{MF}}{4 \pi} E = N \langle \mu_{\ell}^* \rangle$$

- Domaine HF :
$$\frac{\epsilon'_{O HF} - \epsilon'_{\infty HF}}{4 \pi} E = \frac{2\delta_{HF}}{4 \pi} E = N \langle \mu_t^* \rangle$$

(6)

Pour $\vec{E} \perp \vec{n}$

- Domaine HF :
$$\frac{\epsilon'_{O HF} - \epsilon'_{\infty HF}}{4 \pi} E = \frac{2\delta_{HF}}{4 \pi} E = N \langle \mu_{t \perp}^* \rangle$$

- Domaine THF :
$$\frac{\epsilon'_{O THF} - \epsilon'_{\infty THF}}{4 \pi} E = \frac{2\delta_{THF}}{4 \pi} E = N \langle \mu_{\ell \perp}^* \rangle$$

Les valeurs obtenues pour μ_{ℓ} et μ_t , ainsi que celles de μ et β , sont récapitulées dans les tableaux 7 et 8, respectivement pour le MPABB et le PHT.



Nous donnons également dans ces tableaux les valeurs du moment dipolaire μ calculées en phase isotrope à partir de la relation classique de ONSAGER obtenue en faisant $S = 0$ dans les relations (2) et (3).

	T °C	Direction de mesure	Domaine MF	Domaine HF	μ Debye	β degrés
			μ_{ℓ} Debye	μ_t Debye		
Phase nématique	60	$\vec{E} // \vec{n}$	0,77	1,63	1,80	65
		$\vec{E} \perp \vec{n}$	-	1,62	1,79	65
Phase isotrope	90	-	-	-	1,72	-

- Tableau 7 -

Moments dipolaires du M.P.A.B.B. calculés à partir des domaines MF et HF en phases nématique et isotrope.

			Domaine MF	Domaine HF		
	T °C	Direction de Mesure	μ_l Debye	μ_t Debye	μ Debye	β degrés
Phase nématique	59	$\vec{E} // \vec{n}$	0,26	1,09	1,12	76°5
		$\vec{E} \perp \vec{n}$	-	1,06	1,09	76°
Phase isotrope	75	-	-	-	1,01	-

- Tableau 8 -

Moments dipolaires du P.H.T. calculés à partir des domaines MF et HF en phases nématique et isotrope.

Dans ces calculs, nous n'avons pas envisagé la contribution de $\vec{\mu}_l$ dans la direction $\vec{E} \perp \vec{n}$. En effet, cette contribution n'est pas observée avec le PHT, tandis que pour le MPABB, les caractéristiques du domaine THF ne sont obtenues qu'avec peu de précision du fait, d'une part, de sa superposition avec le domaine HF, et d'autre part, de l'incertitude quant à l'attribution certaine de ce domaine.

Pour le calcul de μ_t , la précision obtenue est la meilleure dans la direction $\vec{E} \perp \vec{n}$, compte tenu de l'incertitude sur S. Une erreur de 10% sur la détermination de ce dernier n'entraîne qu'une erreur d'environ 1 % sur la valeur de μ_t .

Les caractéristiques du moment dipolaire $\vec{\mu}$ calculées pour le PHT (tableau 8) sont entachées d'une forte imprécision. En effet, l'amplitude très faible du domaine moyennes fréquences (MF) obtenue avec ce composé peut entraîner une erreur importante sur la détermination de la composante longitudinale μ_l .

Remarque sur l'utilisation du paramètre d'ordre S pour la détermination de la hauteur de la barrière de potentiel U_0

Nous déterminons le paramètre d'ordre S à partir des contributions relatives de μ_t dans les deux directions principales (§ 4.1.2.).

En utilisant les relations (2) et (3), et en posant : $a = \frac{\langle \mu_{t\perp}^* \rangle}{\langle \mu_{t\parallel}^* \rangle} = \frac{\delta_{HF\perp}}{\delta_{HF\parallel}}$

nous déduisons : $S = \frac{a - 1}{a + 1/2}$ (7)

Les valeurs obtenues pour les deux nématiques sont les suivantes (*):

- MPABB ; T = 60°C : S ≈ 0,40

- PHT ; T = 59°C : S ≈ 0,58

Ces résultats permettent une autre évaluation de la hauteur de la barrière de potentiel U_0 définie au paragraphe précédent. En effet, le paramètre d'ordre S est donné par la relation (§ 1.2.1.) :

$$S = \frac{1}{2} [3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1] \quad (8)$$

avec $\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\int_0^\pi \cos^2 \theta f_N(\theta) \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi f_N(\theta) \sin \theta d\theta}$ (9)

Dans la relation (9), $f_N(\theta)$ est la fonction de distribution angulaire, à l'équilibre, du grand axe (L) des molécules. En utilisant la relation de Boltzmann, elle s'écrit :

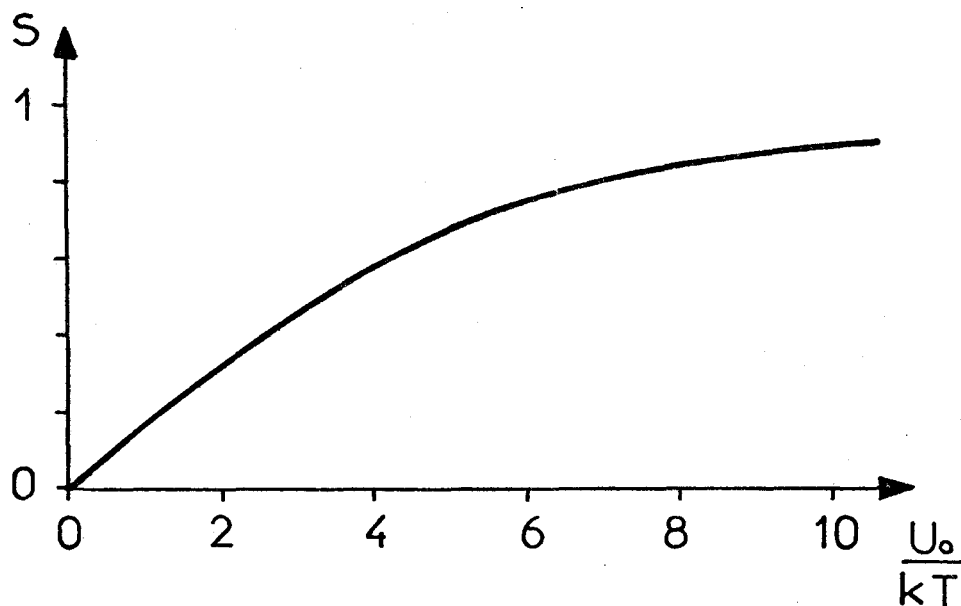
$$f_N(\theta) = f_N(0) e^{-\frac{U_N}{kT}} \quad (10)$$

où U_N est l'énergie potentielle due au champ nématique.

En prenant un potentiel de la forme $U_N = U_0 \sin^2 \theta$, et en utilisant les relations (8)(9) et (10), nous pouvons calculer la valeur de S pour une valeur de $\frac{U_0}{kT}$ donnée.

La figure 28 donne les variations de S en fonction de $\frac{U_0}{kT}$ pour $\frac{U_0}{kT}$ variant entre 0 et 10.

(*) La valeur de S pour le PHT est en accord avec celle déterminée à partir de la courbe universelle de MAIER et SAUPE (§ 1.2.2.). Pour le MPABB, la valeur de S s'en écarte sensiblement.



- Figure 28 -

En utilisant les valeurs de S calculées, nous pouvons déterminer U_0 .
Nous obtenons :

$$\text{MPABB} = U_0 \approx 0,1 \text{ eV} ; \quad \text{PHT} = U_0 \approx 0,15 \text{ eV}$$

Ces valeurs montrent que U_0 est plus importante pour le PHT. Ceci peut s'interpréter en considérant que la molécule du P.H.T. est plus longue que celle du MPABB (§ 2.1. ; figures 9 et 12). Un résultat analogue avait été obtenu par MAIER et MEIER⁽⁵⁷⁾ avec des composés nématiques du groupe des azoxybenzènes.

La valeur correspondant au MPABB est assez différente de celle obtenue à partir de la fréquence critique du domaine moyennes fréquences (MF) observé pour ce composé (§ 4.1.2. b) : $U_0 \approx 0,15 \text{ eV}$. Nous pouvons remarquer qu'ici encore la détermination de U_0 est entachée d'une erreur importante. En effet, nous négligeons les variations de champ interne liées à la détermination des ϵ' pour le calcul de S . Ceci peut expliquer également la différence entre la valeur calculée pour S et celle déterminée à partir de la courbe universelle de MAIER et SAUPE (§ 1.2.2.).

4.2. REGIME QUASI-STATIQUE

Nous montrons dans l'annexe III, qu'en utilisant le modèle de Onsager, les constantes diélectriques principales sont données par les relations :

$$\epsilon'_{//O} - 1 = 4\pi NhF \left\{ \bar{\alpha} + \frac{2}{3} \Delta\alpha S + F \frac{\mu^2}{3kT} \left[1 - (1 - 3 \cos^2\beta) S \right] \right\} \quad (11)$$

$$\epsilon'_{\perp O} - 1 = 4\pi NhF \left\{ \bar{\alpha} - \frac{1}{3} \Delta\alpha S + F \frac{\mu^2}{3kT} \left[1 + \frac{1}{2} (1 - 3 \cos^2\beta) S \right] \right\} \quad (12)$$

d'où l'expression de l'anisotropie quasi-statique :

$$\Delta\epsilon'_O = \epsilon'_{//O} - \epsilon'_{\perp O} = 4\pi NhF \left[\Delta\alpha - F \frac{\mu^2}{2kT} (1 - 3 \cos^2\beta) \right] S \quad (13)$$

où $-\Delta\alpha = \alpha_l - \alpha_t$ est l'anisotropie de la polarisabilité de la molécule,

$\mu = \mu_{iS}$ est le moment dipolaire mesuré en phase isotrope.

Les autres paramètres sont définis par les relations (4).

A l'aide de la relation (13), connaissant les valeurs expérimentales de $\Delta\epsilon'_O$, $\Delta\alpha$ et μ , nous pouvons calculer l'angle β .

a) M.P.A.B.B.

Pour $T = 60^\circ\text{C}$, en prenant $S = 0,4$ et $\mu = \mu_{iS} = 1,72$ D, nous obtenons : $\beta = 64^\circ$, valeur en bon accord avec celle obtenue à partir de l'étude dynamique ($\beta = 65^\circ$; §4.1.3., tableau 7).

Avec cette valeur de β et les valeurs expérimentales de $\epsilon'_{//O}$ et $\epsilon'_{\perp O}$, les relations (11) et (12) sont vérifiées à mieux de 3 %.

b) P.H.T.

Pour $T = 59^\circ\text{C}$, en prenant $S = 0,58$ et $\mu = \mu_{iS} = 1,01$ D, nous obtenons $\beta \approx 66^\circ$. Cette valeur est sensiblement différente de celle déterminée à partir de l'étude dynamique ($\beta \approx 76^\circ$; § 4.1.3., tableau 8). L'écart obtenu est d'environ 15 %.

Avec cette valeur de β et les valeurs expérimentales de $\epsilon'_{//O}$ et $\epsilon'_{\perp O}$, les relations (11) et (12) sont vérifiées à mieux de 3 %.

Remarque sur le signe de l'anisotropie

La relation (13) est particulièrement intéressante car elle permet de déterminer notamment le signe de l'anisotropie diélectrique du nématique étudié, facteur important en vue des applications pratiques⁽¹¹⁾.

Deux facteurs principaux, caractéristiques de la molécule, interviennent dans cette relation qui conditionnent le signe de $\Delta\epsilon'_0$: l'anisotropie de la polarisabilité $\Delta\alpha = \alpha_l - \alpha_t$, et le moment dipolaire défini en module (μ) et en inclinaison (β).

En première approximation, $\Delta\alpha$ est déterminée par l'anisotropie géométrique de la molécule⁽¹²⁾, et est toujours positive avec le type de molécules considéré dans ce travail^(12,52,58,59,60).

