50376
1978
87

n° d'ordre : 692

50376
1978
87

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE

par

Didier LIPPENS

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES MECANISMES D'ABSORPTION DIELECTRIQUE DANS QUELQUES SUBSTANCES MESOMORPHES

MISE EN EVIDENCE D'ASSOCIATIONS MOLECULAIRES.

Soutenue le 20 juin 1978 devant la Commission d'Examen

MEMBRES DU JURY : MM.

E. CONSTANT	Président
J.M. WACRENIER	Rapporteur
A. LEBRUN	Examinateur
J. BILLARD	Examinateur
A. CHAPOTON	Examinateur
J.C. DUBOIS	Invité

A ma femme,

Ce travail a été effectué dans le cadre d'une A.T.P. Matériaux Transitions de Phases* accordée par le C.N.R.S. au Centre Hyperfréquences des milieux condensés** dirigé par Monsieur le Professeur E. CONSTANT.

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 précieuse.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur LEBRUN qui, en m'accueillant dans son Laboratoire de Spectrométrie des Solides, m'a permis d'effectuer toute la partie expérimentale de ce travail.

Monsieur le Professeur BILLARD, Directeur du Laboratoire de Physique sur les stases anisotropes, a accepté de juger ce travail pour lequel il a toujours manifesté un intérêt constant. Je lui en suis reconnaissant.

Monsieur DUBOIS, Directeur du Laboratoire de Chimie du Centre de Recherche de Thomson C.S.F., me fait l'honneur de bien vouloir faire partie de mon jury de thèse. Je l'en remercie vivement.

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

Monsieur CHAPOTON a porté beaucoup d'intérêt à cette étude. J'ai eu avec lui des discussions très profitables. Aussi, je suis très sensible à sa présence dans ce jury.

Au cours de la préparation de cette thèse, j'ai bénéficié de l'aide amicale de tous les membres de l'équipe, en particulier Monsieur DRUON. Je leur adresse tous mes remerciements. Je remercie également Madame REMY, responsable du service utilisateur du C.I.T.I., qui m'a aidé dans la réalisation des programmes de calcul numérique.

J'adresse mes remerciements à Madame CASTEGNIER qui a dactylographié le manuscrit et à l'ensemble du personnel technique et administratif du Service Electronique, plus particulièrement ceux de l'atelier de mécanique qui ont réalisé les cellules de mesure et ceux de la polycopie qui ont assuré la reproduction de cette thèse.

---

* A.T.P. "Transitions de Phases" Décision 2185 Novembre 1975 - Novembre 1977

** Laboratoire C.N.R.S. N° 287

INTRODUCTION

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

L'étude des propriétés diélectriques des cristaux liquides a pris, depuis quelques années, une grande extension, et le nombre de publications sur ce sujet ne cesse d'augmenter. Alors que les travaux en régime quasi-statique sont nombreux[1]à[5], ceux faisant appel à l'absorption diélectrique restent très limités[6][7][8]. De plus, la plupart des publications relatives à cette dernière technique portent sur des études expérimentales effectuées dans des gammes de fréquences très réduites conduisant souvent à des interprétations incomplètes.

La mise au point au Laboratoire d'un ensemble de dispositifs de mesure de la permittivité complexe dans une large bande de fréquences a permis d'étudier les propriétés diélectriques de plusieurs substances mésomorphes en particulier, un azoxybenzène et un tolane[9][10]. Les composantes du tenseur permittivité complexe ont été mesurées dans les deux directions principales des échantillons. Ces études ont montré l'existence de plusieurs domaines d'absorption diélectrique et mis en évidence deux types de mouvements moléculaires : rotations autour de l'axe longitudinal de la molécule et autour d'un des axes transversaux.

Cependant, l'interprétation des résultats expérimentaux,en particulier pour le champ électrique $\vec{E}$ perpendiculaire à l'axe optique de la mésophase, était difficile en raison d'un faible moment dipolaire faisant un angle avec l'axe moléculaire dans tous les cas et de l'existence d'isomères pour l'un des composés. C'est pourquoi, nous avons envisagé l'étude de molécules plus simples telles que les 4 alky 4' cyanobiphényl qui présentent un moment dipolaire important suivant l'axe longitudinal de la molécule.

Dans une première partie, nous rappelons tout d'abord les structures et les propriétés des cristaux liquides, en insistant plus particulièrement sur l'ordre à longue et courte distance dans la phase nématique. Nous rappelons ensuite les principaux résultats expérimentaux relatifs à l'absorption diélectrique dans les phases mésomorphes. Nous donnons enfin les principales théories utilisées jusqu'ici pour interpréter les phénomènes de relaxation dans les liquides anisotropes et en particulier dans les nématiques.

Dans une deuxième partie, après avoir décrit les différentes techniques de mesure utilisées, nous donnons les résultats de l'étude expérimentale des trois substances étudiées dans ce travail. Nous présentons tout d'abord les résultats obtenus en régime quasi-statique. Ils montrent l'influence sur la polarisation électrique statique des associations moléculaires. Nous donnons ensuite les spectres relevés dans les phases que présentent les différents composés. En particulier, nous donnons les diagrammes de Cole et Cole obtenus dans les deux di-

rections de mesure dans la phase nématique gelée que présente l'un d'entre eux.

Dans une troisième partie, nous analysons et interprétons les résultats expérimentaux obtenus. Les domaines observés sur ces spectres sont interprétés. Les uns sont attribués à des mouvements de librations moléculaires, les autres à des mouvements de rotations.

L'étude de l'absorption dans la direction perpendiculaire de mesure est longuement détaillée. Elle apporte des renseignements nouveaux quant à la structure locale de la phase nématique. Elle précise notamment le rôle joué par les interactions à courtes distances dans les mécanismes basses fréquences.

Dans une quatrième partie, nous reprenons le modèle de relaxation diélectrique de Nordio, Rigatti, Segré et nous l'étendons aux cas des diélectriques présentant une déformation dans l'orientation des axes moléculaires. Nous montrons alors comment il est possible de déterminer certains paramètres caractéristiques de l'ordre à courte distance dans la phase nématique.

Pour conserver une certaine unité à l'exposé, nous avons reporté en annexe :

- le développement mathématique détaillé de la théorie de Nordio, Rigatti et Segré,
- les traitements numériques permettant de déterminer les paramètres de relaxation théoriques,
- le calcul des fonctions de corrélation expérimentales à l'instant 0 des différents domaines élémentaires.

BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION

1) MAIER W. , MEIER G., Z Naturforsch, 16 a (1961) 478

2) MAUREL P., et PRICE A.H., J.C.S. Faraday II, 169 (1973) 1486

3) MAIER W. et MEIER G., Z.E elektrochem. 65 (1961) 556

4) SCHADT M. , The Journal of Chemical Physics 56, 4 (1972) 1494

5) DE JEU W.H., Solid State Physics 34 (1978) 109

6) WEISE H. et AXMANN, Z. Naturforsch 21a (1966) 1316

7) RONDELEZ F., DIGNET D., DURAND G., Mol. Cryst. Liq. Cryst.15 (1971) 183

8) AGARWAL V.K. et PRICE A.H., J.C.S. Faraday II

9) PARNEIX J.P., CHAPOTON A. et CONSTANT E., J. Phys. 36 (1975) 1143

10) PARNEIX J.P., Thèse de Doctorat de 3è cycle (Lille) (1975)

C H A P I T R E I

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

STRUCTURE ET PROPRIETES DES CRISTAUX LIQUIDES. ETUDE DES NEMATIQUES PAR LA METHODE DIELECTRIQUE.

1) INTRODUCTION

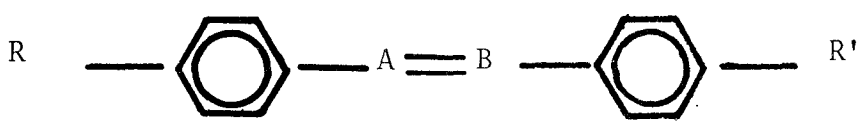
Les cristaux liquides sont des substances organiques présentant des phases intermédiaires entre l'état solide (parfaitement ordonné) et l'état liquide. Leurs propriétés mécaniques et de symétrie sont intermédiaires entre celles d'un cristal et celles d'un liquide. Pour cette raison, ces phases intermédiaires ou phases mésomorphes sont appelées communément cristaux liquides.

Plusieurs centaines de composés organiques sont maintenant connus pour former des cristaux liquides (Gray (1962)[1] , Demus and Demus (1973)[2]). Une substance peut passer par une ou plusieurs mésophases avant de se transformer en liquide isotrope. Ces transitions de phases peuvent être obtenues soit par un processus purement thermique, ces substances sont alors appelées cristaux liquides thermotropes , soit par l'influence de solvants, ce sont les cristaux liquides lyotropes . Dans ce travail, nous n'avons étudié que les propriétés des cristaux liquides thermotropes.

2) STRUCTURE ET CLASSIFICATION DES CRISTAUX LIQUIDES

2 - 1 - CARACTERE DES MOLECULES CONSTITUANT LA MESOPHASE

La plupart des substances qui présentent une mésophase ont une structure moléculaire qui peut être représentée par le schéma suivant :



La partie centrale comporte généralement deux noyaux benzéniques. Ces deux cycles aromatiques sont soit associés directement, soit liés par un groupement central AB type azobenzène, benzoate ou tolane. Les groupements chimiques R et R' sont généralement des chaînes courtes partiellement flexibles du type alkyl ou alkoxy ou bien encore des groupements chimiques plus rigides du type cyano par exemple.

En conclusion, les molécules des mésomorphogènes sont pour la plupart:

- de forme allongée donc géométriquement anisotrope
- rigide sur leur grand axe de par la présence des cycles benzéniques et des doubles ou triples liaisons.

2 - 2 - CLASSIFICATION DES PHASES MESOMORPHES

Une classification des cristaux liquides thermotropes a été introduite par Friedel. On distingue principalement trois phases : nématique, cholestérique et smectique.

2 - 2 - 1 - La phase nématique

Une représentation schématique de l'ordre moléculaire dans une phase nématique est représentée sur la figure I-1 Les positions des centres de gravité des molécules ne présentent pas d'ordre à longue distance. Cependant l'ordre nématique diffère de celui observé en phase isotrope car les molécules sont orientées spontanément avec leur grand axe approximativement parallèle à une direction commune. Celle-ci est usuellement appelée directeur $\vec{n}$. Cette direction préférentielle varie d'un point à l'autre dans le milieu mais un nématique aligné de façon homogène est optiquement uniaxe et fortement biréfringent. Cette mésophase est fluide et en même temps anisotrope. Les molécules peuvent en effet glisser l'une sur l'autre tout en conservant leur parallélisme. Ainsi, le système est complètement symétrique par rapport à l'axe $\vec{n}$. De plus, les états caractérisés par une orientation de l'axe moléculaire parallèle à $\vec{n}$ ou à $-\vec{n}$ sont indiscernables. Par conséquent, dans le cas de molécules polaires le cristal liquide n'est pas ferroélectrique.

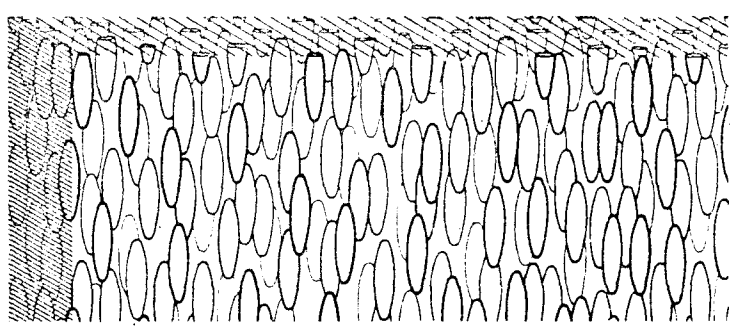


Figure I-1

2 - 2 - 2 - La phase cholestérique

Nous avons schématisé sur la figure I-2 l'arrangement moléculaire d'un cholestérique par des plans parallèles contenant les molécules. Dans un plan les molécules sont alignées avec leur grand axe parallèle à une direction préférentielle $\vec{n}$ comme dans la phase nématique. Si l'on se déplace dans la direction z perpendiculaire aux plans définis précédemment, le directeur $\vec{n}$ tourne continument formant ainsi une structure périodique en hélice. L'axe de l'hélice est repéré par le vecteur $\vec{z}$ et le pas est défini comme étant la distance nécessaire pour que le vecteur $\vec{n}$ tourne d'un angle égal à 2π. La valeur de ce pas varie très largement et peut être comprise entre 0,2 µm et des valeurs macroscopiques. Une longueur de pas infini correspond à la phase nématique.

Si le pas est comparable aux longueurs d'onde de la lumière visible, le cholestérique présente des propriétés optiques intéressantes : une réflection sélective dans une faible bande de longueur d'onde et un pouvoir rotatoire qui est environ cent fois plus important que celui présenté par une substance ordinaire optiquement active.

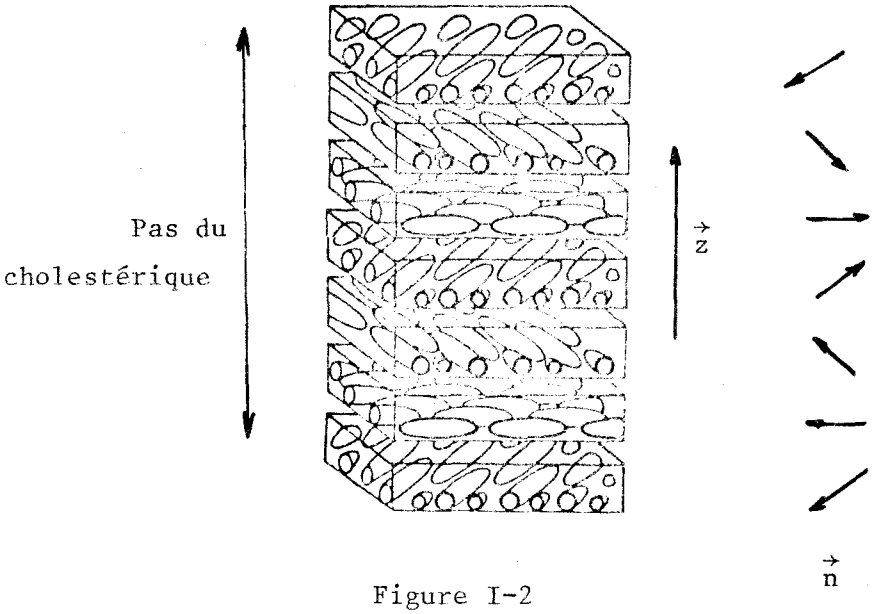


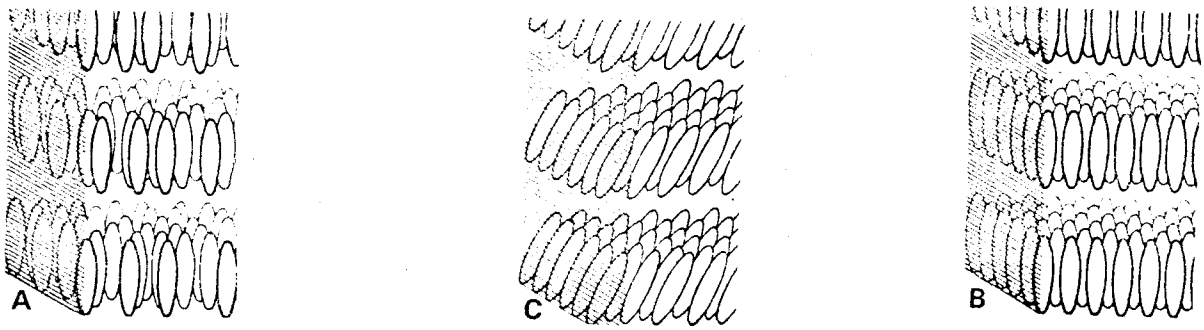
Figure I-2

2 - 2 - 3 - Les phases smectiques

Les cristaux liquides smectiques présentent une structure stratifiée : les centres de gravité des molécules sont arrangés en plans équidistants. De plus les grands axes des molécules sont parallèles à une direction préférentielle qui peut, soit être perpendiculaire aux plans comme dans le cas des smectiques A (figure 3a), soit faire un angle avec la normale aux plans dans le cas des smectiques C (figure 3b). Les forces d'interaction entre deux couches voisines sont faibles par rapport à celles qui s'excercent entre les molécules d'un même plan. Par conséquent, les couches peuvent glisser l'une sur l'autre et cette mésophase est fluide bien qu'elle soit beaucoup plus visqueuse que la phase nématique.
A l'intérieur d'une même couche la distribution des centres de masse des molécules peut être soit aléatoire (smectique A et C), soit présenter une certaine régularité comme dans le cas du smectique B représenté figure 3c.

On distingue jusqu'à maintenant au moins 7 types différents de cristaux liquides smectiques[4]. L'identification des différentes phases est basée essentiellement sur des expériences de miscibilité et sur leur observation au microscope polarisant.

Suivant les symétries de leur ordre moléculaire, les cristaux liquides smectiques peuvent être optiquement et diélectriquement uniaxes(smectique A) ou biaxes(smectique C).



Smectique A (a) Smectique C (b) Smectique B (c)

Figure I-3

3) ORDRE A LONGUE ET COURTE DISTANCE DANS LA PHASE NEMATIQUE

3 - 1 - DEFINITION D'UN ORDRE ORIENTATIONNEL A LONGUE DISTANCE

En supposant que les molécules présentent une symétrie cylindrique, la façon la plus simple de caractériser l'alignement dans la phase nématique est de définir le paramètre S introduit primitivement par Tsvetkov[5].

$$S = \frac{1}{2} \quad \langle 3 \cos^2 \Theta - 1 \rangle$$

Dans cette expression Θ est l'angle que fait le grand axe moléculaire avec la direction préférentielle et les crochets représentent une moyenne statistique.

En définissant la fonction de distribution angulaire, $f(\Theta)$ donnant la probabilité de trouver le grand axe moléculaire dans l'angle solide $d\Omega$, on peut poser :

$$S = \int f(\Theta) \quad \frac{1}{2} \quad (3 \cos^2 \Theta - 1) \, d\Omega$$

Pour un nématique parfaitement orienté la probabilité $f(\Theta)$ n'est différente de zéro que pour $\Theta = 0$ et $\Theta = \pi$, cos Θ est alors égal à ± 1 et l'on obtient $S = 1$.

Si l'orientation est aléatoire $f(\Theta)$ est indépendantede Θ et l'on obtient $S = 0$. Ce cas correspond à la phase isotrope.

On peut montrer que le paramètre d'ordre précédemment défini peut être déduit d'un calcul plus général. Pour une molécule de forme arbitraire, l'ordre moyen peut être représenté par un tenseur $S_{k\ell}^{\alpha\beta}$ primitivement introduit par Saupe[6].

$$S_{k\ell}^{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \quad <3\ i_\alpha\ j_\beta - \delta_{\alpha\beta}\ \delta_{k\ell}>$$

où α et β sont des indices représentant les coordonnées x, y, z du repère attaché au laboratoire, k, ℓ sont des indices représentant les coordonnées x', y', z' du référentiel formé par les axes principaux de la molécule. i_α i_β désignent les projections des vecteurs unitaires $\vec{i}$, $\vec{j}$ sur α,β et $\delta_{\alpha,\beta}$ $\delta_{k\ell}$ sont les symboles de Kronecker. Ce tenseur est symétrique en $k\ell$ ainsi qu'en α,β. Il est de plus de trace nulle.

Dans le cas de matériaux uniaxes et de molécules parfaitement symétriques autour de l'axe z' ce tenseur se réduit à un seul terme:le paramètre d'ordre défini précédemment.

Le paramètre d'ordre S peut être obtenu par différentes techniques expérimentales :

- mesure de susceptibilités magnétiques[7]
- mesure d'anisotropie optique[8]
- la résonance magnétique nucléaire [9]
- la résonance électronique de spin[10]

Lorsque la molécule est flexible, d'autres paramètres peuvent être introduits pour caractériser le degré d'alignement des différentes parties constituant celle-ci[11].

Cependant dans le cadre de ce travail nous n'utiliserons que le paramètre élémentaire S* pour caractériser l'ordre orientationnel à longue distance.

3 - 2 - THEORIE STATISTIQUE DE L'ORDRE NEMATIQUE

Born[12] a été le premier à proposer une théorie quantitative de la phase nématique. Dans cette théorie les interactions entre les moments dipolaires permanents étaient supposées prépondérantes dans le potentiel intermoléculaire et responsables de l'ordre nématique. Cependant la synthèse de nombreux mésomorphes a montré que la présence d'un moment dipolaire permanent n'est pas nécessaire à l'existence de la mésophase.

Ce sont Maier et Saupe[14] qui posèrent les bases de la théorie statistique de la phase nématique. Dans leur présentation originale les auteurs ont supposé que la partie dipôle dipôle des forces de dispersion jouait un rôle important dans la stabilité de la mésophase. Cette théorie, basée sur le formalisme du champ moyen, permet d'exprimer les variations du paramètre d'ordre en fonction de la température.

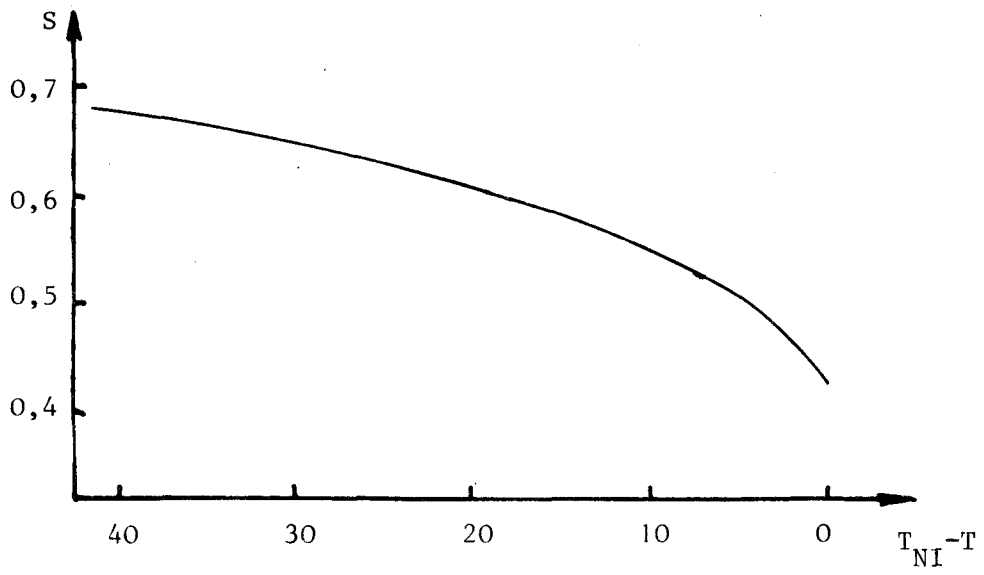
---

* Le paramètre d'ordre est également noté $<P_2>$

L'approximation du champ moyen traduit les interactions intermoléculaires à l'aide d'une fonction potentiel monomoléculaire V. Chaque molécule est supposée plongée dans un champ moyen orienteur dû à son environnement. L'énergie orientationnelle d'une molécule dans le champ créé par les molécules voisines s'écrit :

$$u_i(\Theta_i) = -\frac{AS}{V^2} \quad (3\cos^2\Theta_i - 1)$$

Dans cette expression Θ_i est l'angle que fait l'axe longitudinal de la molécule avec la direction préférentielle, le paramètre A indépendant de la pression, du volume, de la température ne dépend que des propriétés moléculaires. Ce potentiel ou pseudo-potentiel peut être utilisé pour calculer la contribution orientationnelle à toutes les quantités thermodynamiques. En particulier, la fonction orientationnelle de Helmhotz s'annule pour $T = T_{NI}$. T_{NI} est la température de transition entre les phases nématique et isotrope. Elle obéit à la relation suivante $T_{NI} = A/4.541\ k_B\ V_{NI}^2$ où k_B est la constante de Boltzmann et V_{NI} le volume molaire de la phase nématique à $T = T_{NI}$. Ces auteurs ont montré également que le paramètre d'ordre était en première approximation une fonction universelle de $T_{NI} - T$ (figure I-4).



VARIATION DU PARAMETRE D'ORDRE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE
Valeurs prévues par Maier et Saupe

Figure I-4

Le paramètre d'ordre décroit lorsque la température augmente jusqu'à la transition nématique isotrope du 1er ordre où il s'annule brusquement.

L'accord entre théorie et résultats expérimentaux reste cependant approximatif, c'est pourquoi de nombreuses modifications ont été apportées à la théorie de Maier et Saupe.

Chandrasekhar et Coll.[15] ainsi qu'Humphries et Coll.[16] ont essayé d'introduire des termes de plus haut degré dans la fonction potentiel de Maier et Saupe afin de rendre compte d'autres contributions que la partie purement dipolaire de l'énergie de dispersion. Un traitement théorique du rôle de la chaîne flexible a été proposé récemment par Marcelja[17]. Mc Coll et SHIH[18] proposèrent un potentiel qui est proportionnel à V^{-4}. Enfin Martha Cotter[19] conclut que ce potentiel devait varier en V^{-1}.

Dans ce travail nous avons utilisé la théorie de Maier et Saupe qui, bien qu'approximative, nous permet d'évaluer l'ordre de grandeur de S à une température donnée connaissant la température de transition nématique liquide isotrope du nématique considéré et de déduire ainsi les paramètres théoriques de relaxation. Nous avons envisagé également l'influence d'un potentiel du type de celui proposé par Humphries sur la dynamique moléculaire.

3 - 3 - ORDRE A COURTE DISTANCE

La théorie de Maier et Saupe ignore les forces d'interaction à courtes distances qui semblent particulièrement importantes dans le cas de molécules allongées constituant les nématiques. Nous savons maintenant que les forces à courtes distances jouent un rôle dominant dans l'organisation des liquides ordinaires ou plus généralement des fluides denses.

Ces forces peuvent être répulsives comme le comportement dans les liquides simples le suggère. Cependant, dans le cas de molécules aussi complexes que celles constituant les nématiques, ces interactions peuvent être également attractives.

Luckhurst[20] suppose qu'elles peuvent être alors responsables de la formation de petits groupements de molécules fortement ordonnés qui peuvent exister en phase nématique et en phase isotrope.

L'idée de petits groupements de molécules n'est pas en contradiction avec les mesures expérimentales effectuées aux rayons X ou en diffusion neutrons par exemple. En particulier un espace intermoléculaire de 5 Å a été déterminé aux rayons X sur le 4 heptyl 4' cyanobiphényl. Cet espace varie faiblement en fonction de la température et ne présente pas de discontinuité à la transition nématique isotrope[21]. L'ordre moléculaire local semble s'étendre dans ce cas sur 5 diamètres moléculaires. Des mesures préliminaires de diffusion de neutrons sur le

4 4' dimethoxyazoxybenzène indiquent également l'existence d'un ordre local important en phase nématique comme en phase isotrope. Les molécules s'organisent dans ce cas avec leurs plans moléculaires empilés parallèlement[22].

La découverte d'un ordre à courte distance tel qu'il est décrit précédemment est relativement récente. En effet, la plupart des publications, qui mentionnaient jusqu'alors l'existence d'un ordre local dans les nématiques, étaient relatives aux effets prétransitionnels. Ces études montraient qu'un ordre à courte distance important existait à des températures très peu supérieures à la température de transition nématique isotrope. Cet ordre local peut s'étendre sur environ 10 longueurs moléculaires. De nombreuses techniques expérimentales ont mis en évidence ces effets prétransitionnels. Citons par exemple : la birefringence magnétique, l'effet Kerr, la diffusion de la lumière[23].

En conclusion, nous dirons que l'ordre à courte distance (typiquement 1 centaine de molécules) et l'ordre à longue distance (1 million de molécules) sont importants dans l'organisation moléculaire de la phase nématique. Cependant, l'ordre à courte distance ne semble pas varier de façon appréciable à la transition nématique isotrope alors que l'ordre à longue distance s'annule au point de clarification.

Dans ce travail, nous avons mis en évidence l'existence d'un ordre local important grâce à la technique diélectrique.

4) MODIFICATION DE L'ALIGNEMENT

L'orientation des molécules d'un nématique peut s'effectuer par différentes méthodes. Les plus couramment utilisées sont l'orientation par effet de parois, l'orientation par un champ magnétique ou électrique. L'orientation par champ électrique n'intervenant pas dans ce travail, nous n'en parlerons pas dans ce paragraphe.

4 - 1 - EFFET DE SURFACE

Les parois qui limitent un échantillon de nématique orientent les molécules. Celles-ci peuvent s'aligner soit perpendiculairement (orientation homéotrope) ou parallèlement aux surfaces (orientation homogène). Cette orientation dépend de la nature chimique de ces parois.

Certaines méthodes d'alignement sont d'ailleurs basées sur une modification de l'état de surface de celles-ci telles que frottement, polissage optique[24], dépôt de surfactant[25].

Ainsi, lorsque l'on place un échantillon de cristal liquide entre les parois d'un condensateur, il est nécessaire soit de définir les conditions aux limites de ces parois, soit de rendre négligeable leurs effets d'orientations.

4 - 2 - PROPRIETES DIAMAGNETIQUES ET EFFET DE CHAMP MAGNETIQUE

La plupart des molécules organiques sont diamagnétiques. Ce diamagnétisme est dû principalement aux cycles aromatiques caractéristiques du schéma moléculaire général des mésomorphes. Un cycle benzénique tend à mettre son plan parallèlement au champ magnétique $\vec{H}$ afin de ne pas déformer les lignes de champ[23].

Par conséquent, un champ magnétique $\vec{H}$ tend à orienter l'axe longitudinal de la molécule parallèlement à sa direction.

En fait, une molécule en faible interaction avec ses voisines ne serait pas orientée par un champ magnétique à cause de l'agitation thermique. Par contre, dans le cas d'un échantillon de nématique, où les molécules s'orientent ensemble, l'énergie de couplage devient très grande vis-à-vis de kT. La direction moyenne des axes des molécules $\vec{n}$ tend alors à devenir colinéaire au champ $\vec{H}$.

Précisons que lorsque l'on oriente un échantillon de nématique, limité par les parois d'une cellule, à l'aide d'un champ $\vec{H}$, l'intensité de celui-ci devra toujours être suffisante pour rendre les effets de parois négligeables.

5) ETUDE DES NEMATIQUES PAR LA METHODE DIELECTRIQUE

Dans ce paragraphe, nous rappelons tout d'abord les principaux résultats de la relaxation diélectrique dans les nématiques. Nous passons ensuite en revue les différents modèles utilisés jusqu'ici pour interpréter ces résultats.

5 - 1 - RAPPEL SUR LES RESULTATS DE LA RELAXATION DIELECTRIQUE DANS LES NEMATIQUES

La mesure des permittivités complexes $\varepsilon^*_{//}(\omega)$ et $\varepsilon^*_{\perp}(\omega)$ de quelques nématiques orientés, dans le domaine des basses fréquences et des hautes fréquences, donne les résultats suivants.

Dans la direction parallèle à l'axe optique de la mésophase ($\vec{E} // \vec{n}$), on observe deux domaines de relaxation : l'un aux basses fréquences d'énergie d'activation importante, l'autre en hautes fréquences de faible énergie d'activation.

Dans la direction perpendiculaire à l'axe optique ($\vec{E} \perp \vec{n}$), seul subsiste le domaine hautes fréquences.

Le mécanisme de relaxation basses fréquences a été observé pour la première fois par Maier et Meier[26]. Il a été interprété par Maier et Saupe[27] comme résultant d'une rotation de 180° de la molécule autour d'un de ces axes transversaux. Cette rotation entraîne un mouvement de réorientation de la composante dipolaire parallèle au grand axe moléculaire (composante longitudinale du moment dipolaire).

Le mécanisme de relaxation hautes fréquences a été attribué à un mouvement de rotation de la molécule autour de l'axe longitudinal de la molécule Ce mouvement provoque la réorientation de la composante transversale.

Ces hypothèses ont été introduites dans plusieurs modèles théoriques de relaxation diélectrique. Deux d'entre eux sont rappelés dans ce qui suit.

5 - 2 - MODELES THEORIQUES DE LA RELAXATION DIELECTRIQUE DANS LES LIQUIDES ANISOTROPES

5 - 2 - 1 - Théorie de Martin , Meier et Saupe

Ces auteurs[28] ont étendu la théorie de Debye de la relaxation diélectrique des liquides isotropes aux liquides anisotropes tels que les nématiques. Par simplification, ils n'envisagent que le cas d'une molécule linéaire dont le moment $\vec{\mu}$ est dirigé selon son axe longitudinal.

L'équation généralisée de Debye est obtenue en considérant que le mouvement des molécules est dû à des couples exercés, à la fois, par le champ électrique appliqué, par le champ nématique et par la diffusion. La dissipation d'énergie s'effectue par friction des molécules sur leur entourage.

Des équations de relaxation sont alors établies dans deux cas : le champ électrique $\vec{E}$ est parallèle à l'axe optique ou lui est perpendiculaire. Le potentiel nématique est pris sous sa forme la plus simple $U_N = U_o \sin^2\Theta$ où U_o mesure la hauteur de cette barrière de potentiel.

La résolution de ces équations montre que :

- Pour $\vec{E} // \vec{n}$ en première approximation (erreur < 10 %) et quelle que soit la valeur de U_o, la relaxation se traduit par un mécanisme simple de type Debye de temps de relaxation supérieur à celui obtenu en phase isotrope et d'énergie d'activation importante.

- Pour $\vec{E} \perp \vec{n}$ la relaxation est la superposition de n mécanismes de type Debye. A mieux de 1 %, seuls les deux premiers mécanismes interviennent dans la polarisation pour $\frac{U_o}{kT} < 8$. On montre que leurs temps de relaxation sont inférieurs à celui obtenu en phase isotrope et que leurs énergies d'activation sont relativement faibles.

Le modèle de Martin, Meier et Saupe permet de comprendre les mécanismes d'absorption résultant du mouvement de μ_ℓ. Cependant, dans le cadre relativement rigide de cette théorie, il est très difficile d'introduire d'autres hypothèses sur le type de mouvement rotationnel ou la forme du potentiel par exemple. La théorie de Nordio, Rigatti, Segré, rappelée très brièvement dans le paragraphe suivant, ne souffre pas de cette limitation.

5 - 2 - 2 - Théorie de Nordio, Rigatti, Segré

Nordio, Rigatti et Segré[29] ont proposé un modèle théorique de relaxation dans les nématiques basé sur l'évaluation de la fonction de corrélation temporelle des composantes dipolaires de la molécule.

Ce modèle est plus général que celui de Martin, Meier et Saupe, puisqu'il permet d'introduire, de façon simple, différentes formes de potentiel nématique. Enfin, il fait intervenir dans les calculs la composante μ_t du moment dipolaire.

La fonction de distribution du moment dipolaire est obtenue en résolvant en l'absence de champ électrique l'équation de diffusion. Les molécules sont supposées plongées dans un potentiel nématique développé en polynômes de Legendre.