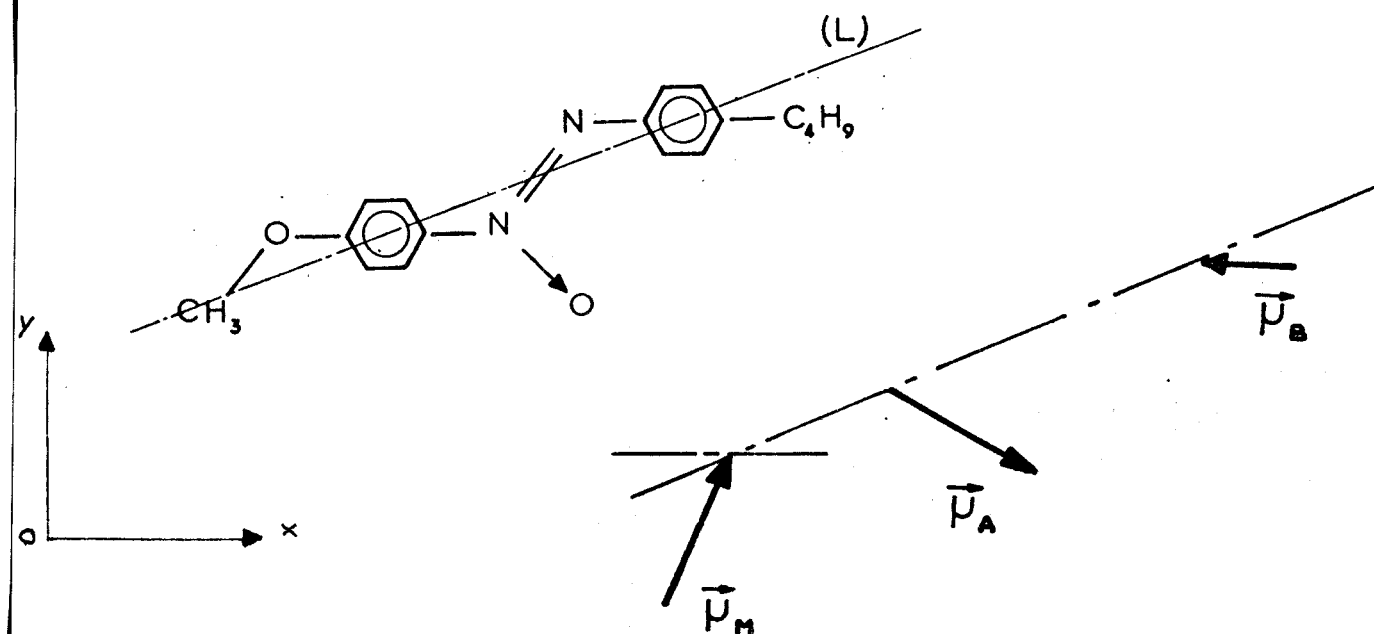
En conséquence, la relation (13) montre que si l'on a $\cos\beta > \frac{1}{\sqrt{3}}$ soit $\beta < 55^\circ$ environ, l'anisotropie $\Delta\epsilon'_0$ doit être toujours positive. Le module de $\Delta\epsilon'_0$ est alors d'autant plus grand que $\Delta\alpha$ et μ sont plus grands et β plus petit.

Pour $\beta > 55^\circ$, ce qui est le cas avec les deux nématiques étudiés dans ce travail, le signe de $\Delta\epsilon'_0$ est alors lié à la valeur relative des deux facteurs $\Delta\alpha$ et $F \frac{\mu^2}{2kT} (1-3 \cos^2\beta)$.

Nous reviendrons, lors de la discussion des résultats, sur cette importante remarque et sur l'utilisation que l'on peut en faire.

4.3. DISCUSSION DES RESULTATS

Il est intéressant de comparer les résultats obtenus dans les deux paragraphes précédents à ceux que l'on peut prévoir approximativement à partir de l'analyse de la structure de la molécule. Pour cela, nous supposons que les molécules sont toutes dans la configuration "trans" (§2.2.1, figure 10). Envisageons successivement les deux nématiques étudiés.

a) M.P.A.B.B.

- Figure 29 -

Sur la figure 29 est représentée schématiquement une molécule du MPABB. Son axe longitudinal (L) est positionné par rapport à un système d'axes orthonormes \vec{Ox}, \vec{Oy} où \vec{Ox} est placé dans la direction de la liaison Oxygène-Carbone aromatique. Selon le modèle de STUART⁽⁵⁰⁾, l'angle $|\vec{Ox}, (L)|$ est d'environ 10° .

Le moment dipolaire $\vec{\mu}$ de la molécule est composé de trois moments élémentaires dont les caractéristiques données par les tables^(60,61) sont les suivantes :

- $\vec{\mu}_A$ porté par le groupement central azoxy, de module $\approx 1,7$ D, lié rigidement à la structure moléculaire,

- $\vec{\mu}_B$ porté par le groupement butyl de module $\approx 0,4$ D et de direction définie par l'angle $(\vec{\mu}_B, \vec{Ox}) \approx 180^\circ$,

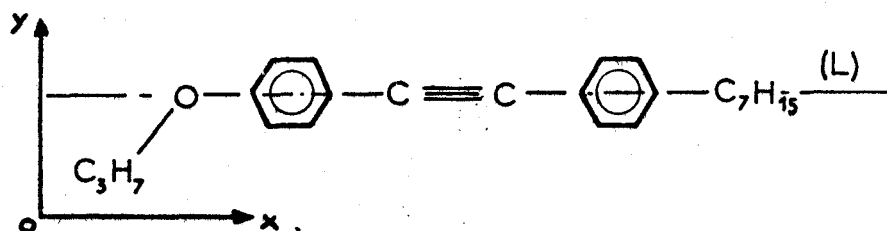
- $\vec{\mu}_M$ porté par le groupement méthoxy de module $\approx 1,3$ D et de direction définie par l'angle $(\vec{\mu}_M, \vec{Ox}) \approx 72^\circ$. Ce groupement s'oriente plus ou moins librement par rotation autour de la liaison oxygène-carbone aromatique (direction \vec{Ox}), indépendamment du reste de la molécule.

Avec ces hypothèses, en première approximation, $\vec{\mu}_B$ serait compensé par la composante selon Ox de $\vec{\mu}_M$. Ainsi, seuls $\vec{\mu}_A$ et la composante selon Oy de $\vec{\mu}_M$ interviendraient dans la polarisation orientationnelle de la molécule.

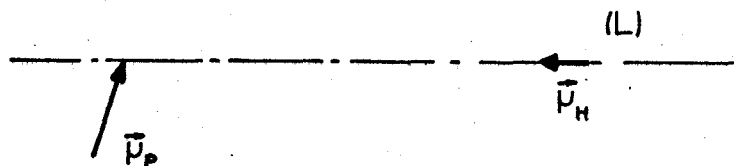
Les résultats expérimentaux ont conduit à un moment dipolaire défini par $\mu \approx 1,79$ D et $\beta \approx 65^\circ$. Le module (1,79D) correspond sensiblement à celui du moment $\vec{\mu}_A$ du groupement azoxy donné par les tables. La valeur de β est en accord avec celle obtenue par MAIER et MEIER⁽⁵⁰⁾ ($\vec{\mu}_A, (\vec{L}) \approx 67^\circ$) dans le cas du p-azoxyanisole.

La polarisation observée expérimentalement semblerait donc liée uniquement au groupement central azoxy de la molécule, dans la gamme des moyennes à hautes fréquences (domaine THF exclus). L'existence des deux isomères α et β (§ 2.1.1., figure 9) n'interviendrait donc pas dans l'interprétation des spectres obtenus. La contribution de la composante selon Oy de $\vec{\mu}_M$ devrait s'observer soit dans le domaine THF, soit à plus hautes fréquences, ce qui expliquerait les valeurs encore importantes des ϵ'_∞ à 25 GHz (§ 3.3.2., figures 22 a,b,c,d).

b) P.H.T.



P-PROPOXY-P'-HEPTYLTOLANE



- Figure 30 -

Dans ce cas, le moment dipolaire $\vec{\mu}$ de la molécule n'est composé que des deux moments élémentaires correspondant aux bouts de chaîne, soit respectivement (figure 30) :

- $\vec{\mu}_H$ porté par le groupement heptyl dont les caractéristiques devraient être peu différentes de celles du groupement butyl de la molécule du MPABB (figure 29) :

$$|\vec{\mu}_H| \sim 0,4 \text{ D} ; (\vec{\mu}_H, \vec{Ox}) \sim 180^\circ$$

- $\vec{\mu}_P$ porté par le groupement propoxy de caractéristiques voisines également de celles du groupement méthoxy $\vec{\mu}_M$ du MPABB :

$$|\vec{\mu}| \sim 1,3 \text{ D} ; (\vec{\mu}_P, \vec{Ox}) \sim 72^\circ$$

Ainsi, comme pour le MPABB, $\vec{\mu}_H$ serait compensée par la composante selon \vec{Ox} de $\vec{\mu}_P$, et, seule, la composante selon Oy de $\vec{\mu}_P$ interviendrait dans la polarisation orientationnelle de la molécule.

Ce résultat n'est pas vérifié expérimentalement. En effet, avec ce composé, nous avons calculé, à partir du domaine moyennes fréquences (MF), une amplitude de 0,26 D pour la composante longitudinale $\vec{\mu}_\parallel$ du moment dipolaire. Ceci semblerait indiquer que l'hypothèse avancée sur la compensation des composantes selon \vec{Ox} des moments élémentaires des bouts de chaîne pour les deux nématiques est très approximative.

A partir des résultats concernant ces deux exemples, il semble possible de prévoir le signe de l'anisotropie quasi-statique (définie par la relation (13) du § 4.2.) d'un nématique. Pour cela, il est nécessaire de calculer le module μ et l'inclinaison β du moment dipolaire de la molécule à partir des moments élémentaires des groupements qui la composent. En outre, un ordre de grandeur de cette anisotropie peut être donné si l'on connaît la valeur de l'anisotropie de polarisabilité.

4.4. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons montré comment, à partir de l'attribution des domaines observés expérimentalement en phases nématique et isotrope, il est possible d'atteindre certaines caractéristiques de la structure moléculaire des deux nématiques étudiés.

Il s'agit toutefois d'un premier travail et bien des points restent à préciser. En particulier, il semble intéressant d'effectuer une étude systématique d'un grand nombre de nématiques afin de pouvoir confirmer certaines hypothèses avancées. Par ailleurs, il apparaît nécessaire d'améliorer les modèles théoriques utilisés en tenant compte de l'inertie de la molécule, et en introduisant des concepts plus élaborés que ceux utilisés jusqu'ici.

C O N C L U S I O N

Dans ce travail, nous avons montré l'intérêt de la spectrométrie hertzienne pour l'étude de la structure des nématiques. Ceci a été rendu possible grâce à la mise au point, au laboratoire, de nouvelles techniques de mesure. En particulier, la réalisation d'une cellule de mesure utilisant un volume très faible d'échantillon, a permis de relever, de façon continue de 1 Hz à 2 GHz, les permittivités complexes principales de deux composés nématiques : le p-méthoxyphénylazoxy-p'-butylbenzène (MPABB) et le p-propoxy-p'-heptyltolane (PHT). Nous avons pu en déduire les variations de leur anisotropie diélectrique en fonction de la fréquence et de la température.

En phase nématique, les spectres expérimentaux montrent des domaines non distribués et presque toujours bien séparés. L'absorption apparaît très différente suivant la direction de mesure. Dans la direction parallèle à l'axe optique du nématique ($\vec{E} // \vec{n}$), nous observons deux mécanismes : l'un aux basses fréquences d'énergie d'activation importante, l'autre aux hautes fréquences de faible énergie d'activation. Dans la direction perpendiculaire à l'axe optique ($\vec{E} \perp \vec{n}$), seul subsiste le mécanisme hautes fréquences. De plus, pour un des échantillons, nous observons un domaine supplémentaire d'amplitude faible aux très hautes fréquences. Ces différents spectres sont comparés à ceux obtenus dans la phase isotrope.

A partir de l'attribution des différents domaines d'absorption, l'utilisation de modèles théoriques appropriés permet de préciser les propriétés et la structure moléculaire des deux nématiques. En particulier, il est possible d'évaluer les caractéristiques des différents groupements polaires constituant la molécule. Elles apparaissent en bon accord avec celles données par les tables ou présentées dans la littérature.

Ces résultats permettent de relier la structure des molécules composant les nématiques à leur anisotropie diélectrique. Bien que très imprécise, il semble que cette relation puisse guider les chimistes pour la synthèse de nouveaux produits possédant des propriétés diélectriques déterminées.

Ce travail est une première approche de l'étude des phases mésomorphes. L'amélioration des techniques expérimentales ainsi que l'élaboration de modèles théoriques plus rigoureux doivent permettre une analyse plus fine des différents mécanismes mis en jeu.

Il semble également intéressant de poursuivre ce travail à plus hautes fréquences, notamment en infra-rouge lointain, où l'on doit observer des phénomènes importants comme le laissent prévoir les valeurs encore élevées des permittivités à 26 GHz.

Il apparaît nécessaire de compléter cette étude par une analyse systématique et comparative de différents nématiques en fonction de plusieurs paramètres de la structure moléculaire tels que le groupement central, les bouts de chaîne, etc.

En outre, nous envisageons de caractériser d'autres phases mésomorphes, en particulier la phase smectique, qui par sa structure moléculaire très ordonnée, devrait présenter des spectres diélectriques comparables à ceux des nématiques.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) O. LEHMANN - Z. physik. Chem. 4,462 (1889)
- (2) F. REINITZER - Monatsh. Chem. 9,421 (1888)
- (3) J.L. FERGASON - J. Scient. Am. 211,77 (1964)
- (4) G.H. HEILMEIER, L.A. ZANONI, L.A. BARTON, PIEEE 56,7,1162 (1968)
- (5) G.H. BROWN, W.G. SHAW - Chem. Rev. 57,1049 (1957)
- (6) G.H. BROWN, J.W. DOANE, V.D. NEFF - a review of the structure and physical properties of liquid crystals, Butterworth, London (1971) and also C.R.C. Press Cleveland, Ohio
- (7) I.G. CHISTYAKOV - Sov. Phys. Uspekhi 9,551 (1967)
- (8) A. SAUPE - Angew Chem. 80,99 (1968)
- (9) H.SACKMANN, D. DEMUS - Fortsch. chem.Forsch. 12,349 (1969)
- (10) G.W. GRAY - Molecular structure and the properties of liquid crystals, Academic Press, London (1962)
- (11) G.W. GRAY - Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 21,161 (1973)
- (12) W.H. DE JEU, J. VAN DER VEEN - Philips Res. Repts, 27,172 (1972)
- (13) P.G. DE GENNES - The Physics of liquid crystals Clarendon Press, Oxford (1974)
- (14) H. KELKER - Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 21,1 (1973)
- (15) G. FRIEDEL - Ann.Phys. 18,273 (1922)
- (16) Liquid crystals and their applications, ed. optosonic Press, New-York (1970)
- (17) Liquid crystals devices - ed. optosonic Press, New-York (1973)
- (18) J. PUYHAUBERT - L'Onde Electrique 52,5,213 (1972)
- (19) G.W. GRAY, K.J. HARRISON, J.A. NASH - Elect. letters 9,6,130 (1973)
- (20) H. KELKER, B. SCHEURLE - Angew.Chem. 8,884 (1969)
- (21) H. KELKER, B. SCHEURLE - Angew.Chem. 9,962 (1970)
- (22) a) R. STEINSTRASSER, L. POHL - Tetrahedron Lett. 22,1921 (1971)
b) R. STEINSTRASSER, L. POHL - Angew. Chem. 84,636 (1972)
c) R. STEINSTRASSER, L. POHL - Z. Naturforschg 27b,774 (1972)
- (23) W.R. YOUNG, I. HALLER, A. AVIRAM - Mol. Cryst. 15,311 (1972)
- (24) J. MALTHETE, M. LECLERCQ, M. DVOLAITZKY, J. GABARD, J. BILLARD, V. PONTIKIS, J. JACQUES - Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 23,233 (1973)
- (25) A. SAUPE - Z. Naturforschg 19a, 161 (1964)
- Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 1,527 (1966)

- (26) W. MAIER, A. SAUPE - Z. Naturforschg 13a,564 (1958)
- (27) W. MAIER, A. SAUPE - Z. Naturforschg 15a,287 (1960)
- (28) P. CHATELAIN - Bull. Soc. Fr. Miner 77,323 (1954)
- (29) A. SAUPE, W. MAIER - Z. Naturforschg 16a,816 (1961)
- (30) H. GASPAROUX, B. REGAYA, J. PROST - J. Phys. 32,953 (1971)
- (31) W. HELFRICH - Mol. Cryst. 21,187 (1973)
- (32) E.F. CARR - J. Chem. Phys. 38,1536 (1963)
- (33) E.F. CARR - J. Chem. Phys. 39,1979 (1963)
- (34) E.F. CARR - J. Chem. Phys. 42,738 (1965)
- (35) E.F. CARR - J. Chem. Phys. 43,3905 (1965)
- (36) R.P. TWITCHELL, E.F. CARR - J. Chem. Phys. 46,2765 (1967)
- (37) E.F. CARR, E.A. HOAR, W.T. MAC DONALD - Bull. Amer. Phys. Soc, 13,222 (1968)
- (38) E.F. CARR, Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 7,253 (1969)
- (39) E.F. CARR, C.R.K.MURTY - Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 18,369 (1972)
- (40) Documentation technique E. MERCK (Phase nématique IV)
- (41) B. VANDORPE - Publ. interne C.U.E.E.P., Lille (1970)
- (42) W. H. DE JEU, Th. W. LATHOUWERS - Chem. Phys. Lett. 28,2,239 (1974)
- (43) D. LECOIN - D.E.A. ENS St CLOUD (1970)
- (44) J. MALTHETE, M. LECLERCQ, J. GABARD, J. BILLARD, J. JACQUES - C.R. Acad. Sci. Paris 273c, 265 (1971)
- (45) Documentation technique S.E.A.C.
- (46) A. CHAPOTON - Thèse doctorat d'état, Lille (1973)
- (47) A. LEBRUN - Rapport contrat DGRST 62 FR 107 - Rapport interne IREL 64,1 (1964)
- (48) T. SVEDBERG - Ann. Phys. 44 (1914)
- (49) T. SVEDBERG - Ann. Phys. 46 (1916)
- (50) W. MAIER, G. MEIER - Z. Naturforschg 16a,470 (1961)
- (51) R. COELHO - C.R. Contrat DGRST N° 73,7,1498 (1975)
- (52) M. BRUNET, J.C. MARTIN - C.R. Acad. Sci. Paris 283B,278 (1974)
- (53) W. MAIER, G. MEIER - Z. Naturforschg 16a,262 (1961)
- (54) A.J. MARTIN, G. MEIER, A. SAUPE - Symp. Faraday Soc. 5,119 (1971)
- (55) L. ONSAGER - J. Am. Chem. Soc. 58,1486 (1936)
- (56) P. DEBYE - Polar Molécules - Chemical Catalog Co. New-York (1929)
- (57) W. MAIER, G. MEIER - Z. Naturforschg 16a,1200 (1961)
- (58) W. MAIER, A. SAUPE - Z. Naturforschg 12a, 668 (1957)
- (59) A. AXMANN - Mol. Cryst. 3,471 (1968)
- (60) M. BRUNET - C.R. Acad. Sci. Paris B,1075 (1968)
- (61) N.E. HILL, W.E. VAUGHAN, A.H. PRICE, M. DAVIES - Dielectric properties and molecular behavior, Van Nostrand Reinhold Co. London (1969)
- (62) J.W. SMITH - Electric dipole moments, Butterworths sci. publ. (1955)
- (63) G. RAVALITERA - Thèse doctorat 3è cycle, Lille (1975)

- A N N E X E I -

DETERMINATION DE LA PERMITTIVITE COMPLEXE D'UN DIELECTRIQUE
PLACE DANS LES CELLULES DE MESURE UTILISEES.

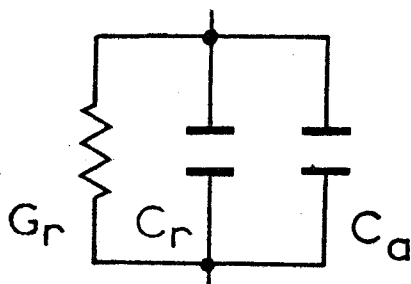
Dans cette partie, nous montrons, suivant le type de cellule, comment relier les composantes parallèles de l'admittance d'entrée de la cellule aux composantes réelle ϵ' et imaginaire ϵ'' de la permittivité complexe $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ du diélectrique étudié.

A-I-1 - CELLULE A CONSTANTES LOCALISEES

Cette cellule, décrite au paragraphe 2.2.1., permet la mesure de la permittivité complexe du diélectrique de 1 Hz à 26 GHz.

a) Circuit équivalent

La cellule de mesure est constituée par une capacité localisée, et son admittance d'entrée lorsqu'elle est vide (figure A.I.1) se met sous la forme :

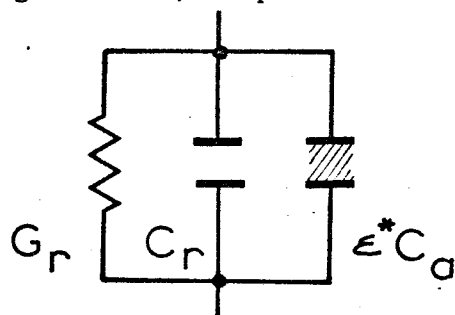


$$Y_o = G_r + j\omega [C_a + C_r]$$

- Figure A.I.1. -

C_a et C_r , qui constituent la capacité mesurée, sont respectivement la capacité active et la capacité résiduelle de la cellule. G_r représente la conductance résiduelle.

L'admittance d'entrée de la cellule remplie de diélectrique (figure A.I.2) de permittivité $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ devient :



$$Y = G_r + j\omega [(\epsilon' - j\epsilon'') C_a + C_r]$$

$$\text{Soit } Y = G_r + \omega\epsilon'' C_a + j\omega (\epsilon' C_a + C_r)$$

- Figure A.I.2. -

Les composantes réelle ϵ' et imaginaire ϵ'' de la permittivité complexe ϵ^* sont ainsi obtenues à partir de la mesure de la conductance et de la susceptance de cette admittance.

On a, en posant $Y = G + jB$

$$\begin{cases} \epsilon'' = \frac{G - G_r}{C_a \omega} \\ \epsilon' = \left(\frac{B}{\omega} - C_r \right) \frac{1}{C_a} \end{cases}$$

L'admittance résiduelle $Y_r = G_r + jC_r\omega$ de la cellule est essentiellement due à la pièce de téflon (T) limitant l'échantillon (§ 2.2.2., figures 14,15,16). Elle a été déterminée par un étalonnage de la cellule avec des corps de permittivités connues tels que le monochlorobenzène et le tétrachlorure de carbone. Pour les deux cellules CL I et CL II jusqu'à 2 GHz, elle est telle que :

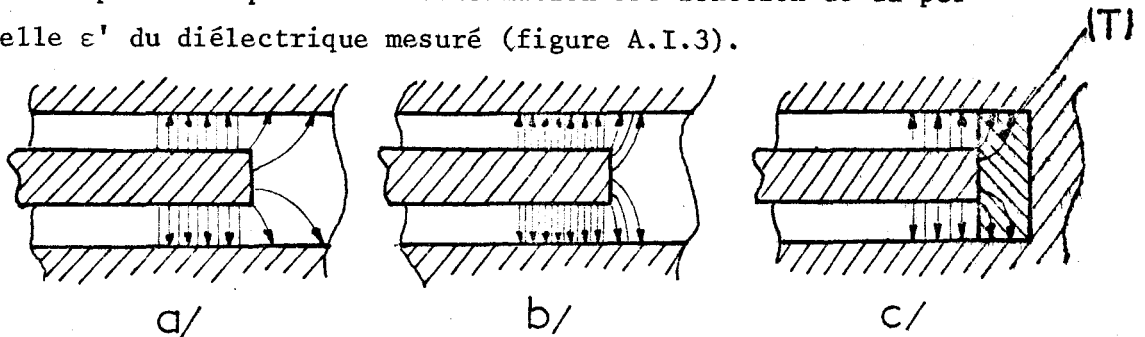
	G_r s	C_r pF
CL 1	$< 10^{-8}$	3,95
CL 2	$< 10^{-8}$	7,7

b) Limitations d'utilisation

Ces limitations ont deux origines :

- effet d'extrémité

.....
 Au niveau de l'extrémité d'une cellule coaxiale ouverte, il y a déformation des lignes de champ électrique. Cette déformation est fonction de la permittivité réelle ϵ' du diélectrique mesuré (figure A.I.3).