La résolution de cette équation de diffusion conduit à un problème aux valeurs propres. Les expressions des fonctions de corrélation du moment dipolaire sont alors établies dans les deux directions $\vec{E} \parallel \vec{n}$ et $\vec{E} \perp \vec{n}$. L'analyse de ces fonctions de corrélation montre tout d'abord que l'on retrouve les conclusions de Martin, Meier et Saupe relatives au mouvement de la composante longitudinale du moment dipolaire, dans le cas où le développement du potentiel nématique est limité à l'ordre 2. Ces relations permettent d'établir également que le mouvement de la composante transversale est reponsable :

- dans la direction $\vec{E} \parallel \vec{n}$ d'un domaine d'absorption de fréquence critique élevée très supérieure à la fréquence du domaine dû à μ_ℓ
- dans la direction $\vec{E} \perp \vec{n}$ d'une dispersion dont le temps de relaxation est très voisin de celui du domaine dû à μ_ℓ observé dans cette direction.

La théorie de Nordio, Rigatti et Segré permet de calculer de façon élégante les fonctions de corrélations temporelles des composantes du moment dipolaire dans les deux directions principales de mesures.

Cependant, pour déterminer, à l'aide de ces fonctions de corrélations, les composantes du tenseur permittivité, ces auteurs utilisent une relation proposée par Glarum en 1960. Cette relation qui a été critiquée par différents auteurs[31][33] ne peut s'appliquer au cas des liquides anisotropes. C'est pourquoi, nous avons utilisé dans ce travail les relations établies par Luckhurst et Zannoni[32] qui ont appliqué au cas des liquides anisotropes le formalisme de Titulaer et Deutch[33].

Ces relations écrites dans le cas simple d'une cavité sphérique sont les suivantes :

$$\frac{(\varepsilon^*_{//} - \varepsilon_{\infty//})(2\varepsilon^*_{//} + \varepsilon_{s//})}{\varepsilon^*_{//}} = \frac{(\varepsilon_{s//} - \varepsilon_{\infty//})(2\varepsilon_{s//} + \varepsilon_{\infty//})}{\varepsilon_{s//}} \sum_k \frac{a_{//}^k}{1+j\omega\,\tau_{//}^k}$$

$$\frac{(\varepsilon^*_{\perp} - \varepsilon_{\infty\perp})(2\varepsilon^*_{\perp} + \varepsilon_{s\perp})}{\varepsilon^*_{\perp}} = \frac{(\varepsilon_{s\perp} - \varepsilon_{\infty\perp})(2\varepsilon_{s\perp} + \varepsilon_{\infty\perp})}{\varepsilon_{s\perp}} \sum_k \frac{a_{\perp}^k}{1+j\omega\,\tau_{\perp}^k}$$

Dans ces expressions les a_i^k et les τ_i^k $i = // \text{ ou } \perp$ sont respectivement les poids et les temps caractéristiques des fonctions de corrélations normalisées des composantes du moment dipolaire dans les deux directions de mesures. Ces fonctions s'écrivent dans le cas général.

$$\varphi_{//}(t) = \frac{\Phi_{//}(t)}{\Phi_{//}(0)} = \frac{\langle \mu_Z(0)\ \mu_Z(t)\rangle}{\langle \mu_Z(0)\ \mu_Z(0)\rangle} = \sum_k a_{//}^k\, e^{-\frac{t}{\tau_{//}^k}}$$

$$\text{avec} \quad \sum_k a_{//}^k = 1$$

$$\varphi_{\perp}(t) = \frac{\Phi_{\perp}(t)}{\Phi_{\perp}(0)} = \frac{\langle \mu_X(0)\ \mu_X(t)\rangle}{\langle \mu_X(0)\ \mu_X(0)\rangle} = \sum_k a_{\perp}^k\, e^{-\frac{t}{\tau_{\perp}^k}}$$

$$\text{avec} \quad \sum_k a_{\perp}^k = 1$$

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

1) GRAY G.W., Molecular Structure and the properties of liquid Crystals (New-York : academic Press) 1962

2) DEMUS D. and DEMUS H., Flüssige Kristalle in Tabellen (Leipzig : VEB Deutscher Verlag Für Grundstoffindustrie) 1973

3) FRIEDEL G., Ann.Phys. Paris 18 (1922) 273

4) DEMUS D., KLAPPERSTUCK M., LINK V., ZASCHKE H., Mol. Crystals liquid crystals 15 (1971) 161

5) TSVETKOV V.N., Acta physicochim. 10 (1939) 557

6) SAUPE A. , Z. Naturf. 19 a (1964) 161

7) SAUPE A., MAIER W., Z. Naturf. 16 a (1961) 816

8) CHATELAIN P., Bull. Soc. Miner. Crist. 78 (1955) 262

9) SAUPE A. et ENGLERT G. , 1963 Phys. Rev. Lett. 11 462

10) CARRINGTON A. et LUCKHURST G.R. Molec. Phys. 8 (1964) 401

11) DIEHL P. et KHETRAPAL CL, NMR Basic principles and Progress Vol.1., ed. P. Diehl 1969

12) BORN M., Sitz Phys. Math. 25 (1916) 614

13) TSVETKOV V.N., Acto Physicochim (URSS) 16 (1942) 132

14) MAIER W. et SAUPE A., Z. Naturforsch, 13a (1958) 564, 14a (1959) 882,15a (1960)287

15) CHANDRASEKHAR S. et MADHUSUDANA N.V., Acta Cryst. A 27 (1971) 303

16) HUMPHRIES R.L., JAMES P.G. et LUCKHURST G.R., J. Chem. Soc. Faraday Trans II 68 (1972) 1031

17) MARCELJA S., J. Chem. Phys.60 (1974) 3599

18) Mc COLL J.R. et SHIH C.S., Phys. Rev. Lett. 29 (1972) 85

19) COTTER M.A. , J. Chem. Phys. (1976 a)

20) LUCKHURST G.R. et ZANNONI C., Nature 267 (1977) 412

21) LEADBETTER A.J., RICHARDSON R.M. et COLLING N., J. Phys. 36 (1975) C_1 37

22) NIIMURA N. , Mol. Cryst. liq. Cryst. 31 (1975) 123

23) voir par exemple DE GENNES P.G., the physics of liquid Crystal, Clarendon Press Oxford (1974)

24) WOLFF U., GREUBEL W., KRUGER H., Mol. Cryst. and liq. Crystal 23 (1973) 187

25) PROUST J.E., TER-MINASSIAN-SARAGA L., GUYON E., Solid state communications 11 (1972) 1227

26) MAIER W. et MEIER G., Z. Naturf. A 16 (1961) 262

27) MEIER G. et SAUPE A., Mol. Cryst. 1 (1966) 515

28) MARTIN A.J., MEIER G., SAUPE A., Symp. Faraday Soc. 5 (1971) 119

29) NORDIO P.L., RIGATTI G. et SEGRE U., Mol. Phys. 25 (1973) 129

30) GLARUN S.H., J. chem. Phys. 33 (1960) 1371

31) FATUZZO E. et MASON PR., Proc. phys. Soc. Lond. 90 (1967) 741

32) LUCKHURST G.R. et ZANNONI C., Proc. R. Soc. Lond. A 343 (1975) 389

33) TITULAER U.M. et DEUTCH J.M., J. Chem. Phys. 60 (1974) 1502

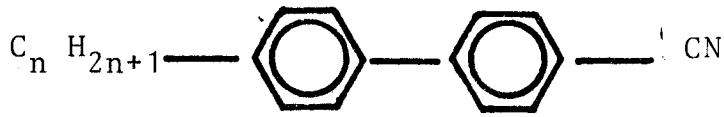
C H A P I T R E II

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

TECHNIQUES DE MESURE ET RESULTATS EXPERIMENTAUX.

1) CHOIX DES PRODUITS ETUDIES

Au cours de ce travail, nous avons étudié trois nématiques(*) appartenant soit au groupe des alkylcyanobiphényls, soit au groupe des alkoxycyanobiphényls[1][2][3]. Les formules générales de ces composés sont les suivantes :



(1)

(2)

Différentes considérations nous ont guidé pour effectuer ce choix.

- Ces corps présentent une remarquable stabilité chimique. Ils ne se détériorent ni à la lumière, ni en présence d'eau.

- Les molécules sont linéaires. Ceci facilite la définition d'un grand axe moléculaire.

- Leur moment dipolaire[4] est important (de valeur supérieure à quatre Debye). Il est principalement porté par le groupement CN et dirigé suivant l'axe moléculaire.

- Les températures de transitions, proches de la température ambiante rendent l'étude expérimentale plus aisée.

4 - pentyl - 4' - cyanobiphényl (P.C.B.)

Ce composé, que nous désignerons par la suite par ses initiales P.C.B. correspond au cas où n est égal à 5 dans la formule 1. Le P.C.B. est le premier corps de la série des alkylcyanobiphényls qui présente une phase nématique.

Les températures de transition ($T_{C \to N}$ transition solide nématique et $T_{N \to I}$ transition nématique liquide) sont les suivantes :

Cristal $\underset{22,5°}{\rightleftharpoons}$ nématique $\underset{35,2°}{\rightleftharpoons}$ isotrope

---

(*) produits commercialisés par BDH chemicals Ltd Poole Dorset England BH 12 4 NN

4 - heptyl - 4' - cyanobiphényl (H.C.B.)

Le 4-heptyl-4'-cyanobiphényl que nous désignerons dans ce travail par ses initiales H.C.B. est obtenu dans le cas où n est égal à 7 dans la formule 1. Il présente les températures de transition suivantes :

cristal $\underset{28,5°C}{\rightleftharpoons}$ nématique $\underset{42,5°C}{\rightleftharpoons}$ liquide

Mélange eutectique E_3

Ce composé que nous désignerons par sa dénomination commerciale E_3 est constitué d'un mélange eutectique d'un des deux produits présentés précédemment, le P.C.B. dans la proportion de 55 % ainsi que de trois autres mésomorphes, le pentoxycyanobiphényl (15 %), l'heptoxycyanobiphényl (13 %) et l'octoxycyanobiphényl (17 %). Ces trois derniers corps, que nous désignerons respectivement par P.O.C.B., H.O.C.B. et O.O.C.B., correspondent au cas n = 5, n = 7 et n = 8 dans la formule 2.

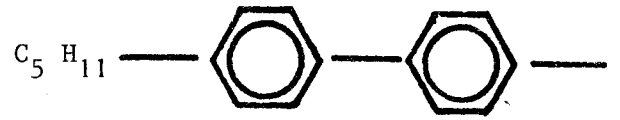
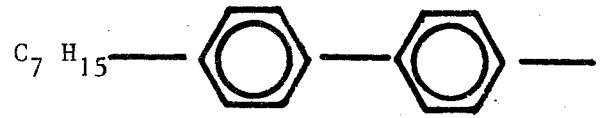
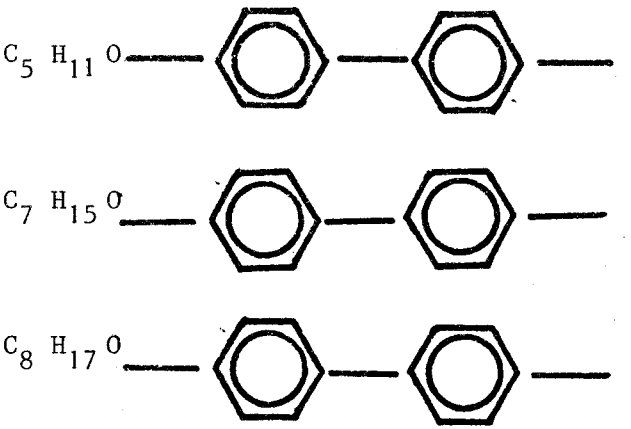
Le E_3 ne présente qu'une phase nématique bien que l'un des constituants (O.O.C.B.) possède une phase smectique. Les températures de transition sont les suivantes :

cristal $\underset{-2°\ C}{\rightleftharpoons}$ nématique $\underset{54°\ C}{\rightleftharpoons}$ liquide

Par la suite, nous verrons comment l'utilisation d'un mélange modifie les spectres diélectriques relevés en phase nématique. Précisons également que ce composé a la particularité de présenter une phase usuellement appelée nématique gelée[5].

La phase nématique gelée est un état de la matière obtenu en refroidissant très brusquement un échantillon de nématique orienté de manière homogène. L'ordre nématique est ainsi conservé à des températures très inférieures à la température de transition cristal nématique. Le milieu est anisotrope et les spectres diélectriques, que nous avons relevés à très basses températures, sont très différents suivant la direction de mesure.

Dans le tableau II-1 nous présentons l'ensemble des mésomorphes étudiés dans ce travail. Pour chaque corps, nous avons présenté sa formule chimique développée ainsi que les températures de changements de phase.

CODE			FORMULE DEVELOPPEE		TEMPERATURES DE TRANSITION			
					C → S	C → N	S → N	N → I
P. C. B.						22,5°		35,2°
H. C. B.						28,5°		42,5°
E_3	Mélange eutectique constitué des composés suivants	Composition (mol. %) 55% PCB 15% HOCB 13% HOCB 17% OOCB		de chacun des constituants	53,8°		65,6°	78,4°
				du mélange		-2°		54°

C → N transition cristal nématique C → S transition cristal smectique S → N transition smectique nématique

N → I transition nématique isotrope

Tableau II-1

2) TECHNIQUES DE MESURE

2 - 1 - LES TECHNIQUES DE MESURE DE LA PERMITTIVITE STATIQUE EN PHASE DILUEE

La mesure de la permittivité statique en phase diluée a été réalisée à l'aide d'un dispositif comparateur fonctionnant à 1 MHz[6]. C'est un oscillateur de type Fromy dont une partie de la capacité est constituée par la cellule de mesure et l'autre partie par une capacité coaxiale variable de très grande précision. La fréquence d'oscillation est comparée à celle d'un étalon de fréquence à 200 kHz.

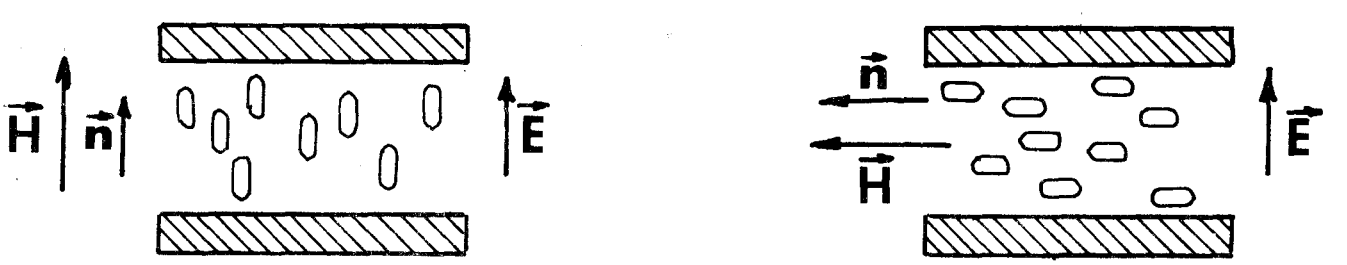
Les cellules de mesure sont de type coaxial avec des distances inter-électrode de 1 mm et des volumes utiles de 0,5 à 10 cm^3 . Les capacités actives sont comprises entre 3 et 40 pF. Sur la figure II-1 , nous avons donné le schéma d'une des cellules de mesure. Celle-ci a été utilisée dans les mesures à très fortes concentrations.

2 - 2 - LES TECHNIQUES DE MESURE DE LA PERMITTIVITE COMPLEXE

Les techniques de mesure utilisées permettent de relever les parties réelle et imaginaire de la permittivité complexe $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\,\varepsilon''$ de l'échantillon.

Le directeur $\vec{n}$ est orienté par un champ magnétique dans une direction perpendiculaire ou parallèle au champ électrique de mesure.

Nous avons représenté figure II-2 les 2 orientations possibles et nous appellerons respectivement $\varepsilon^*_{//}$ $\varepsilon^*_{\perp}$ les permittivités complexes relevées dans ces deux cas.



Géométrie parallèle géométrie perpendiculaire

Figure II-2

2 - 2 - 1 - Les cellules de mesure

Pour couvrir la gamme 1 Hz - 26 GHz, deux types de cellules sont utilisés . L'un permet de couvrir la gamme 1 Hz - 1 GHz, l'autre est utilisé pour les mesures effectuées entre 10 GHz et 26 GHz.