- Figure A.I.3. -

Déformation des lignes de champ électrique

- a) Cellule coaxiale ouverte - ϵ' faible
- b) Cellule coaxiale ouverte - ϵ' fort
- c) Cellule coaxiale ouverte limitée

par une pièce de téflon

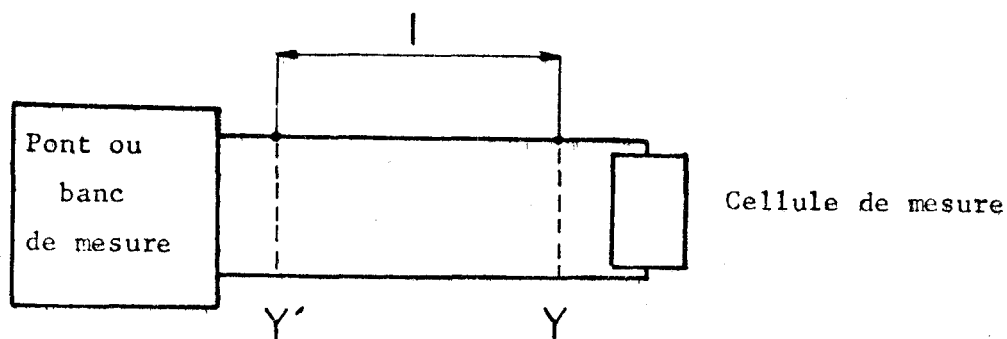
Cet effet, dans le cas de la cellule envisagée, est minimisé par la pièce de téflon (T) dans laquelle se referme les lignes de champ. La capacité qui en résulte fait partie de la capacité résiduelle C_r de la cellule. On peut considérer que sa valeur est pratiquement indépendante de la permittivité réelle ϵ' du diélectrique mesuré.

- Influence de la fréquence
.....

Cette influence est beaucoup plus critique que la précédente car elle est inhérente au principe même du dépouillement des résultats de mesure. La fréquence limite d'utilisation est celle qui permet de considérer que la cellule se comporte encore comme un circuit à constantes localisées. Par un étalonnage précis, à 25°C avec du monochlorobenzène et du tétrachlorure de carbone dont les permittivités sont connues avec grande précision, nous avons pu évaluer cette limite à $f \approx 2$ GHz.

c) Influence des connexions

La cellule est connectée aux différents ponts ou bancs de mesure par l'intermédiaire d'une transition thermique (§ 2.2.2., figure 15). Aussi, il faut tenir compte de l'admittance de cette transition. L'admittance mesurée est Y' et non Y (figure A.I.4)



- Figure A.I.4. -

La théorie des lignes permet de relier Y' et Y

$$Y = G + jB = \frac{G' + j(B' - Y_c \operatorname{tg} \beta l)}{(1 + B'Z_c \operatorname{tg} \beta l) - jG'Z_c \operatorname{tg} \beta l}$$

- où
- $Z_c = \frac{1}{Y_c}$ est l'impédance caractéristique de la transition
 - l sa longueur
 - γ la constante de propagation avec $\gamma \approx j\beta$

Pour des fréquences $f < 10$ MHz, la transition se comporte pratiquement comme une capacité de valeur : $C_0 = 14,8$ pF.

Pour des fréquences comprises entre 10 et 100 MHz, des abaques ont été tracés pour passer rapidement de Y' à Y .

Pour des fréquences $f > 100$ MHz, l'admittance est mesurée dans le plan d'entrée de la cellule ce qui évite ces corrections.

A.1.2. - CELLULES "GUIDE D'ONDES"

Considérons un tronçon de guide d'ondes court-circuité de longueur fixe h , dans lequel se propage une onde de mode TE_{01} . S'il est rempli d'un diélectrique de permittivité complexe $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$, on montre que son admittance réduite d'entrée se met sous la forme :

$$y = g + jb = (B - jA) \coth \gamma'_g h$$

avec

$$A + jB = \sqrt{-\epsilon_f^*} \quad \text{où } \epsilon_f^* \text{ est la permittivité fictive du diélectrique,}$$

$$\text{et } \gamma'_g = \alpha'_g + j\beta'_g$$

Pour simplifier le dépouillement des mesures, les fréquences de mesure choisies F_{12} , F_{14} etc., sont celles qui donnent $b = 0$. Ceci a lieu pour :

$$h = (2n+1) \frac{\lambda'_g}{4}$$

avec λ'_g longueur d'onde dans le diélectrique.

Si λ_g est la longueur d'onde dans le guide, on a :

$$B = \frac{\lambda_g}{\lambda'_g}$$

$$\frac{g}{B} = \text{th} \left[\frac{A}{B} (2n+1) \frac{\pi}{2} \right]$$

Aux fréquences F_{12} , F_{14} , etc. , nous déterminons les valeurs de g correspondantes en mesurant l'atténuation de l'onde réfléchie sur le plan d'entrée de la cellule par rapport à celle de l'onde réfléchie par un court-circuit pour la même onde incidente.

Par un calcul numérique, nous en déduisons :

- les valeurs de B et $\frac{A}{B}$

$$\text{- puis } \epsilon_f'' = B^2 \left[1 - \left(\frac{A}{B} \right)^2 \right]$$

$$\epsilon_f'' = 2 AB$$

$$\text{- enfin } \epsilon' = \epsilon_f' (1-d) + d$$

$$\epsilon'' = \epsilon_f'' (1-d)$$

avec $d = \left(\frac{\lambda}{\lambda_c} \right)^2$ où λ est la longueur d'onde dans le vide,

λ_c la longueur d'onde de coupure du mode de propagation dans le guide considéré.

- A N N E X E II -

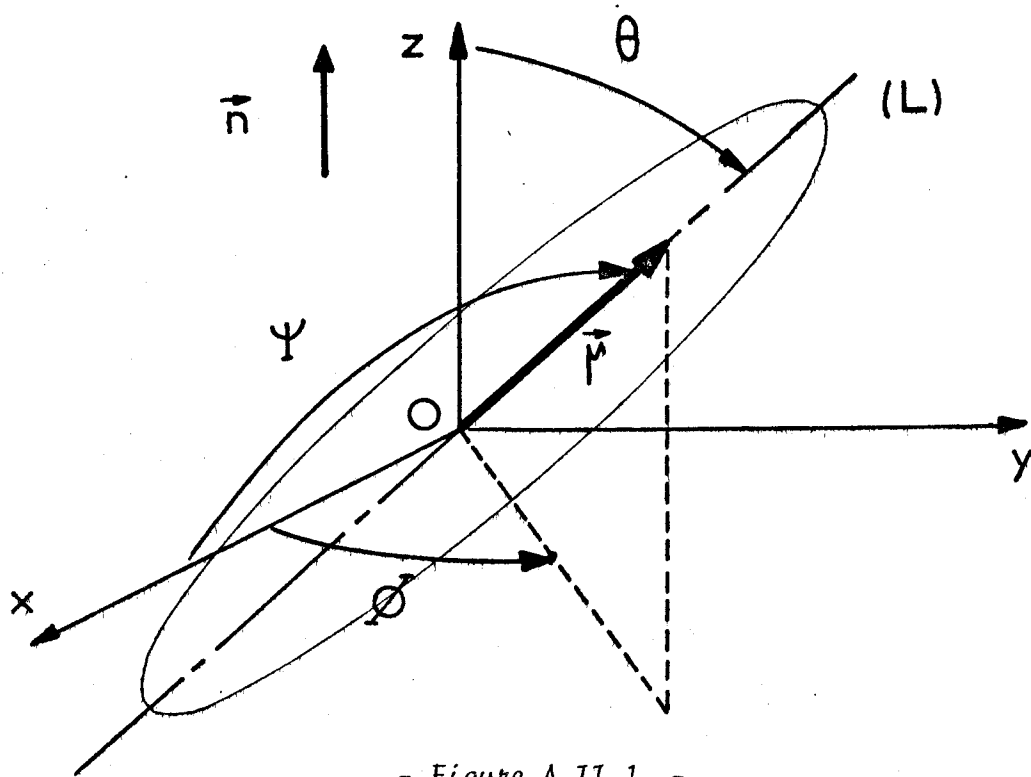
EXTENSION DE LA THEORIE DE DEBYE A LA RELAXATION DIELECTRIQUE
DANS LES NEMATIQUES.

Nous envisageons dans cette annexe les cas (1) et (2) du paragraphe 4.1.1., c'est-à-dire les mécanismes d'absorption liés à la composante $\vec{\mu}_\ell$ du moment dipolaire permanent de la molécule, dans les deux directions de mesure ($\vec{E} // \vec{n}$; $\vec{E} \perp \vec{n}$).

Dans la suite du calcul, afin de simplifier les notations, nous poserons $\vec{\mu}_\ell = \vec{\mu}$.

A-II-1 - GENERALISATION DE LA THEORIE DE DEBYE

Sur la figure A-II-1 est schématisée une molécule du nématique. Son axe longitudinal (L) est repéré par les angles polaires θ , ϕ par rapport à un système d'axes orthonormés Ox, y, z lié au laboratoire. Le directeur \vec{n} est placé selon Oz , le champ électrique appliqué est dirigé successivement suivant Oz ($\vec{E} // \vec{n}$) et Ox ($\vec{E} \perp \vec{n}$).



- Figure A.II.1. -

Soit $f(\theta, \phi; t)$ la fonction de distribution angulaire des moments dipolaires $\vec{\mu}$. Le nombre de dipôles dn entrant dans l'élément d'angle solide $d\omega$ est :

$$dn = f(\theta, \phi; t) d\omega$$

avec

$$(1)$$

$$d\omega = \sin\theta \, d\theta \, d\phi$$

Le nombre total de dipôles, N_T est alors défini par :

$$N_T = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi f(\theta, \phi; t) \sin\theta \, d\theta$$

$$(2)$$

En négligeant l'inertie de la molécule, les mouvements de la molécule sont liés, d'une part aux couples M_E et M_N exercés respectivement par les champs électrique et nématique, et d'autre part à la diffusion.

Nous supposons, suivant la théorie de Debye que sous l'action d'un couple M_i , les dipôles tournent avec une vitesse angulaire moyenne $\langle \dot{\Psi}_i \rangle$ telle que :

$$\langle \dot{\Psi}_i \rangle = - \frac{1}{\zeta} \vec{\nabla} U_i$$

$$(3)$$

avec $i = E, N$

$\vec{\nabla}$ est l'opérateur vecteur gradient, U_i l'énergie potentielle correspondant au champ considéré, et ζ une constante de friction.

$$\begin{aligned} & - \text{pour } i = N ; \quad \Psi_N = \theta \\ & - \text{pour } i = E ; \quad \begin{cases} \vec{E} // \vec{n} ; \Psi_E = \theta \\ \vec{E} \perp \vec{n} ; \Psi_E = \psi \end{cases} \end{aligned}$$

En l'absence de champ, le système doit suivre une loi de diffusion :

$$f \langle \dot{\Psi}_D \rangle = - \frac{kT}{\zeta} \vec{\nabla} f$$

$$(4)$$

où k est la constante de Boltzmann et T la température absolue.

Avec les expressions (3) et (4), et en utilisant l'équation de Liouville :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \sum_k f \langle \vec{v}_k \rangle = 0 \quad (5)$$

avec $k = D, E, N$

Nous obtenons, en posant $\tau_0 = \frac{\zeta}{2kT}$

$$2\tau_0 \frac{\partial f}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot \left[\vec{\nabla} f + f \sum_i \vec{\nabla} \left(\frac{U_i}{kT} \right) \right] \quad (6)$$

Cette relation constitue l'équation généralisée de Debye.

Remarque

Nous vérifions qu'en faisant $U_N = 0$ dans l'équation (6) (cas de la phase isotrope), nous retrouvons l'équation classique de Debye. Le facteur τ_0 représente ainsi le temps de relaxation microscopique en phase isotrope.

A-II-2 - EQUATION DE RELAXATION

Pour simplifier les calculs, introduisons une nouvelle fonction de distribution $F(\theta, \phi; t)$ définie par la relation :

$$f(\theta, \phi; t) = f_N(\theta) \cdot F(\theta, \phi; t) \quad (7)$$

$F(\theta, \phi; t)$ représente la perturbation apportée par le champ électrique appliqué sur la configuration nématique, $f_N(\theta)$ est la fonction de distribution en l'absence de champ électrique (*). Elle suit une loi de Boltzmann, et l'on peut écrire :

$$f_N(\theta) = f_N(0) e^{-\frac{U_N}{kT}} \quad (8)$$

où U_N est l'énergie potentielle relative au champ nématique (potentiel nématique).

Avec les relations (7) et (8), l'équation (6) devient :

$$2\tau_0 \frac{\partial F}{\partial t} = \left\{ \vec{\nabla} - \vec{\nabla} \left(\frac{U_N}{kT} \right) \right\} \cdot \left\{ \vec{\nabla} F + F \vec{\nabla} \left(\frac{U_E}{kT} \right) \right\} \quad (9)$$

(*) Rappelons que $f_N(\theta)$ a déjà été introduit au § 1,2.2. lors de la définition du paramètre d'ordre S.

Cette équation est la relation de base de notre calcul. Elle permet de déterminer les équations de relaxation pour chaque direction de mesure.

Pour cela, introduisons l'expression du potentiel nématique U_N . Sa forme la plus simple, au premier ordre, est en $\sin^2 \theta$. Nous l'écrivons :

$$U_N = U_0 \sin^2 \theta \quad (10)$$

Le facteur U_0 mesure la hauteur de la barrière de potentiel.

Considérons successivement les deux directions de mesure.

a) $\vec{E} // \vec{n}$

Dans ce cas l'énergie potentielle due au champ électrique prend la forme :

$$U_E = - \vec{\mu} \cdot \vec{E} = - \mu E \cos \theta \quad (11)$$

En reportant les expressions de U_E et U_N dans l'équation (9), nous obtenons :

$$2 \tau_0 \frac{\partial F}{\partial t} = \frac{\mu E}{kT} U(\theta) + V(\theta) \quad (12)$$

avec

$$U(\theta) = 2 \left(\cos \theta - \frac{U_0}{kT} \sin^2 \theta \cos \theta \right) F + \sin \theta \frac{\partial F}{\partial \theta}$$

$$V(\theta) = \left(\cotg \theta - \frac{2U_0}{kT} \sin \theta \cos \theta \right) \frac{\partial F}{\partial \theta} + \frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2}$$

Nous remarquons que la fonction de distribution F ne dépend que de θ .

b) $\vec{E} \perp \vec{n}$

Le potentiel électrique dépend cette fois de θ et ϕ :

$$U_E = - \mu E \cos \psi = - \mu E \sin \theta \cos \phi \quad (13)$$

L'équation (9) devient alors :

$$2 \tau_0 \frac{\partial F}{\partial t} = \frac{\mu E}{kT} W(\theta, \phi) + V(\theta) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 F}{\partial \phi^2} \quad (14)$$

avec

$$W(\theta, \phi) = 2 \sin \theta \cos \phi \left[1 + \frac{U_0}{kT} \cos^2 \theta \right] F - \cos \theta \cos \phi \frac{\partial F}{\partial \theta} + \frac{\sin \phi}{\sin \theta} \frac{\partial F}{\partial \phi}$$

et où $V(\theta)$ est la fonction définie dans l'équation (12).

A-II-3 - SOLUTIONS DES EQUATIONS DE RELAXATION

Pour résoudre les équations de relaxation (12) et (14) dans le cas où le champ électrique appliqué est alternatif de la forme $E(t) = E_0 e^{j\omega t}$, nous utilisons la méthode classique qui consiste à chercher, en premier lieu, la réponse du système pour $t > 0$ lorsque celui-ci est soumis à un champ électrique constant que l'on supprime à l'instant $t = 0$ (1).

Pour chaque direction de mesure, nous envisageons donc deux étapes :

- champ statique $E(t)$ tel que $E(t) = E_0$ pour $t < 0$
 $E(t) = 0$ pour $t > 0$
- champ alternatif $E(t) = E_0 e^{j\omega t}$

a) Champ statique $\vec{E} // \vec{n}$

Pour $t < 0$, $\frac{\partial F}{\partial t} = 0$. F est alors donnée par la relation de Boltzmann :

$$F(\theta ; 0) = e^{-\frac{U_E}{kT}} = e^{-\frac{\mu E_0 \cos \theta}{kT}} \quad (15)$$

Si l'intensité du champ appliqué E_0 est faible, F s'écrit au premier ordre :

$$F(\theta, 0) \approx 1 + \frac{\mu E_0}{kT} \cos \theta \quad (16)$$

Cette relation constitue la condition initiale pour $F(\theta, t)$.

Pour $t > 0$, il faut résoudre l'équation (12). Pour cela, utilisons la méthode de séparation des variables en donnant aux solutions la forme :

$$F(\theta, t) = h(t) \cdot \lambda(x) \quad (17)$$

avec $x = \cos \theta$

En faisant $E = 0$, l'équation (12) devient :

$$2\tau_0 \frac{dh}{dt} \lambda = h \left\{ -2x \left[1 - \frac{U_0}{kT} (1-x^2) \right] \frac{d\lambda}{dx} + (1-x^2) \frac{d^2\lambda}{dx^2} \right\} \quad (18)$$

qui se ramène à la résolution du système :

$$\left\{ \begin{array}{l} 2\tau_0 \frac{dh}{dt} \frac{1}{h} = -c \quad (19) \\ (1-x^2) \frac{d^2\lambda}{dx^2} - 2x \left[1 - \frac{U_0}{kT} (1-x^2) \right] \frac{d\lambda}{dx} + c\lambda = 0 \quad (20) \end{array} \right.$$

où c est une constante.

L'équation (19) s'intègre immédiatement, et l'on obtient :

$$h = h_0 e^{-\frac{t}{g\tau_0}} \quad (21)$$

$$\text{avec } g = \frac{2}{c}$$

En faisant $U_0 = 0$ dans l'équation (20), nous retrouvons l'équation de Legendre dont les solutions analytiques sont les polynômes de Legendre.

Pour $U_0 \neq 0$, nous exprimons les solutions par un développement en série entière de la forme :

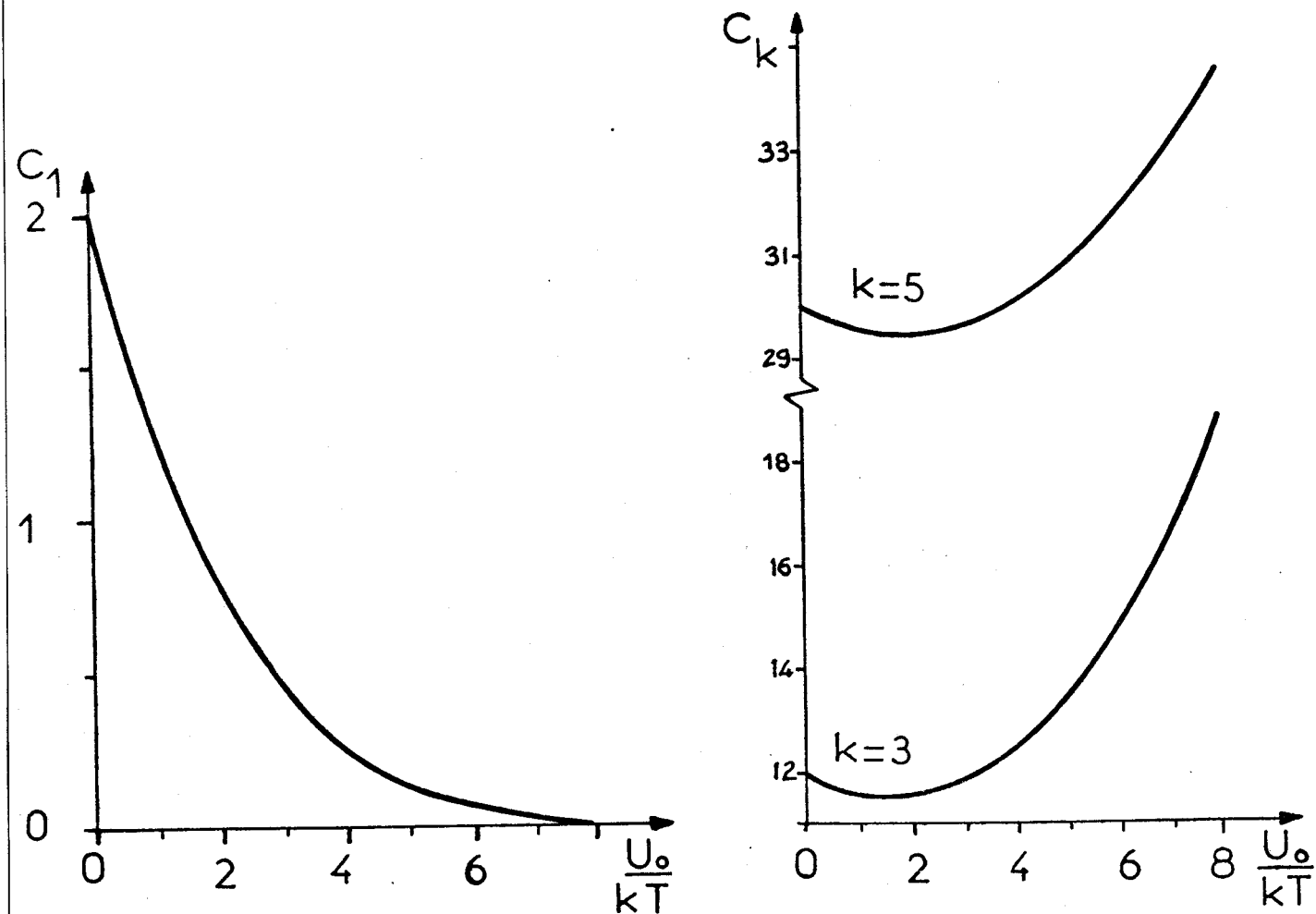
$$\lambda(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n \quad (22)$$

où n est un entier positif impair afin de satisfaire la condition initiale (16).

On peut montrer que cette série ne converge que pour des valeurs particulières c_k de c (valeurs propres).

Les c_k sont calculés numériquement en partant des valeurs initiales correspondantes, pour $U_0 = 0$, à l'équation de Legendre : $c_k = k(k+1)$ où k est un entier positif impair.

Les figures A-II-2 donnent les variations des trois premières valeurs propres c_1 , c_3 et c_5 en fonction de $\frac{U_0}{kT}$ pour $\frac{U_0}{kT}$ variant de 0 à 8.



- Figures A.II.2. -

Il ne reste plus qu'à considérer la condition initiale (16). Pour $t = 0$, les fonctions propres $\lambda_k(x)$ doivent satisfaire la relation :

$$x = \sum_k B_k \lambda_k(x) \quad (23)$$

La constante "1" de l'équation (16) est donnée par la solution correspondant à $c_k = 0$.

Pour déterminer les "poids" B_k , on construit un système biorthogonal de fonctions propres $\{\lambda_k; v_k\}$ où v_k est solution de l'équation adjointe à (20)

$$v_k = \lambda_k e^{-\frac{U_0 x^2}{kT}} \quad (24)$$

Dans ces conditions, les B_k sont donnés par :

$$B_k = \frac{\int_{-1}^{+1} x \lambda_k e^{-\frac{U_0 x^2}{kT}} dx}{\int_{-1}^{+1} \lambda_k^2 e^{-\frac{U_0 x^2}{kT}} dx} \quad (25)$$

Les B_k sont calculés numériquement, et l'on peut montrer que pour $\frac{U_0}{kT} \leq 8$, la relation (23) est correctement satisfaite en ne prenant que les trois premières fonctions propres ($k = 1, 3$ et 5).