A chapeau

B conducteur central

C conducteur externe

D téflon

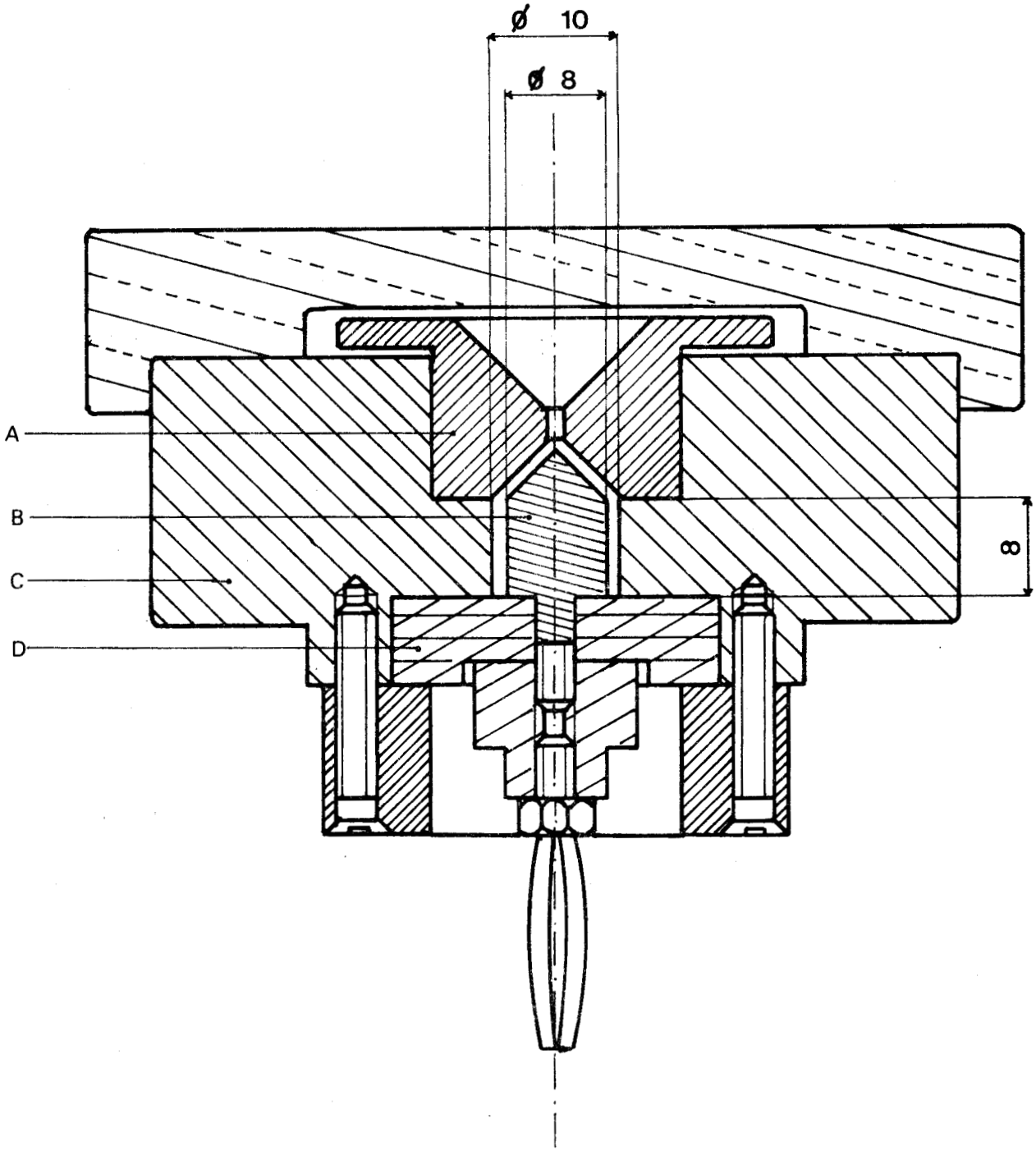


Figure II-1

Cellule utilisée dans les mesures en phase diluée

BUS LILLE

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

Description de la cellule

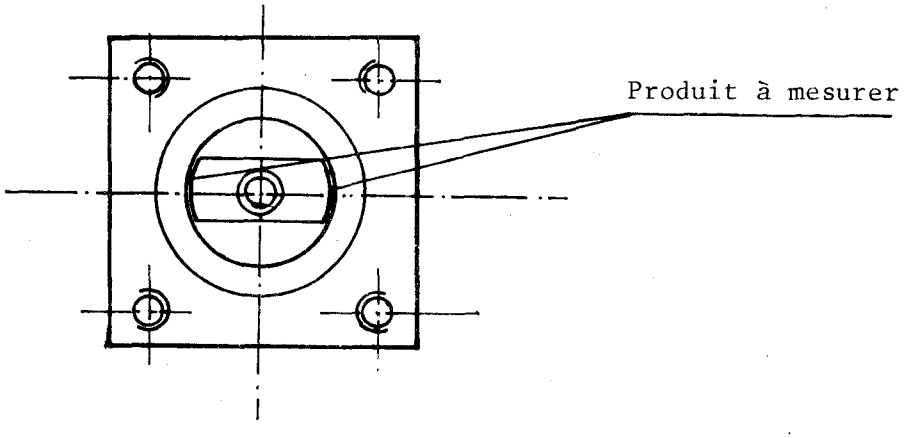
La cellule doit satisfaire aux conditions suivantes :

1) Contenir un volume d'échantillon minimal tout en conservant une bonne reproductibilité des résultats.

2) Permettre l'orientation du nématique dans les deux directions principales de mesure.

3) Etre utilisée dans une gamme de fréquences la plus étendue possible.

Les cellules décrites précédemment[7] étaient obtenues à partir de structures coaxiales. Le conducteur central était modifié (figure II-3) et permettait l'introduction de l'échantillon dans une partie du volume interélectrode .



Cellule utilisée précédemment

Figure II-3

Le champ électrique de mesure dans ce type de structure est radial et par conséquent il n'est pas rigoureusement perpendiculaire ou parallèle au champ magnétique qui oriente les molécules au voisinage des extrémités A et B (figure II-4).

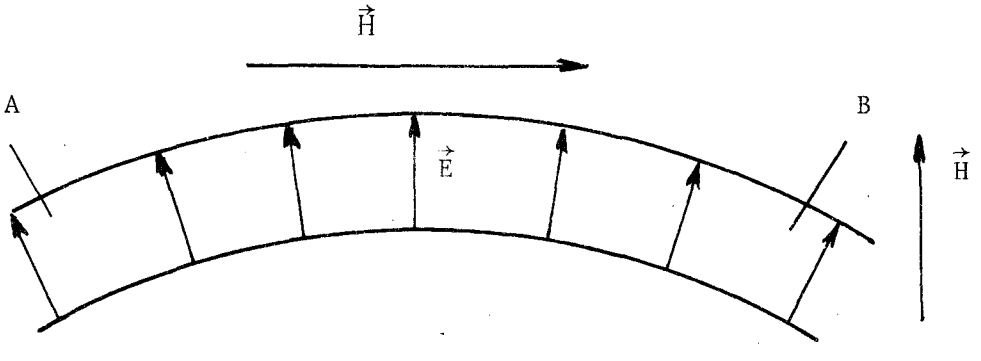


Figure II-4

Pour pallier cet inconvénient une nouvelle cellule de structure plane a été réalisée. Elle est constituée d'un condensateur plan localisé à l'extrémité d'une transition coaxiale. La distance interélectrode est de 300 µm. La figure II-5 montre une vue d'ensemble de la cellule. Un schéma mécanique simplifié du corps de cellule est également donné figure II-6.

Ce type de cellule satisfait aux conditions formulées précédemment : un volume de 37,2 mm^3 est en effet nécessaire à la mesure ; le remplissage s'effectue par capillarité. Les deux directions de mesure s'obtiennent par rotation de l'électroaimant autour de l'axe longitudinal de la cellule. Enfin, cette structure permet des mesures jusqu'à 1 GHz.

Etalonnage

La cellule a été étalonnée avec différents produits connus : tétrachlorure de carbone, benzène, iodobenzène.

Les caractéristiques de la cellule déduites de ces mesures sont les suivantes :

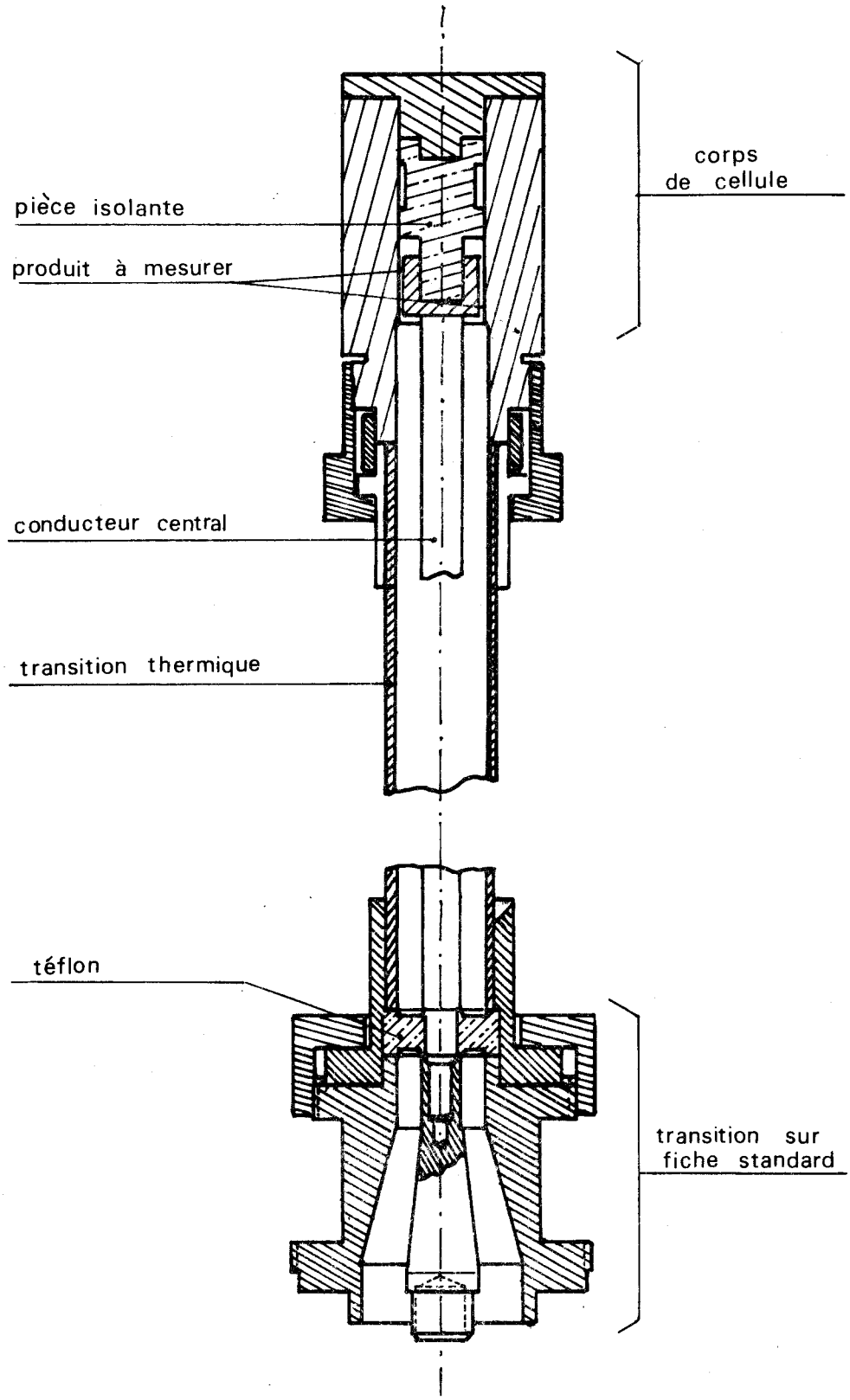
capacité active C_a = 3.64 pF
capacité parasite C_p = 0.95 pF
capacité de transition C_t = 15.78 pF

b) Cellules guides d'ondes (7 GHz - 26 GHz)

Les mesures en hautes fréquences ont été effectuées à l'aide de cellules classiques de type guide d'ondes fonctionnant dans le mode TE_{01}. Elles sont constituées d'un guide d'onde limité à l'une de ses extrémités par un court-circuit et à l'autre par un mica qui définit le plan d'entrée. Sur la figure II-7 nous avons donné le schéma de la cellule utilisée en bande K gamme 18-26 GHz.

2 - 2 - 2 - Les dispositifs de mesure

Les dispositifs de mesure[8] associés aux cellules sont d'origine commerciale ou ont été réalisés au Laboratoire. Le tableau II-2 résume les principales caractéristiques des différents ponts, résonateurs et bancs de mesure utilisés dans ce travail de 1 Hz à 26 GHz[8].



BUS
LILLE

Figure II-5

CELLULE A CONSTANTES LOCALISEES

(vue d'ensemble)

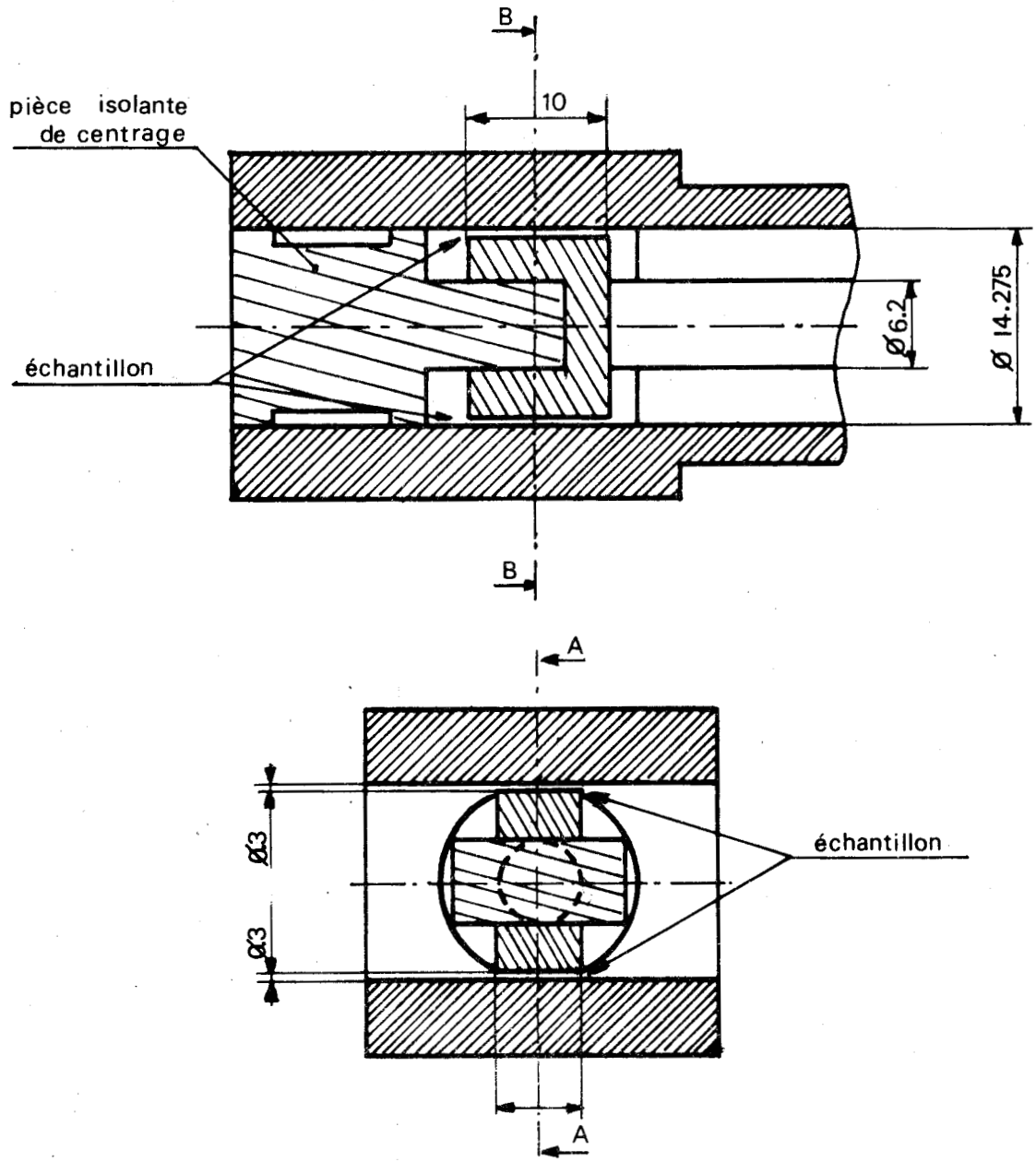


Figure II-6.

CELLULE A CONSTANTES LOCALISEES.

Schéma mécanique simplifié du corps de cellule.