Finalement la fonction de distribution F prend la forme :

$$F(\theta, t) = 1 + \frac{\mu E_0}{kT} \sum_{k=1,3,5} B_k \lambda_k e^{-\frac{g_k \tau_0}{c_k}} \quad (26)$$

avec $g_k = \frac{2}{c_k}$.

b) Champ statique $\vec{E} \perp \vec{n}$

Nous opérons de la même manière que précédemment. La condition initiale est donnée ici par la relation :

$$F(\theta, \phi ; 0) = 1 + \frac{\mu E_0}{kT} \sin \theta \cos \phi \quad (27)$$

Pour résoudre l'équation (14), cherchons une solution de la forme :

$$F(\theta, \phi ; t) = h(t) \Psi(x) \sin \theta \cos \phi \quad (28)$$

avec $x = \cos \theta$.

En faisant $E = 0$, l'équation (14) devient :

$$2\tau_0 \frac{dh}{dt} \Psi = h \left\{ -2\left(1 + \frac{U_0}{kT} x^2\right) \Psi - 2x \left[2 - \frac{U_0}{kT} (1-x^2) \right] \frac{d\Psi}{dx} + (1-x^2) \frac{d^2\Psi}{dx^2} \right\} \quad (29)$$

On est ramené au système :

$$\left\{ \begin{array}{l} 2\tau_0 \frac{dh}{dt} = -ch \quad (30) \\ \frac{d^2\psi}{dx^2} - 2x \left[2 - \frac{U_0}{kT} (1-x^2) \right] \frac{d\psi}{dx} + \left(c-2 - \frac{2U_0}{kT} x^2 \right) \psi = 0 \quad (31) \end{array} \right.$$

L'équation (30) donne immédiatement :

$$h = h_0 e^{-\frac{t}{g\tau_0}} \quad (32)$$

avec $g = \frac{2}{c}$

Pour résoudre (31) nous conduisons le calcul comme précédemment. Pour $U_0=0$, nous retrouvons l'équation de Legendre associée.

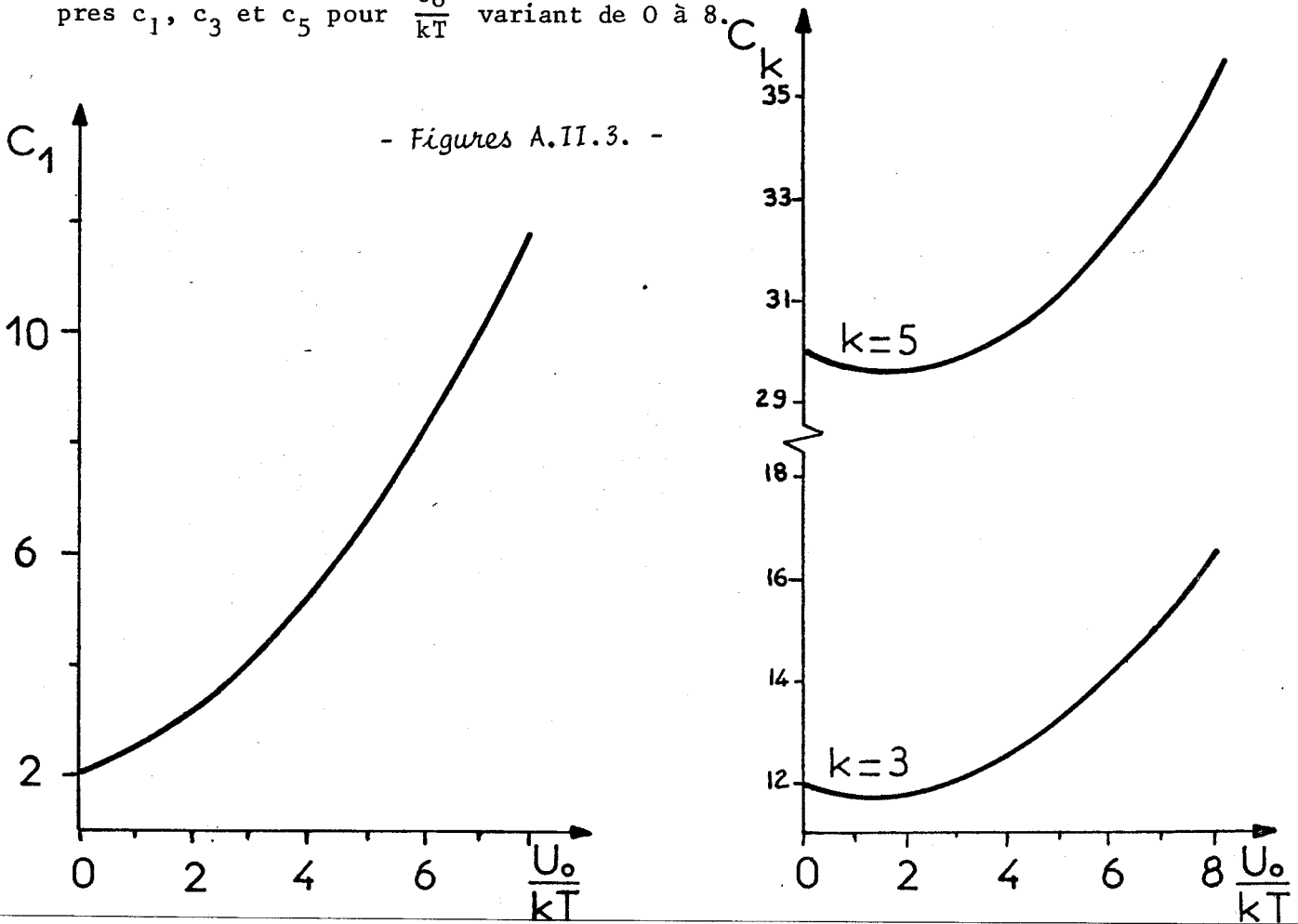
Pour $U_0 \neq 0$, posons :

$$\psi(x) = \sum_{n=0}^{\infty} b_n x^n \quad (33)$$

Ici, seule la série paire nous intéresse pour satisfaire la condition initiale (27).

Les figures A-II-3 donnent les variations des trois premières valeurs propres c_1 , c_3 et c_5 pour $\frac{U_0}{kT}$ variant de 0 à 8.

- Figures A.II.3. -



La condition initiale est cette fois, d'après (27)

$$1 = \sum_k D_k \psi_k \quad (34)$$

avec

$$D_k = \frac{\int_{-1}^{+1} \psi_k (1-x^2) e^{-\frac{U_0 x^2}{kT}} dx}{\int_{-1}^{+1} \psi_k^2 (1-x^2) e^{-\frac{U_0 x^2}{kT}} dx} \quad (35)$$

De même ici, la relation (34) est bien satisfaite en ne prenant que les trois premières fonctions propres.

Finalement,

$$F(\theta, \phi ; t) = 1 + \frac{\mu E_0}{kT} \sin \theta \cos \phi \sum_{k=1,3,5} D_k \psi_k e^{-\frac{t}{g_k \tau_0}} \quad (36)$$

avec $g_k = \frac{2}{c_k}$

c) Champ alternatif $\vec{E} // \vec{n}$; $E(t) = E_0 e^{j\omega t}$

Dans ce cas, la fonction de distribution se déduit immédiatement de celle obtenue avec un champ statique. Nous supposons que $E(t)$ est établi par une série de créneaux à des intervalles de temps dv , le créneau au temps v valant : $(\frac{dE}{dv}) dv^{(1)}$.

Finalement, nous obtenons :

$$F(\theta, t) = 1 + \frac{\mu E_0}{kT} e^{j\omega t} \sum_k \frac{B_k \lambda_k}{1 + j\omega g_k \tau_0} \quad (37)$$

en prenant $k = 1, 3, 5$, nous vérifions correctement la condition :

$$\sum_k \frac{1}{2} B_k c_k \lambda_k = x - \frac{U_0}{kT} x (1-x^2) \quad (38)$$

équation nécessaire pour satisfaire (12) au premier ordre en E .

d) Champ alternatif $\vec{E} \perp \vec{n}$

En opérant comme précédemment, nous obtenons :

$$F(\theta, \phi; t) = 1 + \frac{\mu E_0}{kT} e^{j\omega t} \sin\theta \cos\phi \sum_k \frac{D_k \Psi_k}{1 + j\omega g_k \tau_0} \quad (39)$$

De même, en prenant $k = 1, 3, 5$, nous vérifions la condition :

$$\sum_k \frac{1}{2} D_k c_k \Psi_k = 1 + \frac{U_0}{kT} x^2 \quad (40)$$

équation nécessaire pour satisfaire (14) au premier ordre.

A-II-4 - CONCLUSION

A partir de ces résultats, nous pouvons calculer la polarisation diélectrique dans les deux directions de mesure.

$$P_i = N \langle \mu_i \rangle \quad (41)$$

avec $i = //$ ou \perp

a) $\vec{E} // \vec{n}$; $E(t) = E_0 e^{j\omega t}$

$$\langle \mu_{//} \rangle = \frac{\mu}{N_T} \int_0^\pi d\Omega f(\theta; t) \cos\theta \quad (42)$$

avec $d\Omega = \sin\theta d\theta$

Soit avec (37) $\langle \mu_{//} \rangle = \frac{\mu^2 E_0}{kT} e^{j\omega t} \sum_{k=1,3,5} \frac{P_k}{1 + j\omega g_k \tau_0} \quad (43)$

b) $\vec{E} \perp \vec{n}$; $E(t) = E_0 e^{j\omega t}$

$$\langle \mu_{\perp} \rangle = \frac{\mu}{N_t} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi d\Omega f(\theta, \phi; t) \cos\phi \sin\theta \quad (44)$$

avec $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$

Soit en utilisant la relation (39)

$$\langle \mu_{\perp} \rangle = \frac{\mu^2 E_0}{kT} e^{j\omega t} \sum_{k=1,3,5} \frac{Q_k}{1 + j\omega g_k \tau_0} \quad (45)$$

Dans le tableau A-II-1, nous donnons les valeurs numériques de P_k et Q_k pour $\frac{U_0}{kT} = 0, 2, 5$ et 8 .

		k	$\frac{U_0}{kT} = 0$	$\frac{U_0}{kT} = 2$	$\frac{U_0}{kT} = 5$	$\frac{U_0}{kT} = 8$
$\vec{E} \parallel \vec{n}$	P_k	1	0,333	0,528	0,755	0,856
		3	0	$0,375 \cdot 10^{-2}$	$0,891 \cdot 10^{-2}$	$0,331 \cdot 10^{-2}$
		5	0	$0,133 \cdot 10^{-4}$	$0,320 \cdot 10^{-3}$	$0,674 \cdot 10^{-3}$
$\vec{E} \perp \vec{n}$	Q_k	1	0,333	0,231	0,100	$0,449 \cdot 10^{-1}$
		3	0	$0,349 \cdot 10^{-2}$	$0,174 \cdot 10^{-1}$	$0,213 \cdot 10^{-1}$
		5	0	$0,881 \cdot 10^{-5}$	$0,238 \cdot 10^{-3}$	$0,526 \cdot 10^{-3}$

- Tableau A.II.1. -

Ces résultats appellent plusieurs remarques. Envisageons successivement les deux directions de mesure.