BUS LILLE

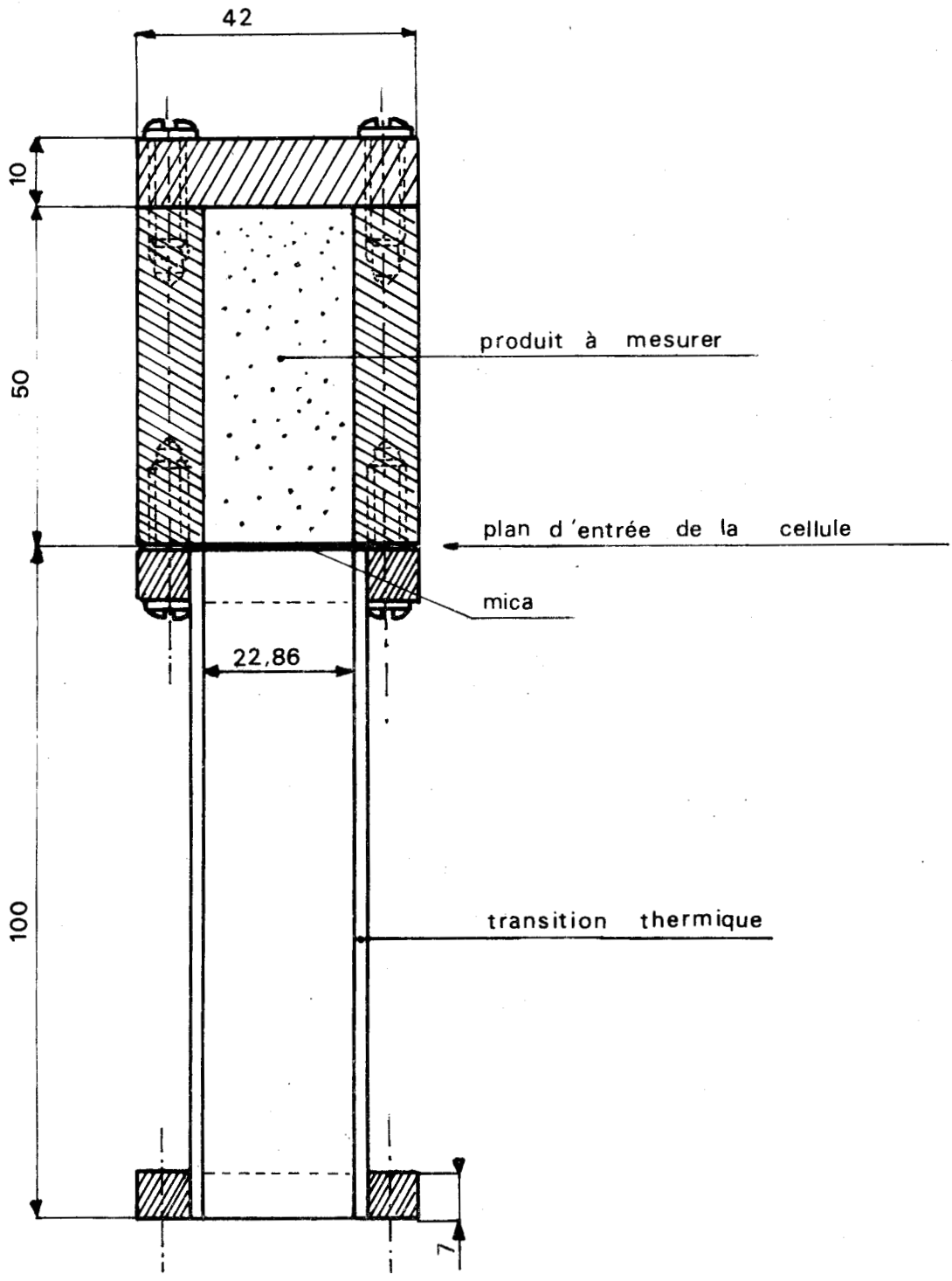


Figure II-7

CELLULE GUIDE D'ONDES

BUS LILLE

Bande de fréquences ou fréquence de mesure	Dispositif de mesure	Principe	Cellules associées
1 Hz - 200 Hz	Pont comparateur	comparateur	Cellules à constantes localisées
70 Hz - 200 kHz	Général Radio 716	"	
1 MHz	Oscillateur	Oscillateur	
100 kHz - 100 MHz	Résonateur	Résonateur	
100 MHz - 1 GHz	Ligne coaxiale Férisol ou Rhode et Schwarz	T.O.S.	
8 - 12 GHz	Banc 1	Réflectomètre	Cellules guide d'ondes
12 - 18 GHz	Banc 2	"	
28 - 26 GHz	Banc 3	"	

Tableau II-2

BIUS LILLE

2 - 2 - 3 - Précision des mesures

La précision des mesures dépend de nombreux paramètres : bandes de fréquences étudiées, cellules utilisées, permittivité de l'échantillon mesurée. En faisant les mesures avec soin, elle est de l'ordre de 1 à 2 % en ε' et de 2 à 5 % en ε''.

2 - 3 - LES TECHNIQUES UTILISEES DANS L'ETUDE EN PHASE NEMATIQUE GELEE

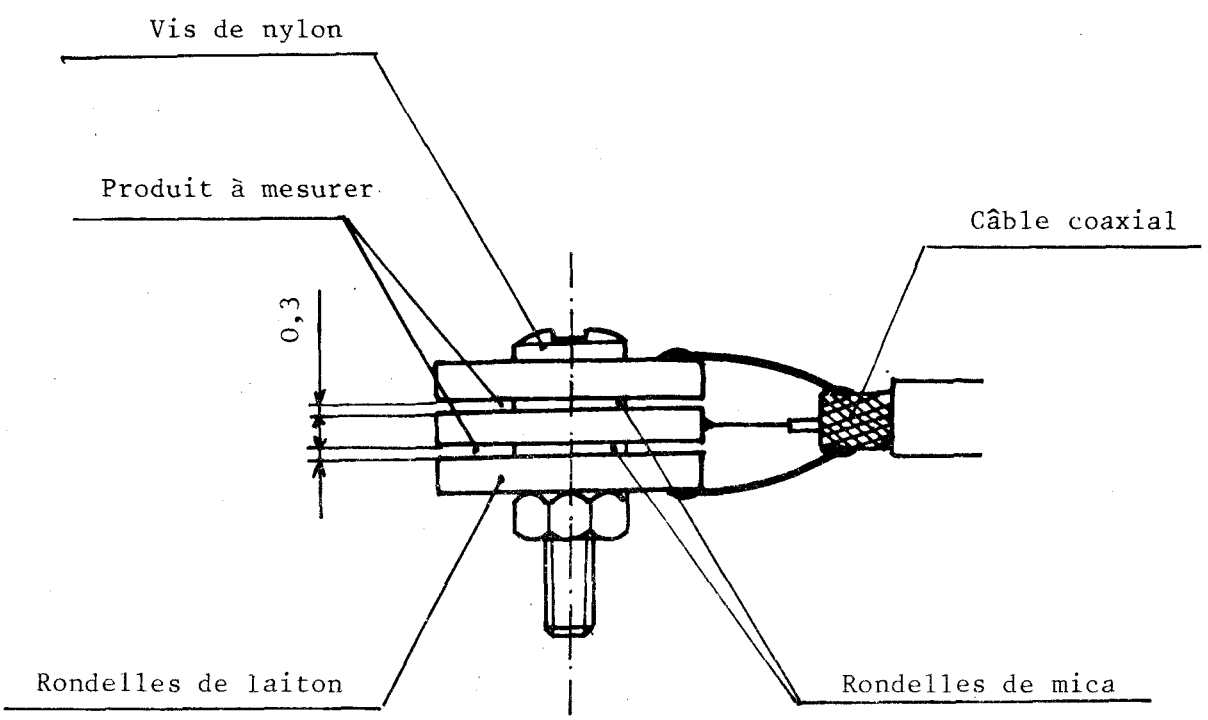
La mesure de la permittivité complexe a été réalisée en phase nématique gelée pour les deux directions de mesure. L'échantillon placé sous induction magnétique est brusquement plongé dans l'azote liquide.

La cellule de mesure utilisée est du type condensateur plan. L'espace interelectrode de l'ordre de 300 μ est réalisé à l'aide de rondelles de mica afin de limiter les variations de capacité active duesaux effets de dilatation thermique. De dimensions très faibles, cette cellule présente une très faible capacité calorifique et permet ainsi des variations rapides de la température.

Les caractéristiques de la cellule sont :

C_a = 9.7 pF

C_o = 88.9 pF



Ech. 5

Cellule de mesure utilisée
dans l'étude en phase nématique gelée.

Figure II-8

2 - 4 - LES TECHNOLOGIES ANNEXES

2 - 4 - 1 - Les dispositifs de mise en température des échantillons

La mise en température des échantillons dans la cellule de mesure se fait :

- soit par l'intermédiaire d'une circulation d'eau autour de la cellule. Cette eau est chauffée par résistance commandée par un thermomètre à contact. Ce dispositif couvre la gamme 20 - 60°C et présente une très grande stabilité thermique. Il a été utilisé dans l'étude en dilution .

- soit directement au moyen de résistances chauffantes en contact avec la cellule, commandées par une régulation Chauvin Arnoux Statop. Ce dispositif maintient la température constante entre 25° et 100°C avec une précision de 0,1°C.

Dans les deux cas, le contrôle de la température se fait à l'aide d'une sonde à résistance de platine associée à un thermomètre numérique Schneider électronique TT 2000.

2 - 4 - 2 - La technique d'orientation des échantillons

L'orientation en phase nématique est obtenue en plaçant la cellule de mesure dans l'entrefer d'un électro-aimant (Beaudoin, Drusch). Les effets d'orientation dus aux parois sont négligeables pour une induction magnétique supérieure à 4 kG (figure II-9)

Les deux orientations // et $\perp$ ont été obtenues par rotation de l'électro-aimant

3) LES RESULTATS EXPERIMENTAUX

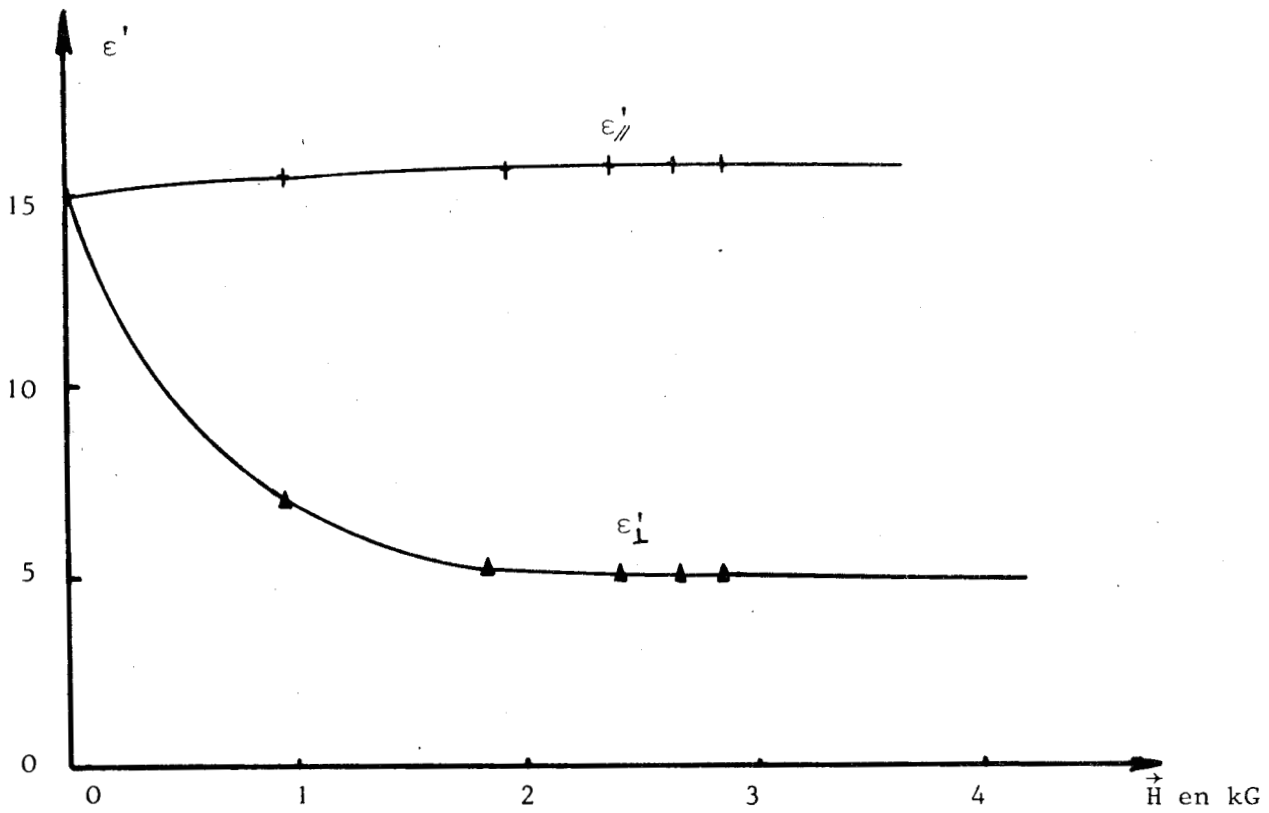
Dans ce paragraphe, nous avons regroupé l'ensemble des résultats obtenus pour les trois composés nématiques étudiés.

L'étude en régime dynamique a été plus particulièrement développée en raison de l'intérêt de l'absorption diélectrique dans la compréhension de la dynamique moléculaire.

3 - 1 - LES RESULTATS OBTENUS EN REGIME STATIQUE

3 - 1 - 1 - Permittivité des produits purs en phases nématique et liquide

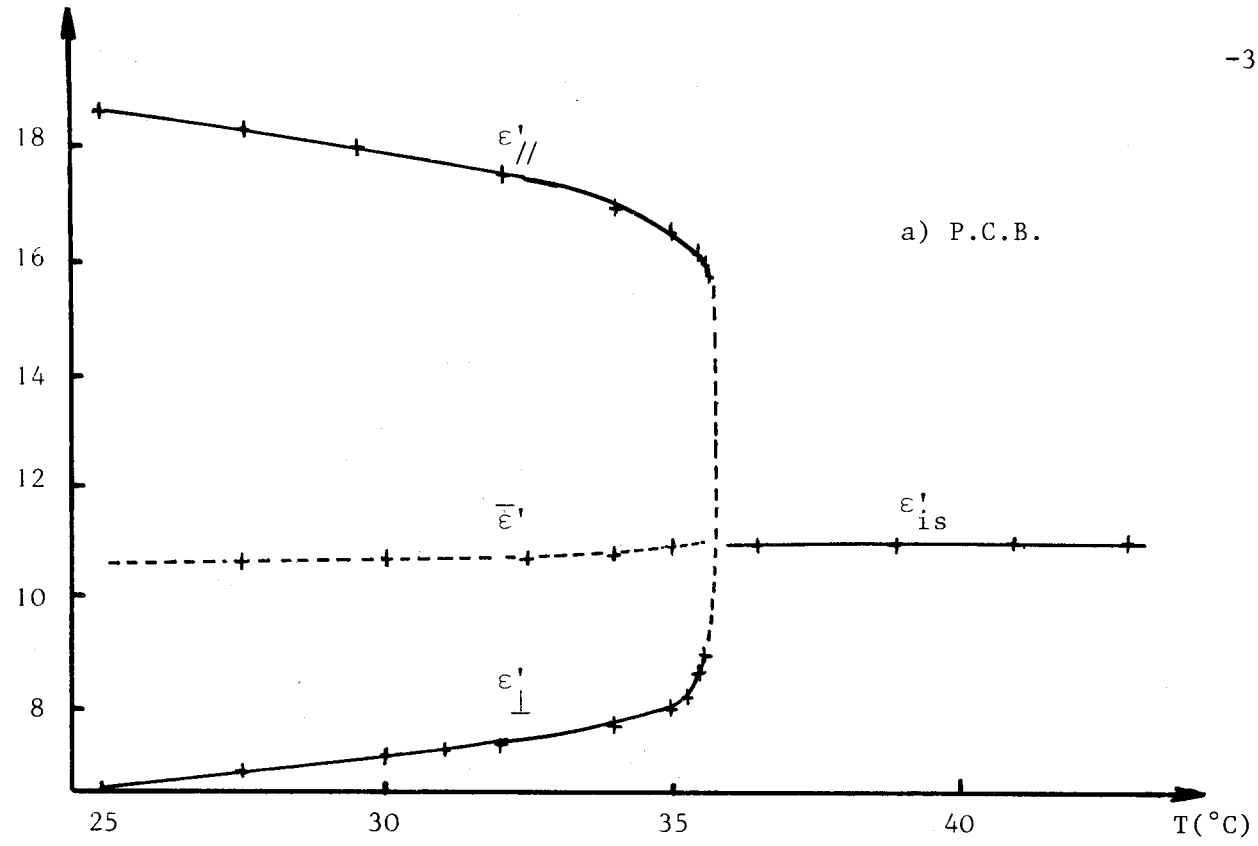
Sur la figure II-10 nous donnons les variations des constantes diélectriques $\varepsilon'_{//}$, $\varepsilon'_{\perp}$, ε'isotrope ainsi que la permittivité moyenne $\bar{\varepsilon}' = \frac{1}{3}(\varepsilon'_{//} + 2\,\varepsilon'_{\perp})$ en fonction de la température du P.C.B. (figure II-10 a) et du H.C.B. (figure II-10 b)

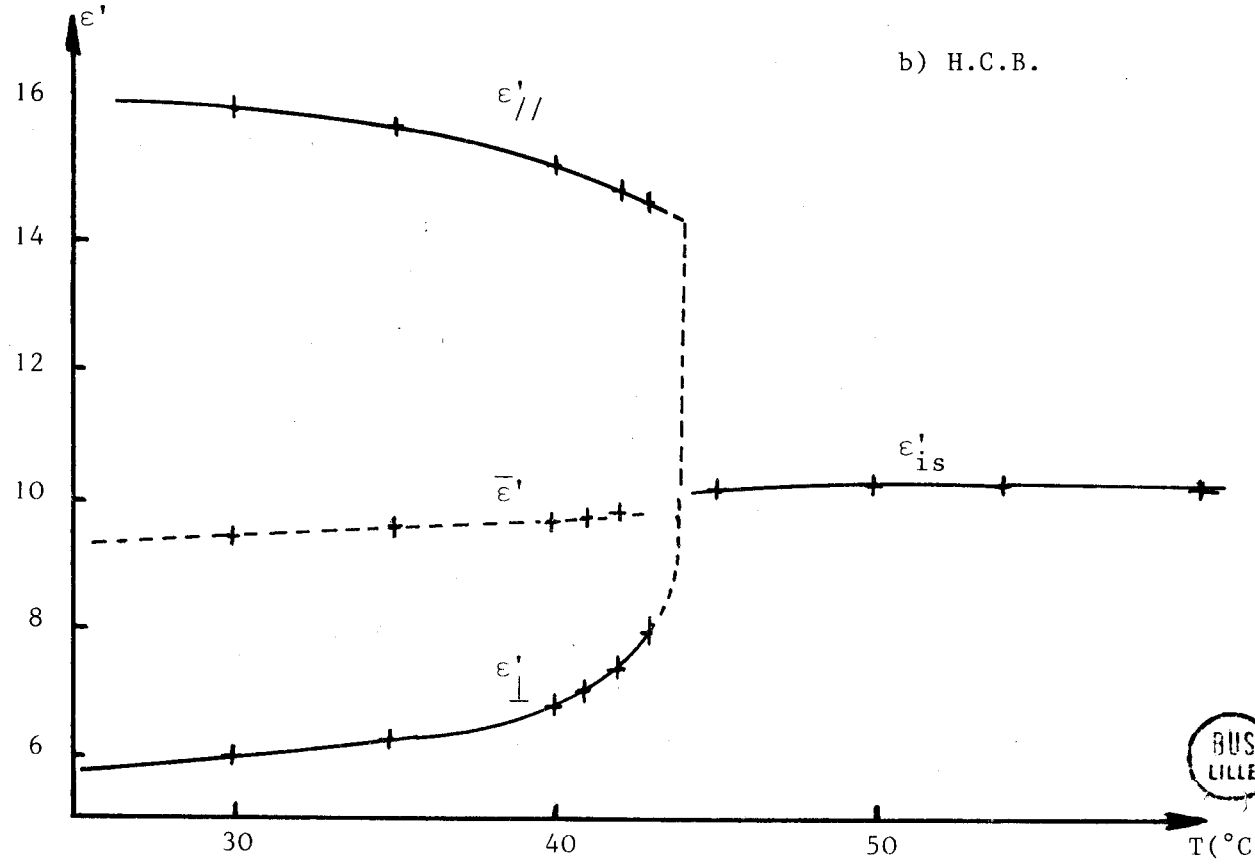


VARIATION DE ε' EN FONCTION DU CHAMP MAGNETIQUE
POUR LE H.C.B.

Figure II-9

BUS LILLE





BUS LILLE

Figure II-10

Constantes diélectriques $\varepsilon'_{//}$, $\varepsilon'_{\perp}$, ε'_{is} et $\bar{\varepsilon}'$ en fonction de la température à la fréquence de 100 kHz

Pour éviter l'influence de la conductivité, ces mesures ont été effectuées à la fréquence de 100 kHz.

Ces courbes suscitent deux remarques :

- la valeur de la permittivité ε'_{is} reste pratiquement constante lorsque la température augmente
- La valeur de la permittivité $\overline{\varepsilon}'$ augmente faiblement à température croissante.

Les allures des courbes obtenues sont analogues pour le H.C.B. et le P.C.B. Des résultats similaires ont été également obtenus par d'autres auteurs[9][10].

3 - 1 - 2 - Permittivité du H.C.B. dilué dans le n-octane (phase isotrope)

Nous avons mesuré la permittivité quasi-statique du H.C.B. dilué dans le n-octane à la température T = 47°C. Sur la figure II-11 a, nous présentons les variations $\Delta\varepsilon' = \varepsilon'$mélange $- \varepsilon'$solvant en fonction de la concentration C en poids pour de faibles concentrations (C < 5%).

La permittivité du mélange croit linéairement lorsque la concentration augmente. On ne peut en déduire que le moment dipolaire reste constant. C'est pourquoi, nous avons également tracé l'évolution du moment dipolaire en fonction du même paramètre figure II-11 b.

Précisons que le moment dipolaire a été calculé à l'aide de la formule de Kirkwood - Fröhlich[10].

$$\mu^2 = \frac{9\ kT\ \varepsilon_o}{N} \quad \frac{(\varepsilon_{s_{12}} - \varepsilon_{\infty_{12}})(2\ \varepsilon_{s_{12}} + \varepsilon_{\infty_{12}})}{\varepsilon_{s_{12}}\ (\varepsilon_{\infty_{12}} + 2)^2}$$

où $\varepsilon_{s_{12}}$ est la permittivité du mélange à fréquence nulle

$\varepsilon_{\infty_{12}}$ est la permittivité du mélange à fréquence infinie

ε_o est la permittivité du vide

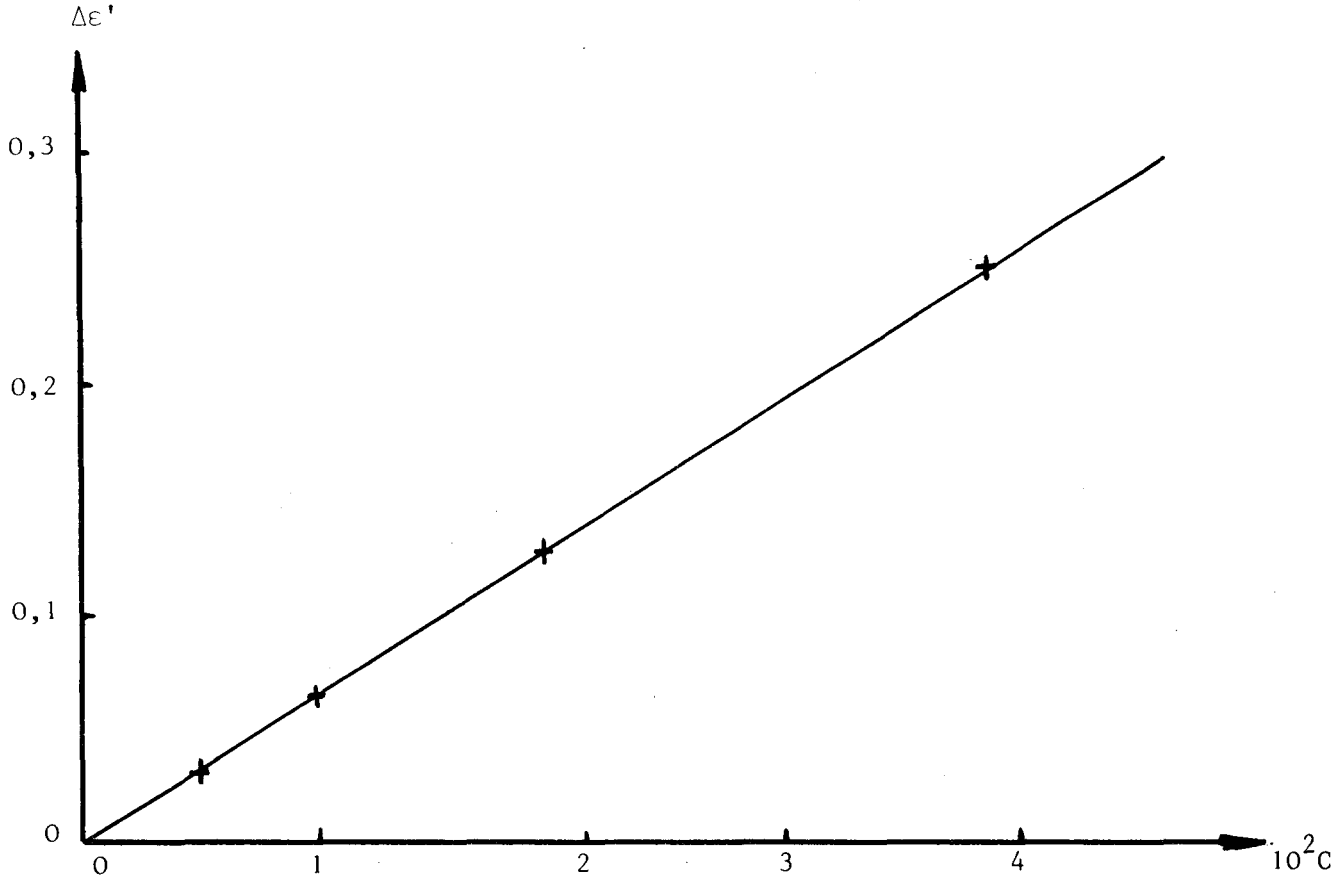
k " la constante de Boltzman

T " la température de l'échantillon exprimé en degré Kelvin;

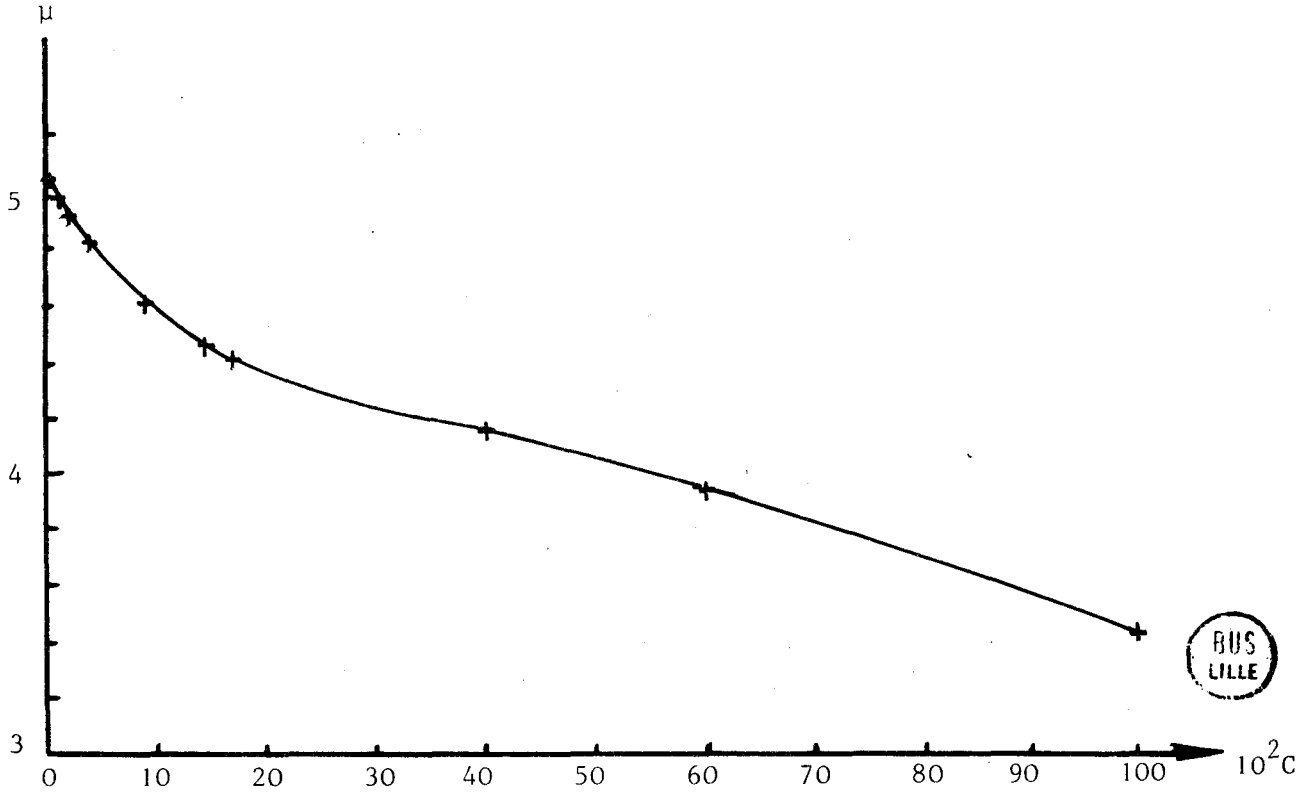
N " le nombre de molécules par unité de volume participant à la relaxation.

La permittivité ε_{∞_1} a été déterminée en utilisant la formule de mélange de Landau[11]

$$\varepsilon_{\infty_{12}} = (Q\ \varepsilon_{\infty_2}{}^{1/3} + (1 - Q)\ \varepsilon_{\infty_1}{}^{1/3})^3$$



a) Variation de $\Delta\varepsilon'$ en fonction de la concentration en poids de soluté à T = 47°C



b) Variation du moment dipolaire en fonction du même paramètre dans toute la gamme de concentrations (μ est exprimé en Debye)

Figure II-11

Dans cette relation, l'indice 12 fait référence au mélange
" 1 " " " solvant
" 2 " " " solute

Le terme Q est égal au rapport $\frac{v_2}{v_{12}}$ où v désigne le volume molaire.

3 - 2 - LES RESULTATS OBTENUS EN REGIME DYNAMIQUE

Nous avons mesuré les composantes réelle ε' et imaginaire ε'' de la permittivité complexe ε^* dans une bande de fréquences comprises entre 100 Hz et 26 GHz. Nous donnons les résultats obtenus sous la forme de diagramme de Cole et Cole pour les différentes phases. Les variations de l'anisotropie de la permittivité en fonction de la fréquence sont également présentées.

3 - 2 - 1 - Phase nématique

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

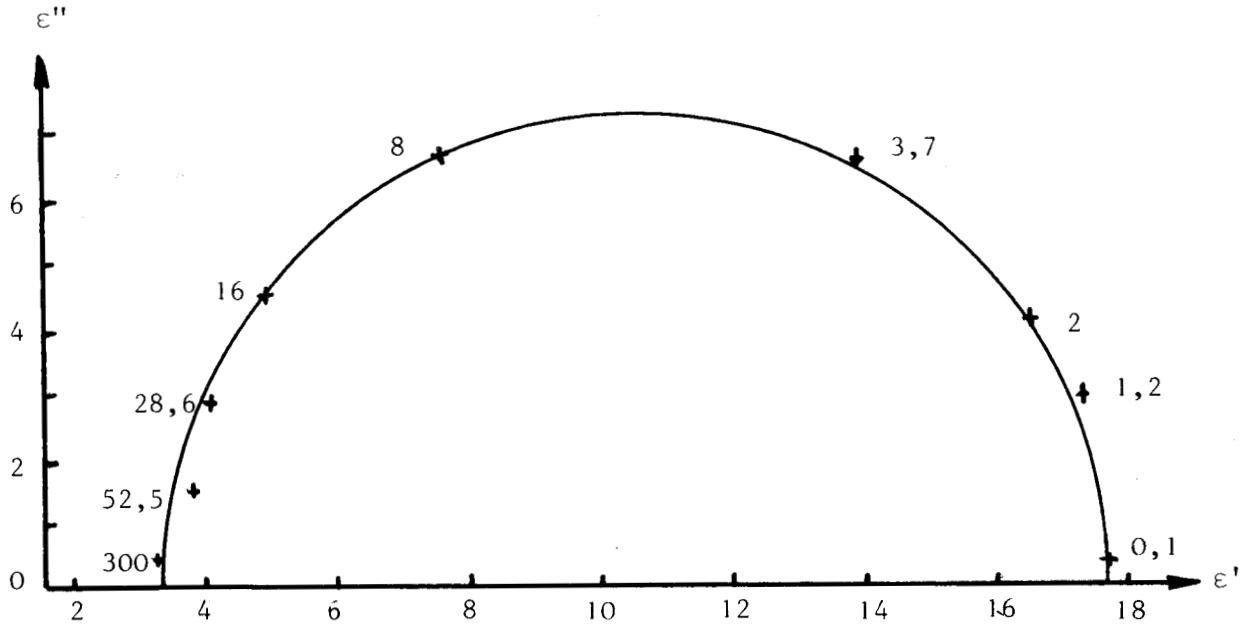
Les diagrammes de Cole et Cole obtenus dans la direction parallèle de mesure pour le P.C.B. et le H.C.B. sont représentés sur la figure II-12 a et b. Nous observons un seul domaine de type Debye, d'amplitude importante ($\delta \sim 6,5$). La fréquence de relaxation se situe en moyenne fréquence (fréquence critique $\sim$ 5 MHz à T $\sim$ 30°C) et l'énergie d'activation est importante.

Sur la figure II-13 nous donnons le diagramme de Cole et Cole du mélange E_3 relevé à T = 22°C. Ce diagramme est contrairement à ceux présentés précédemment faiblement distribué. La fréquence critique de ce domaine de relaxation est plus basse que celles déterminées pour le H.C.B. et le P.C.B. (f_c=1 MHz à T = 22°C). L'amplitude est importante ($\delta \simeq 7$).

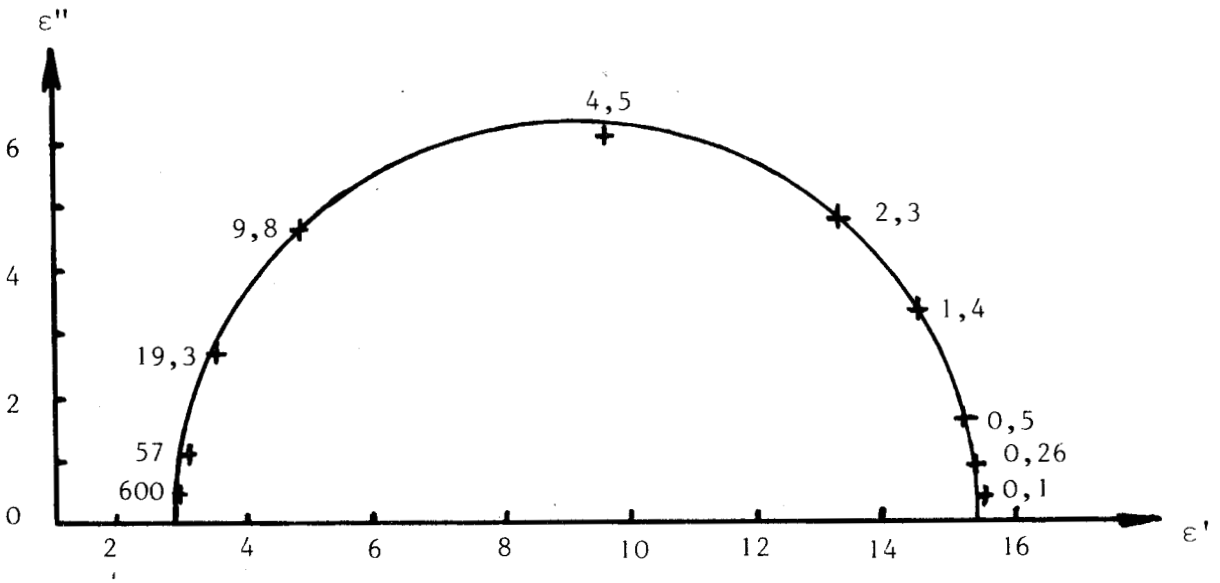
b) Direction $\vec{E} \perp \vec{n}$

Les diagrammes de Cole et Cole obtenus dans la direction perpendiculaire de mesure pour le P.C.B. et le H.C.B. sont représentés sur la figure II-14. On peut noter dans les deux cas un domaine très fortement distribué dont l'amplitude maximale est un peu supérieure à 1 aux environs de 60 MHz.