a) $\vec{E} // \vec{n}$

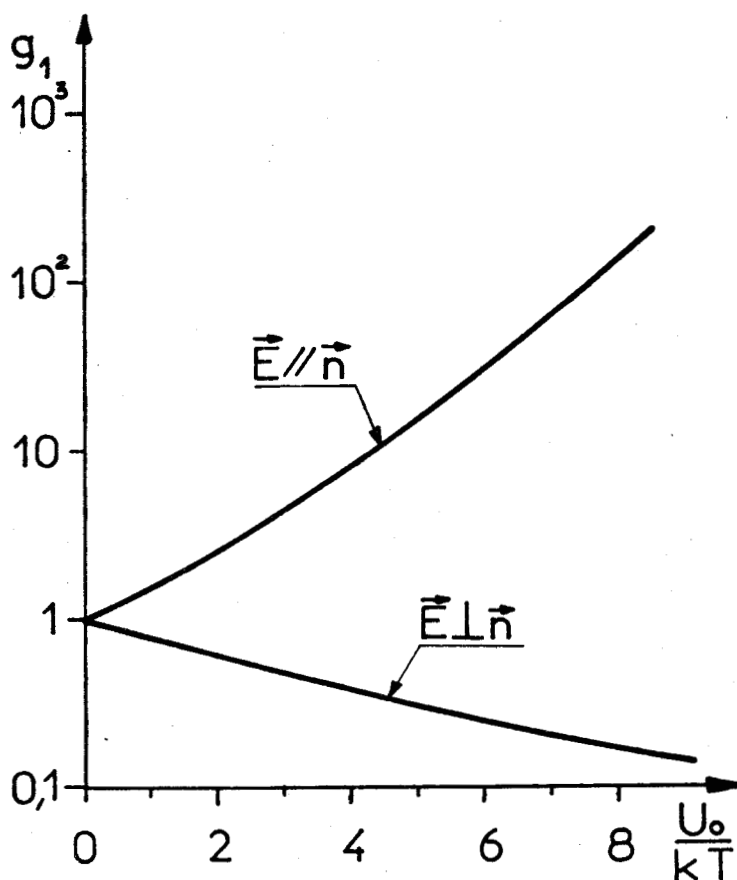
Avec les valeurs des P_k données dans le tableau A-II-1, nous voyons qu'en première approximation, un seul facteur intervient dans la polarisation, et l'on peut écrire :

$$\langle \mu // \rangle \approx \frac{\mu^2 E_0}{kT} e^{j\omega t} \frac{P_1}{1 + j\omega g_1 \tau_0} \quad (46)$$

avec $g_1 = \frac{2}{c_1}$

Nous obtenons ainsi un mécanisme de relaxation de type Debye, de temps de relaxation $\tau_1 = g_1 \tau_0$ où τ_0 est le temps de relaxation pour $U_0 = 0$ (phase isotrope).

La figure A.II.4 donne la variation de $g = \frac{\tau_1}{\tau_0}$ en fonction de $\frac{U_0}{kT}$



- Figure A.II.4. -

Le temps de relaxation τ_1 est ainsi supérieur à τ_0 . Sa valeur augmente rapidement avec $\frac{U_0}{kT}$.

Enfin, l'amplitude du domaine de relaxation, proportionnel à P_1 , croît avec $\frac{U_0}{kT}$.

b) $\vec{E} \perp \vec{n}$

Dans ce cas, pour les faibles valeurs de $\frac{U_0}{kT}$, seul le premier facteur ($k=1$) contribue à la polarisation. Le temps de relaxation τ_1 est ici plus petit que τ_0 ($g_1 < 1$; figure A-II-4).

Le deuxième facteur Q_3 intervient pour les fortes valeurs de $\frac{U_0}{kT}$ ($\frac{U_0}{kT} > 5$). Le domaine de relaxation est alors légèrement distribué.

A N N E X E III

POLARISATION STATIQUE DES NEMATIQUES

Dans cette annexe, nous rappelons brièvement l'analyse théorique de MAIER et MEIER^{(2)(*)} qui ont étendu aux nématiques la théorie de ONSAGER⁽⁵⁾ sur les propriétés diélectriques des liquides isotropes.

III-1 HYPOTHESES

Pour calculer la polarisation statique P_i dans les deux directions principales de mesure ($i = //$ ou \perp), nous suivons la méthode de Onsager en considérant la molécule comme un dipôle ponctuel polarisable placé au centre d'une cavité sphérique^{(*)(*)} de rayon a tel que :

$$\frac{4 \pi N}{3} a^3 = 1 \quad (1)$$

avec $N = \rho \frac{N_A}{M}$ où ρ est la densité, N_A le nombre d'Avogadro et M la masse moléculaire.

Cette cavité est placée dans un milieu continu isotrope de permittivité statique $\bar{\epsilon}'$ qui par hypothèse est donnée par la relation :

$$\bar{\epsilon}' = \frac{\epsilon'_{//0} + 2\epsilon'_{\perp 0}}{3} \quad (2)$$

(*) Cette théorie a été reprise par BORDEWIJK⁽⁴⁾ en utilisant la théorie diélectrique des liquides isotropes de KIRKWOOD - FROHLICH^(5,6).

(*)(*) Ce modèle a été généralisé au cas d'une cavité moléculaire de forme ellipsoïdale par DERZHANSKI et PETROV⁽⁷⁾.

Dans la suite de ce calcul, nous admettons que la molécule est symétrique autour de son axe longitudinal (L). Elle est ainsi caractérisée par deux composantes du tenseur de polarisabilité : l'une suivant (L), α_ℓ , l'autre suivant un axe transverse (T), α_t . Nous définissons l'anisotropie de la polarisabilité par la relation :

$$\Delta\alpha = \alpha_\ell - \alpha_t \quad (3)$$

Nous désignons par $\vec{\mu}$ le moment dipolaire permanent de la molécule isolée qui fait un angle β avec l'axe longitudinal (L).

Avec ces hypothèses, les facteurs de champ de cavité h, et de champ de réaction F, de la théorie de Onsager s'écrivent :

$$h = \frac{3 \bar{\epsilon}'}{2 \bar{\epsilon}' + 1} \quad (4) \quad \text{et} \quad F = \frac{1}{1 - \bar{\alpha} f} \quad (5)$$

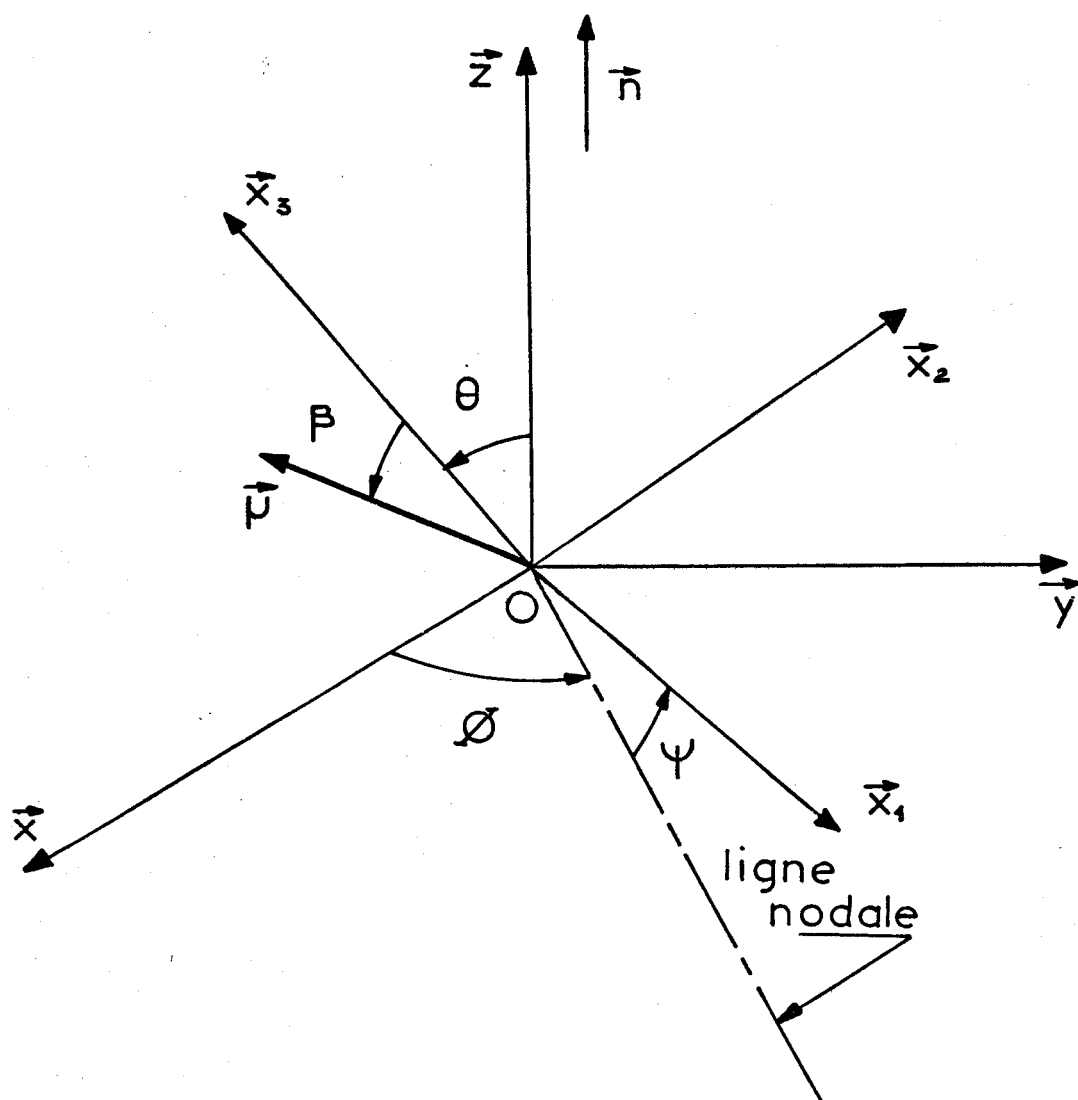
$$\text{avec } f = \frac{2(\bar{\epsilon}' - 1)}{2 \bar{\epsilon}' + 1} \cdot \frac{1}{a^3} \quad (6) \quad \text{et} \quad \bar{\alpha} = \frac{\alpha_\ell + 2 \alpha_t}{3} \quad (7)$$

Remarques

- La relation (2) est vérifiée tant que $|\Delta\epsilon'_0| = |\epsilon'_0 - \epsilon''_0| \ll \bar{\epsilon}'$. Elle conduit à une simplification essentielle puisque dans ce cas, les facteurs h et f sont indépendants des fluctuations de l'axe (L).
- De même, la relation (7) est vérifiée si $\Delta\alpha = \alpha_\ell - \alpha_t \ll \bar{\alpha}$, or cette condition n'est pas toujours remplie. Toutefois, l'erreur introduite sur F peut être considérée, dans tous les cas, comme négligeable.

III - 2 CONSTANTES DIELECTRIQUES PRINCIPALES

Considérons un système d'axes orthonormés $\vec{Ox}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3$ lié à la molécule (figure A.III.1). L'axe (L) est dirigé selon \vec{Ox}_3 et le moment permanent $\vec{\mu}$ est dans le plan (\vec{Ox}_1, \vec{x}_3) . Ce système est repéré par rapport au référentiel du laboratoire $\vec{Ox}, \vec{y}, \vec{z}$ avec les angles d'Euler θ, ϕ, ψ .



- Figure A.III.1 -

Le directeur \vec{n} , caractérisant l'orientation moyenne du grand axe des molécules est dirigé selon Oz . Le champ électrique statique est appliqué successivement suivant Oz ($\vec{E} // \vec{n}$) et Ox ($\vec{E} \perp \vec{n}$).

La polarisation statique P_i (avec $i = //$ ou \perp) est donnée par la relation :

$$P_i = N \langle p_i^* \rangle = \frac{\epsilon_{i0}^* - 1}{4\pi} \cdot E \quad (8)$$

où $\langle p_i^* \rangle$ représente la valeur moyenne du moment dipolaire résultant, prise sur l'ensemble des molécules, dans la direction i considérée, et E le champ électrique appliqué.

Le moment \vec{p}^* de la molécule est la somme vectorielle de son moment permanent $\vec{\mu}^*$ et du moment induit \vec{m}^* .

$$\vec{p}^* = \vec{\mu}^* + \vec{m}^* \quad (9)$$

avec
$$\vec{\mu}^* = F \vec{\mu} \quad (10)$$

et
$$m^* = \begin{pmatrix} \alpha_l & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_t & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_t \end{pmatrix} F h \vec{E} \quad (11)$$

$\langle p_i^* \rangle$ est alors calculé en déterminant les composantes p_i^* de \vec{p}^* selon l'axe i , puis en prenant la moyenne sur les angles θ, ϕ et ψ . Toutes les valeurs de ϕ et ψ sont équiprobables alors que celles de θ sont déterminées par l'orientation moyenne du nématique. La moyenne sur θ sera ainsi ramenée au paramètre d'ordre S accessible à l'expérience, et défini par (§ 1.2.2.):

$$S = \frac{1}{2} |3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1| \quad (12)$$

Ainsi :

$$\langle p_i^* \rangle = \langle \mu_i^* \rangle + \langle m_i^* \rangle \quad (13)$$

Envisageons successivement chaque contribution.

III-2-1 Moments moyens induits $\langle m_i^* \rangle$

a) \vec{E} suivant OZ ($\vec{E} // \vec{n}$)

$$\begin{aligned} m_z^* &= (\alpha_l \cos^2 \theta + \alpha_t \sin^2 \theta) F h E \\ &= (\alpha_t + \Delta \alpha \cos^2 \theta) F h E \end{aligned}$$

Dans ce cas, la contribution selon Oz ne dépend que de θ , d'où

$$\langle m_{//}^* \rangle = [\alpha_t + \Delta\alpha \langle \cos^2 \theta \rangle] F h E$$

soit

$$\langle m_{//}^* \rangle = \left[\bar{\alpha} + \frac{2}{3} \Delta\alpha S \right] F h E \quad (14)$$

b) \vec{E} suivant Ox ($\vec{E} \perp \vec{n}$)

$$m_x^* = [\alpha_\ell + \Delta\alpha \sin^2 \psi (1 - \cos^2 \theta)] F h E$$

d'où

$$\langle m_{\perp}^* \rangle = \left[\bar{\alpha} - \frac{1}{3} \Delta\alpha S \right] F h E \quad (15)$$

III-2-2 Moments permanents moyens $\langle \mu_i^* \rangle$

Soit $f(\theta, \phi, \psi)$ la fonction de distribution angulaire des moments dipolaires $\vec{\mu}^*$. Le nombre de dipôles dn entrant dans l'élément d'angle solide $d\omega$ est :

$$dn = f(\theta, \phi, \psi) d\omega \quad (16)$$

avec

$$d\omega = \sin\theta \, d\theta \, d\phi \, d\psi$$

La fonction de distribution $f(\theta, \phi, \psi)$ peut s'écrire :

$$f(\theta, \phi, \psi) = F_E(\theta, \phi, \psi) \cdot f_N(\theta) \quad (17)$$

où F_E est la contribution relative au champ électrique appliqué et $f_N(\theta)$ celle relative au champ nématique. Cette dernière qui ne dépend que de θ définit le paramètre d'ordre S (§ 1.2.2.).

En supposant que l'amplitude du champ électrique est faible, nous linéarisons F_E dans l'équation de Boltzmann en posant :

$$e^{-\frac{U_E}{kT}} = 1 - \frac{U_E}{kT} \quad (18)$$

où U_E est l'énergie potentielle électrique donnée par :

$$U_E = -h (\vec{\mu}^* \cdot \vec{E}) \quad (19)$$

Nous pouvons alors calculer les moments moyens dans les deux directions principales.

a) \vec{E} suivant Oz ($\vec{E} // \vec{n}$)

Nous avons :

$$\mu_z^* = \mu^* [\sin\theta \sin\phi \sin\beta + \cos\theta \cos\beta]$$

d'où

$$\langle \mu_z^* \rangle = \frac{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \mu_z^* \left(1 + \mu_z^* \frac{hFE}{kT}\right) f_N(\theta) \sin\theta \, d\theta \, d\phi \, d\psi}{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \left(1 + \mu_z^* \frac{hFE}{kT}\right) f_N(\theta) \sin\theta \, d\theta \, d\phi \, d\psi}$$

Soit $\mu_l = \mu \cos \beta$ la composante longitudinale du moment dipolaire de la molécule, et $\mu_t = \mu \sin \beta$ la composante transversale.

Avec ces valeurs, et en utilisant la relation (10), $\langle \mu_z^* \rangle$ est alors donné par :

$$\langle \mu_z^* \rangle = \left\{ \mu_l^2 (1+2S) + \mu_t^2 (1-S) \right\} \frac{hF^2 E}{3kT} \quad (20)$$

b) \vec{E} suivant Ox ($\vec{E} \perp \vec{n}$)

Dans ce cas, on obtient :

$$\mu_x^* = \mu^* [\sin\theta \sin\psi \cos\beta + \sin\beta (\cos\phi \cos\psi - \cos\theta \sin\phi \sin\psi)]$$

d'où

$$\langle \mu_x^* \rangle = \frac{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \mu_x^* \left(1 + \mu_x^* \frac{hFE}{kT}\right) f_N(\theta) \sin\theta \, d\theta \, d\phi \, d\psi}{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \left(1 + \mu_x^* \frac{hFE}{kT}\right) f_N(\theta) \sin\theta \, d\theta \, d\phi \, d\psi}$$

Finalement :

$$\langle \mu_x^* \rangle = \left\{ \mu_l^2 (1-S) + \mu_t^2 \left(1 + \frac{S}{2}\right) \right\} \frac{hF^2 E}{3kT} \quad (21)$$

Avec ces valeurs $\langle m_i^* \rangle$ et $\langle \mu_i^* \rangle$, nous pouvons calculer les constantes diélectriques principales $\epsilon'_{//0}$ et $\epsilon'_{\perp 0}$. Nous utilisons les relations (8) et (13) qui donnent :

$$\epsilon'_{//0} - 1 = 4 \pi N h F \left\{ \bar{\alpha} + \frac{2}{3} \Delta \alpha S + F \frac{\mu^2}{3kT} [1 - (1 - 3 \cos^2 \beta) S] \right\} \quad (22)$$

$$\epsilon'_{\perp 0} - 1 = 4 \pi N h F \left\{ \bar{\alpha} - \frac{1}{3} \Delta \alpha S + F \frac{\mu^2}{3kT} \left[1 + \frac{1}{2} (1 - 3 \cos^2 \beta) S \right] \right\} \quad (23)$$

d'où l'on déduit l'expression de l'anisotropie statique :

$$\Delta \epsilon'_{\perp 0} = \epsilon'_{//0} - \epsilon'_{\perp 0}$$

$$\text{soit} \quad \Delta \epsilon'_{\perp 0} = 4 \pi N h F \left[\Delta \alpha - F \frac{\mu^2}{2kT} (1 - 3 \cos^2 \beta) \right] S \quad (24)$$

III-3 REMARQUES

a) En faisant $S = 0$ (cas de la phase isotrope) dans les expressions précédentes, on retrouve la formule de Onsager pour les liquides isotropes :

$$\epsilon'_{is0} - 1 = 4 \pi N h F \left\{ \bar{\alpha} + F \frac{\mu^2}{3kT} \right\} \quad (25)$$

b) Pour un nématique parfaitement ordonné ($S=1$) les relations (22) et (23) deviennent :

$$\epsilon'_{//0} - 1 = 4 \pi N h F \left\{ \alpha_{\ell} + F \frac{\mu_{\ell}^2}{kT} \right\} \quad (26)$$

$$\epsilon'_{\perp 0} - 1 = 4 \pi N h F \left\{ \alpha_t + F \frac{\mu_t^2}{2kT} \right\} \quad (27)$$

c) $\bar{\epsilon}'$ est donné, d'après la relation (2) par :

$$\bar{\epsilon}' = \frac{\epsilon'_{//0} + 2\epsilon'_{\perp 0}}{3}$$

Soit en utilisant (22) et (23)

$$\bar{\epsilon}' - 1 = 4 \pi N h F \left\{ \bar{\alpha} + F \frac{\mu^2}{3kT} \right\} \quad (28)$$

d'où
$$\bar{\varepsilon}' = \varepsilon'_{is_0} \quad (29)$$

d) D'après la relation (25) $\bar{\alpha}$ est donné par :

$$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_{\ell} + 2\alpha_t}{3} = \alpha_{is} \quad (30)$$

$\Delta\alpha = \alpha_{\ell} - \alpha_t$ est donné d'après (22) et (23) par la relation :

$$\Delta\alpha = \alpha_{\ell} - \alpha_t = \frac{\alpha_{//} - \alpha_{\perp}}{S} \quad (31)$$

où $\alpha_{//}$ et α_{\perp} sont les polarisabilités dans les deux directions principales de mesure.

BIBLIOGRAPHIE

(Annexes)

- (1) N.E. HILL, W.E. VAUGHAN, A.H. PRICE, M. DAVIES - Dielectric properties and molecular behavior, Van Nostrand Reinhold Co. London (1969)
- (2) W. MAIER, G. MEIER - Z. Naturforschg 16a,262 (1961)
- (3) L. ONSAGER - J. Am. Chem. Soc. 58,1486 (1936)
- (4) P. BORDEWIJK - Physica 75,157 (1974)
- (5) J.G. KIRKWOOD - J. Chem. Phys. 7,911 (1939)
- (6) H. FROHLICH - Theory of dielectrics, Clarendon Press - Oxford (1949)
- (7) A.I. DERZHANSKI, A.G. PETROV - C.R. Ac. Bulg. Sc. 24,5,569 (1971)

T A B L E D E S M A T I E R E S

INTRODUCTION	1
<i>Bibliographie (Introduction)</i>	
 <i>CHAPITRE 1 - LES PHASES MESOMORPHES</i>	
1.1. - <u>GENERALITES</u>	3
1.1.1. - Les différentes phases mésomorphes	3
1.1.2. - Caractères des molécules constituant les phases mésomorphes.....	6
1.1.3. - Applications et importance technologique	7
1.2. - <u>LES NEMATIQUES</u>	
1.2.1. - Structure moléculaire	7
1.2.2. - Le paramètre d'ordre	9
1.2.3. - Orientation par des forces extérieures	11
 <i>CHAPITRE 2 - CONDITIONS EXPERIMENTALES</i>	
2.1. - <u>LES NEMATIQUES ETUDIES</u>	13
2.1.1. - Le M.P.A.B.B.	13
2.1.2. - Le P.H.T.	15
2.2. - <u>TECHNIQUES DE MESURE</u>	
2.2.1. - Les cellules de mesure	16
2.2.2. - Les dispositifs de mesure	22
 <i>CHAPITRE 3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX</i>	
3.1. - <u>METHODES D'ETUDE</u>	24
3.1.1. - Méthode à fréquence fixe et température variable	24
3.1.2. - Méthode à température fixe et fréquence variable	24
3.2. - <u>ALLURE GENERALE DES SPECTRES</u>	24

3.3. - <u>ETUDE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE</u>	30
3.3.1. - Régime quasi-statique	30
3.3.2. - Régime dynamique	30

CHAPITRE 4 - DISCUSSION

4.1. - <u>INTERPRETATION DES MECANISMES D'ABSORPTION</u>	40
4.1.1. - Phase isotrope	41
4.1.2. - Phase nématique	42
4.1.3. - Calcul des moments dipolaires	47
4.2. - <u>REGIME QUASI-STATIQUE</u>	53
4.3. - <u>DISCUSSION DES RESULTATS</u>	54
4.4. - <u>CONCLUSIONS</u>	58

CONCLUSION	59
------------------	----

Bibliographie

ANNEXE I - DETERMINATION DE LA PERMITTIVITE COMPLEXE D'UN DIELECTRIQUE PLACE DANS LES CELLULES DE MESURE UTILISEES.

A.I.1. - CELLULE A CONSTANTES LOCALISEES (1 Hz - 2 GHz)	A-I-1
A.I.2. - CELLULES "GUIDES D'ONDES" (7 GHz - 26 GHz)	A-I-4

ANNEXE II - EXTENSION DE LA THEORIE DE DEBYE A LA RELAXATION DIELECTRIQUE DANS LES NEMATIQUES

A.II.1. - GENERALISATION DE LA THEORIE DE DEBYE	A-II-1
A.II.2. - EQUATIONS DE RELAXATION	A-II-3
A.II.3. - SOLUTIONS DES EQUATIONS DE RELAXATION	A-II-5
A.II.4. - CONCLUSIONS	A-II-11

ANNEXE III - POLARISATION STATIQUE DES NEMATIQUES

A.III.1. - HYPOTHESES	A-III-1
A.III.2. - CONSTANTES DIELECTRIQUES PRINCIPALES	A-III-2
A.III.3. - REMARQUES	A-III-7

Bibliographie (Annexes)