Sur la figure II-15 nous donnons le diagramme de Cole et Cole du E_3 relevé à la température de 22°C. Ce domaine de relaxation est très distribué comme dans le cas du P.C.B. et du H.C.B. On peut noter toutefois une anomalie dans l'allure de ce diagramme vers 10 MHz. Les caractéristiques apparentes d'absorption sont du même ordre de grandeur que celles déterminées précédemment (ε''_{max} = 1 pour f $\sim$ 50 MHz).



a) P.C.B. T = 30°C



b) H.C.B. T = 32,5°C

BUS LILLE

Figure II-12

DIAGRAMMES DE COLE ET COLE EN PHASE NEMATIQUE POUR $\vec{E}$// $\vec{n}$

Les fréquences sont données en MHz

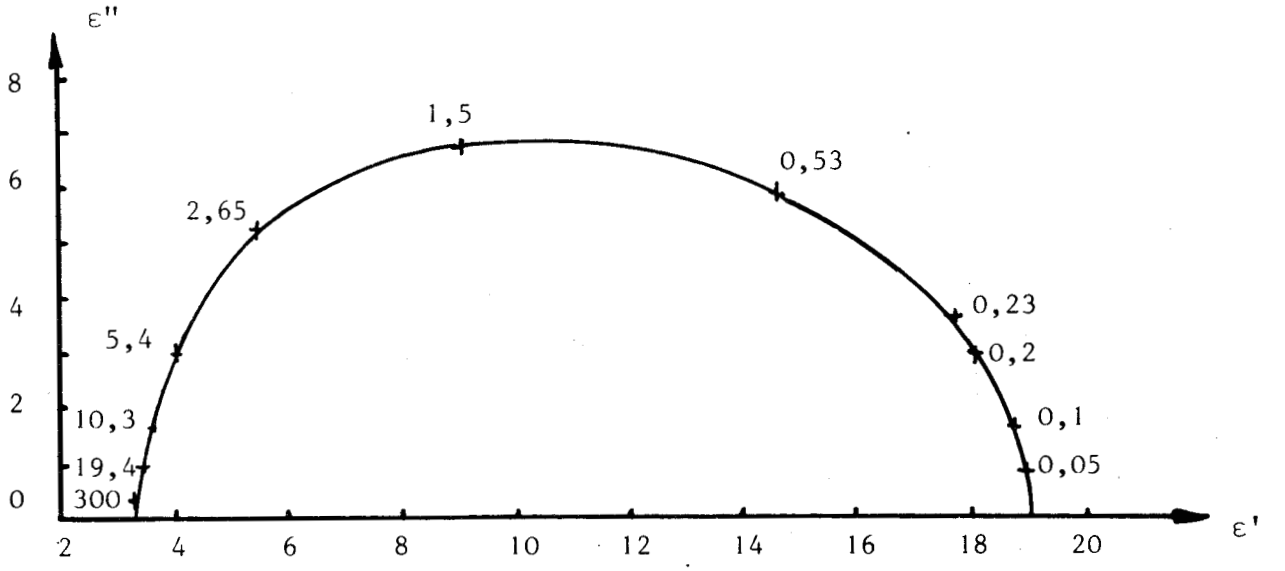


DIAGRAMME DE COLE ET COLE DU E_3 EN PHASE NEMATIQUE

POUR $\vec{E} \,//\, \vec{n}$ à T = 22°C

Les fréquences sont données en MHz

Figure II-13

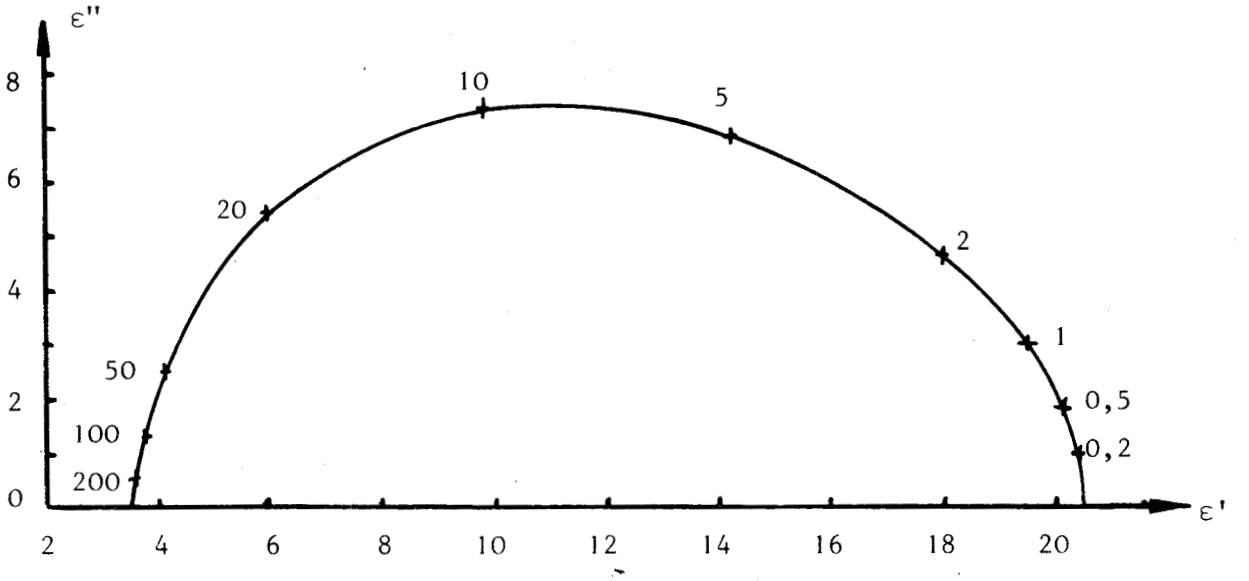


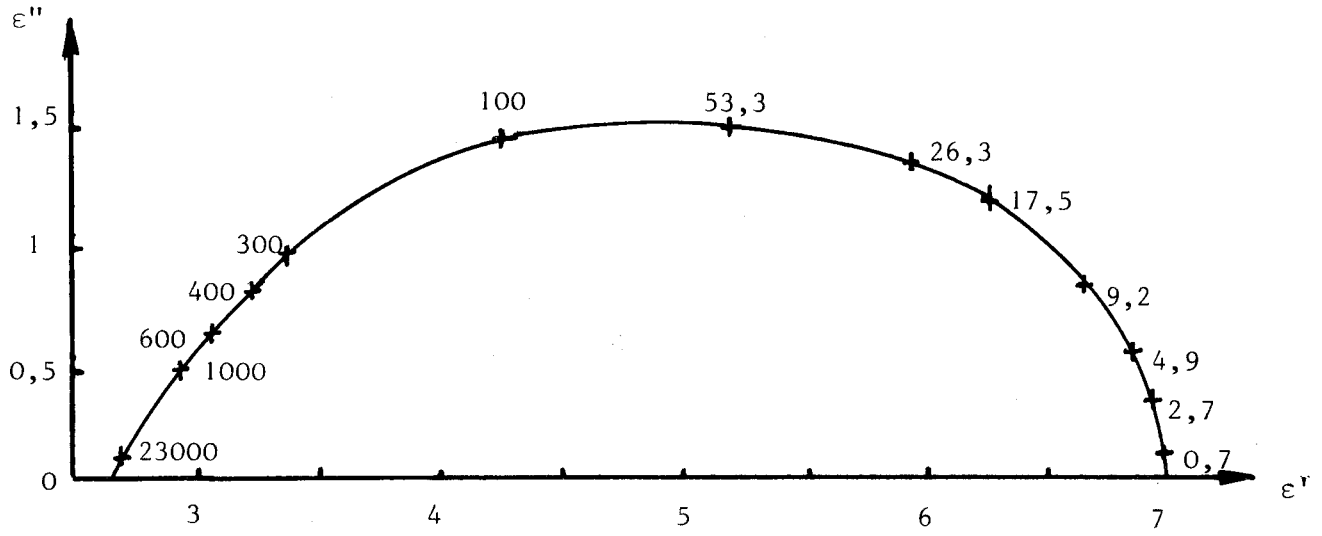
DIAGRAMME DE COLE ET COLE DU E_3 EN PHASE NEMATIQUE GELEE

POUR $\vec{E} \,//\, \vec{n}$ à T = -25°C

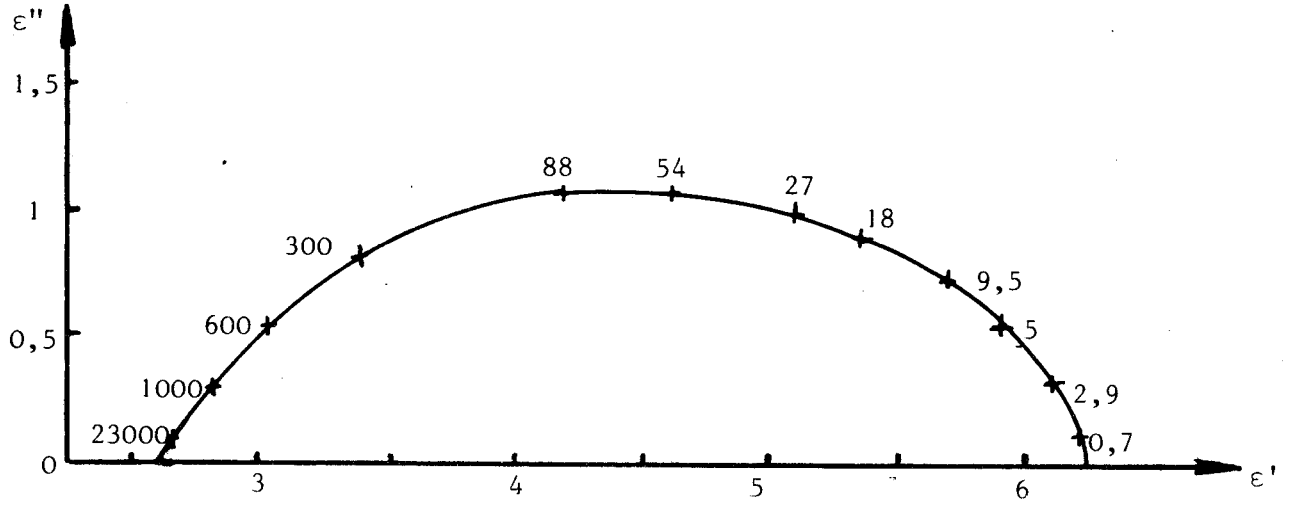
Les fréquences sont données en kHz

Figure II-18

BUS LILLE



a) P.C.B. T = 30°C



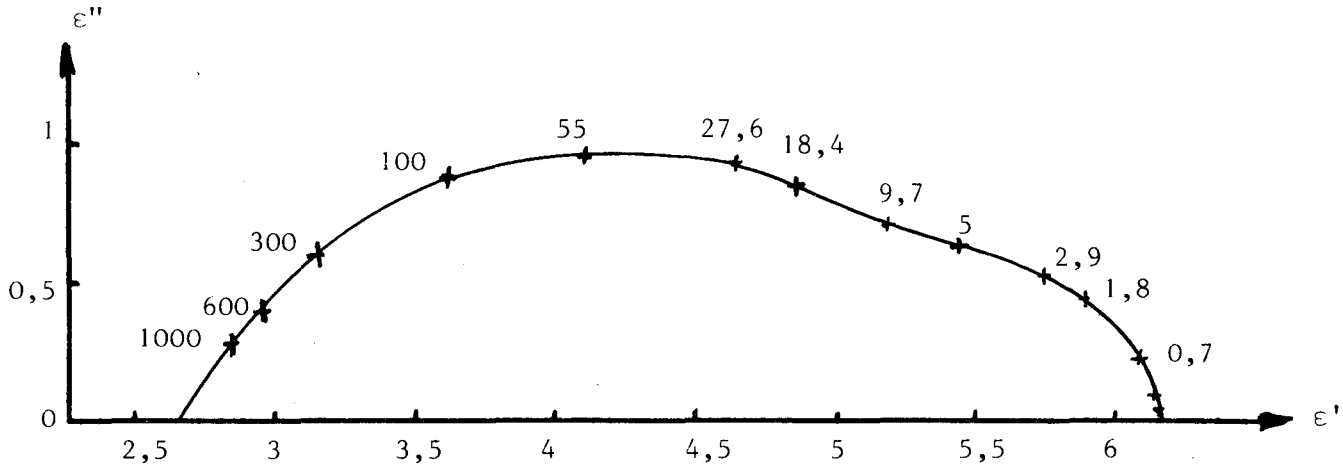
b) H.C.B. T = 32,5°C

DIAGRAMMES DE COLE ET COLE EN PHASE NEMATIQUE POUR $\vec{E} \perp \vec{n}$

Les fréquences sont données en MHz

Figure II-14

BUS LILLE

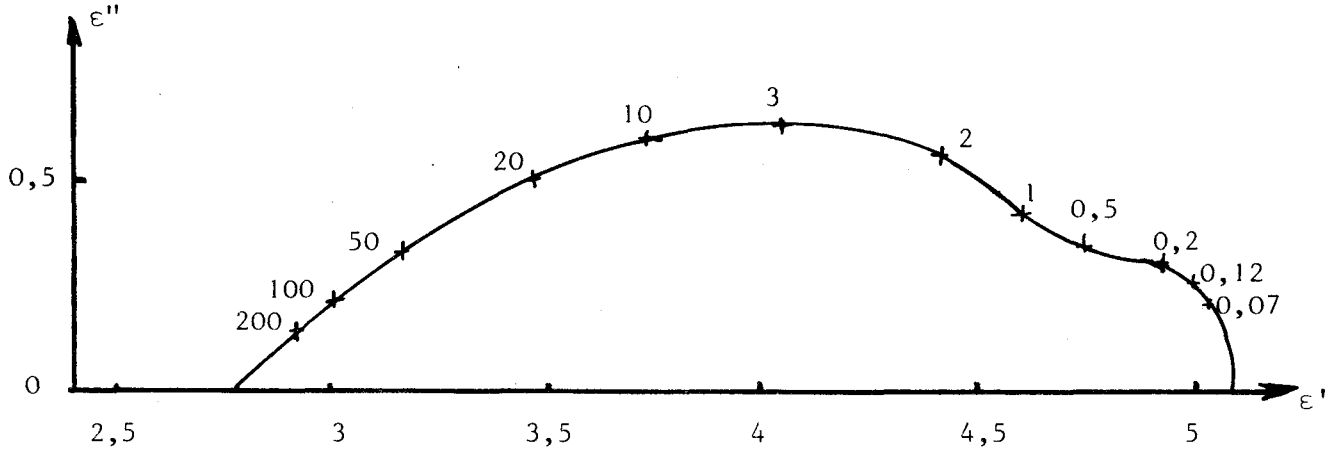


DIAGRAMMES DE COLE ET COLE DU E_3 EN PHASE NEMATIQUE

POUR $\vec{E} \perp \vec{n}$ à T = 22°C

Les fréquences sont données en MHz

Figure II-15



DIAGRAMMES DE COLE ET COLE DU E_3 EN PHASE NEMATIQUE GELEE

POUR E ⊥ n à T = -50°C

Les fréquences sont données en kHz

BUS LILLE

Figure II-19

c) Anisotropie fonction de la fréquence

A partir des spectres diélectriques obtenus dans les deux directions, nous pouvons tracer les variations de l'anisotropie $\Delta\varepsilon' = \varepsilon'_{//} - \varepsilon'_{\perp}$ en fonction de la fréquence. Les courbes obtenues respectivement pour le P.C.B. , le H.C.B. et le E_3 sont données figure II-16 a, b, c.

On peut noter que l'anisotropie est négative sur près de deux décades. La fréquence où l'anisotropie devient négative se situe vers 10 MHz pour le P.C.B. et le H.C.B. et est égale à 3 MHz pour le E_3.

Ce phénomène est intéressant pour d'éventuelles applications et il semble caractéristique des biphényls[13].

3 - 2 - 2 - Phase isotrope

Sur la figure II-17 nous donnons les diagrammes de Cole et Cole obtenus en phase isotrope pour les deux produits purs,le P.C.B. et le H.C.B.

Pour le P.C.B., le domaine d'absorption est légèrement distribué. La fréquence critique est de 30 MHz, l'amplitude de 3,2 à la température T = 40°C.

Pour le H.C.B., le domaine d'absorption de type Debye en moyenne fréquence ($F_c \sim 50$ MHz , amplitude ~ 3 à T = 54°C) présente une légère distribution à partir de 300 MHz.

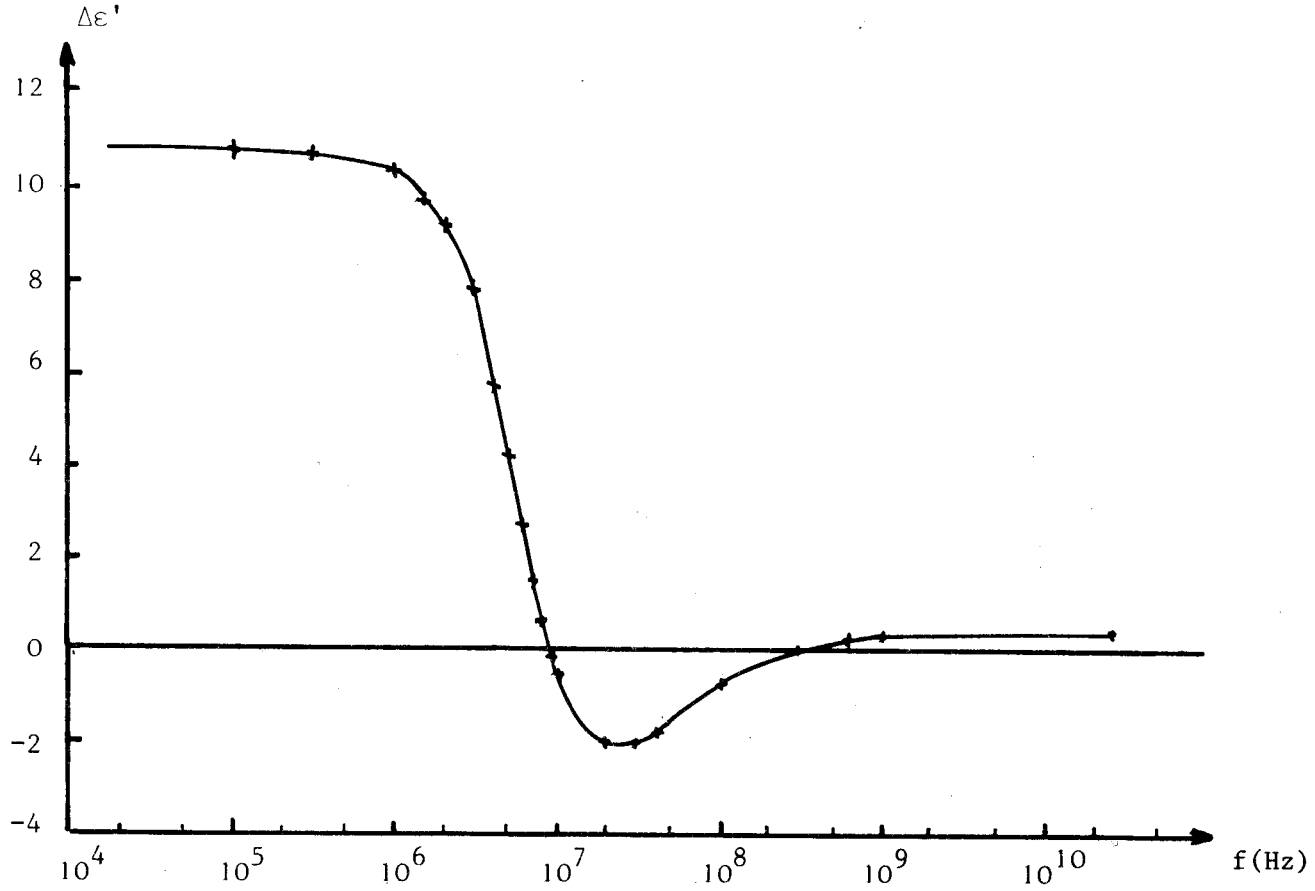
3 - 2 - 3 - Phase nématique gelée

Nous avons mesuré l'anisotropie de la permittivité du mélange E_3 à la température de l'azote liquide à la fréquence de 10 MHz. Les valeurs des constantes diélectriques sont à cette température de l'ordre de grandeur de celles déterminées aux fréquences infinies $\varepsilon'_{//} = 2,9$ et $\varepsilon'_{\perp} = 2,5$. L'anisotropie de la permittivité est donc à cette température de 0,4 et montre que le produit est en phase nématique gelée.

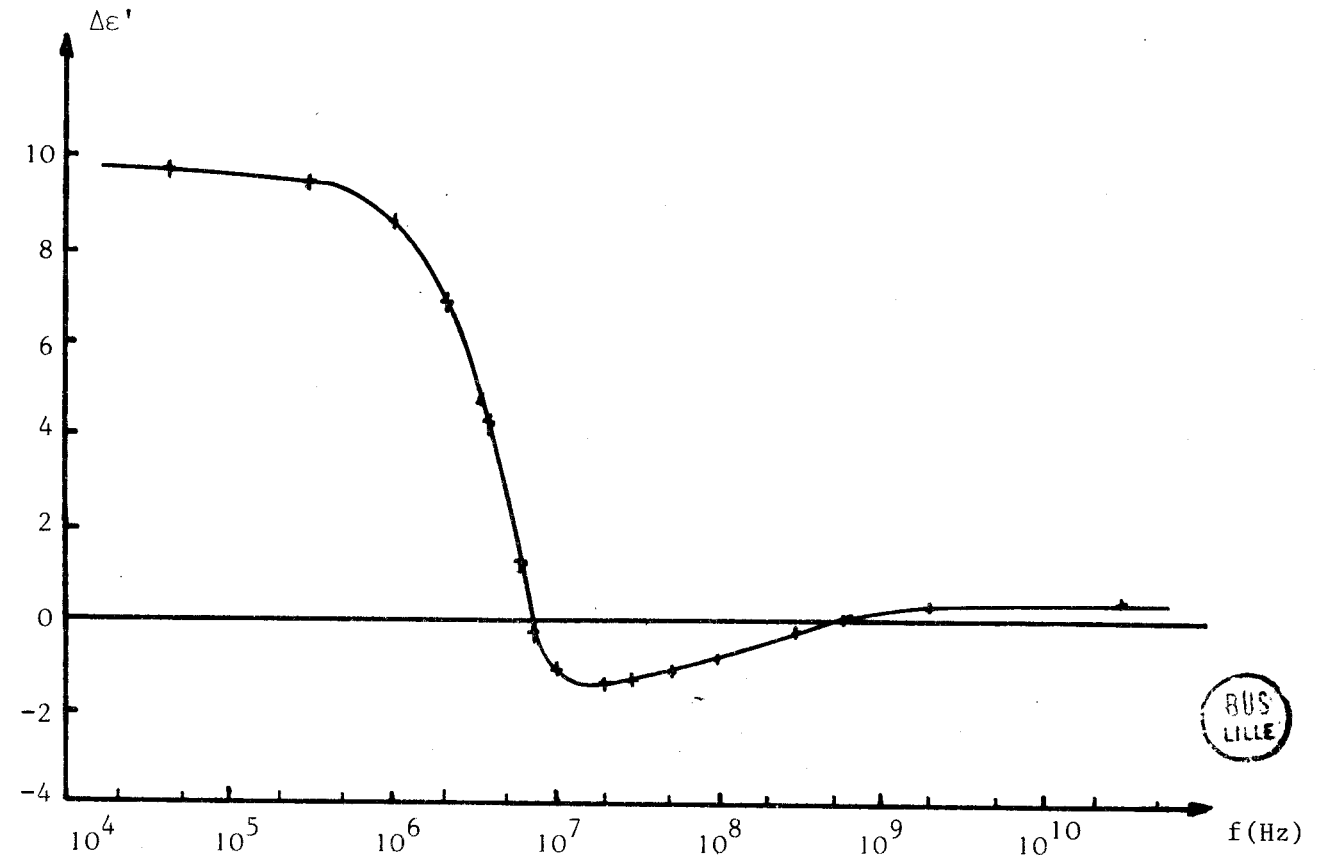
En phase nématique gelée, nous avons relevé les spectres diélectriques dans les deux directions de mesure.

Pour la direction du champ électrique de mesure parallèle à l'axe optique, le diagramme de Cole et Cole (figure II-18) a une allure semblable à celui relevé en phase nématique. La fréquence d'absorption est égale à 7 kHz, l'amplitude 7,4 à une température de - 25°C.

Pour la direction perpendiculaire, on note une très importante distribution (figure II-19) (f apparent = 5 kHz à T = - 50°C) analogue à celle observée pour T = 22°C en phase nématique.



a) P.C.B. T = 30 °C

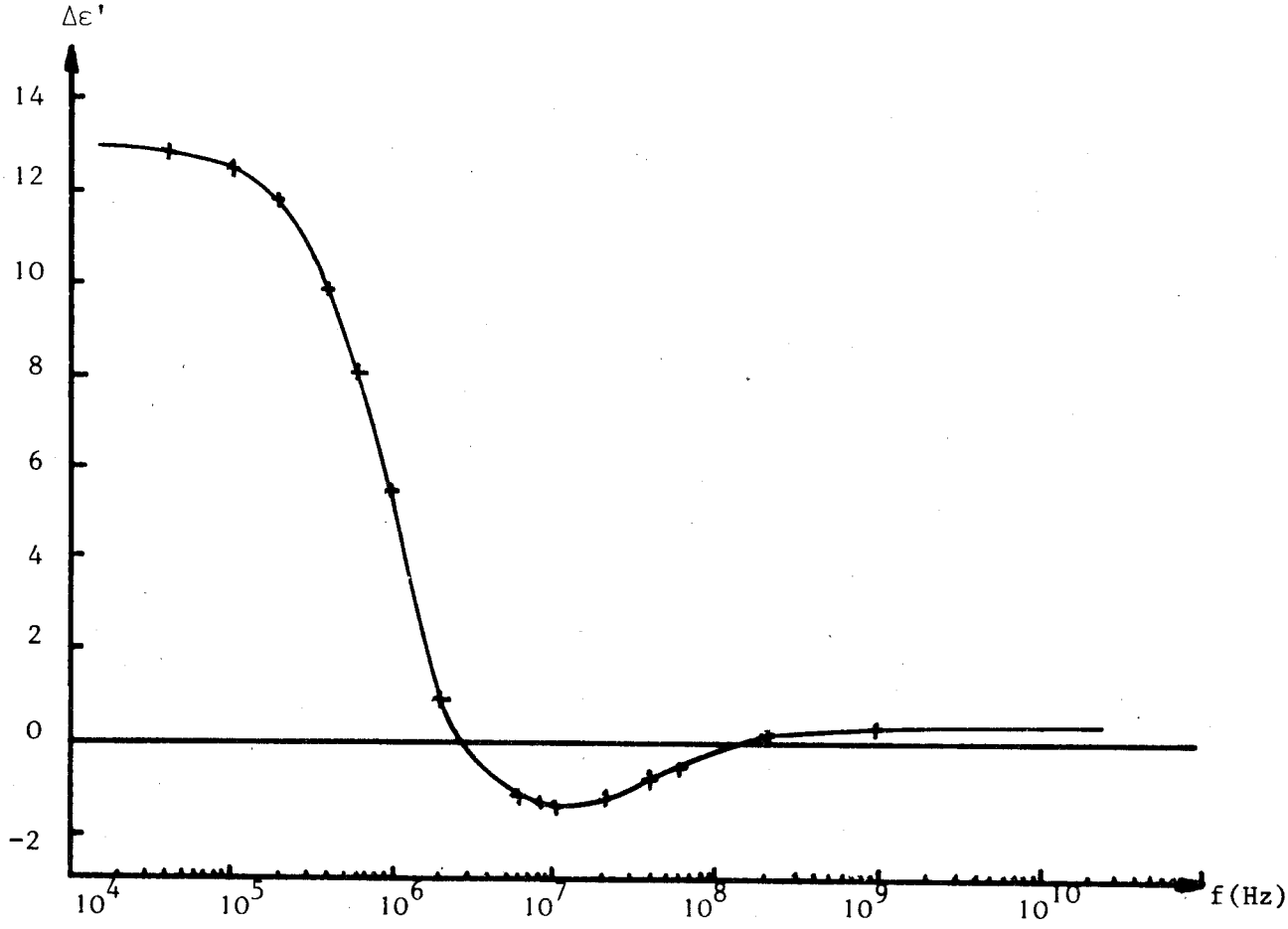


BUS LILLE

b) H.C.B. T = 32,5°C

ANISOTROPIE FONCTION DE LA FREQUENCE

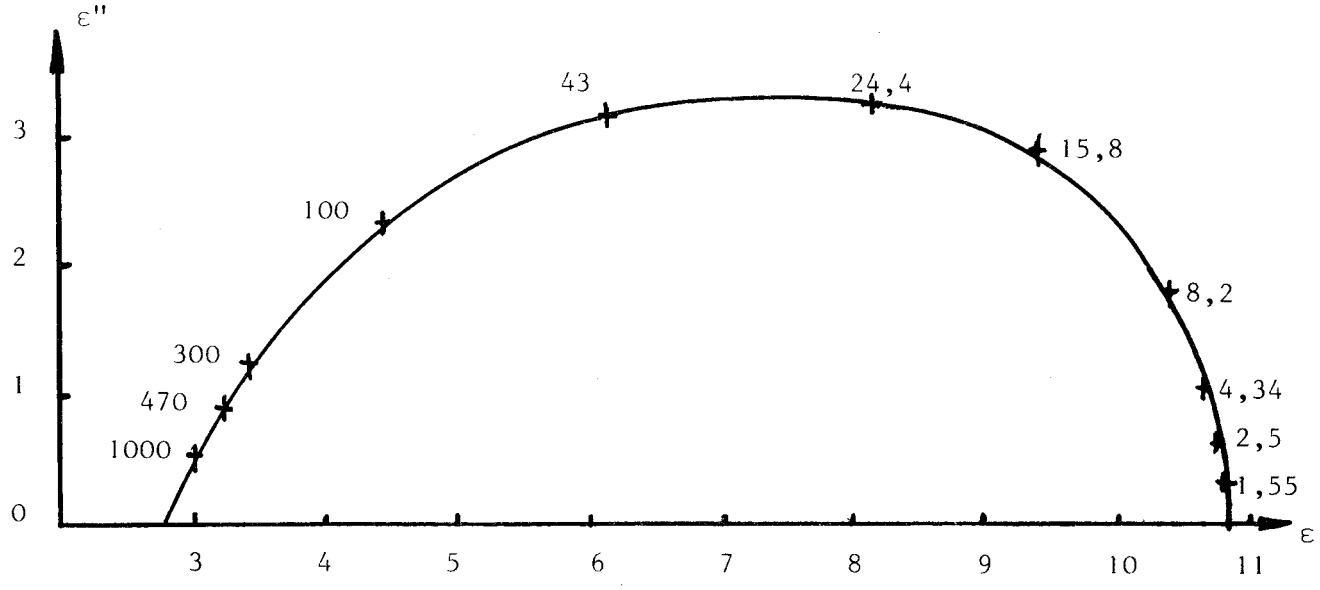
Figure II-16



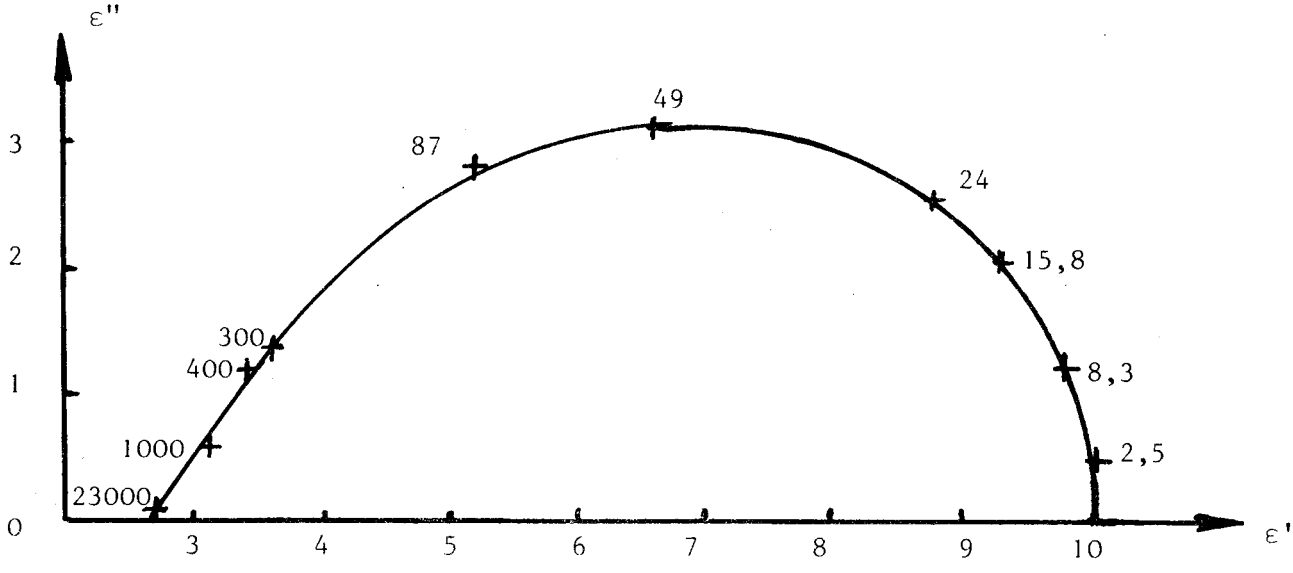
ANISOTROPIE FONCTION DE LA FREQUENCE DU E_3

Figure II-16 (c)

BUS LILLE



a) P.C.B. T = 40°C



b) H.C.B. T = 54°C

DIAGRAMMES DE COLE ET COLE EN PHASE ISOTROPE

Les fréquences sont données en MHz

BUS LILLE

Figure II-17

3 - 3 - CARACTERISTIQUES DES RESULTATS OBTENUS EN REGIME DYNAMIQUE

Dans le tableau II-3 nous avons rassemblé l'ensemble des résultats obtenus en régime dynamique pour les trois produits étudiés.

Dans le cas où les domaines d'absorption étaient pratiquement de type Debye, nous avons déterminé l'énergie d'activation. Dans les autres cas, en particulier dans la direction $\vec{E} \perp \vec{n}$, nous donnons seulement la fréquence critique apparente du domaine distribué (maximum de ε'').

Résultats obtenus avec les produits purs (P.C.B., H.C.B.)

P.C.B.

Phase		T (°C)	f_c (MHz)	δ	W (eV)
Nématique	$\vec{E} // \vec{n}$	30	5,5	7,2	0,59
	$\vec{E} \perp \vec{n}$	30	60	1,45	
Isotrope		40	30	3,2	

H.C.B.

Phase		T (°C)	f_c (MHz)	δ	W (eV)
Nématique	$\vec{E} // \vec{n}$	32,5	4,5	6,2	0,54
	$\vec{E} \perp \vec{n}$	32,5	65	1.07	
Isotrope		51,5	50	3	0.42

On peut noter que les caractéristiques des domaines de relaxation sont très semblables pour les deux produits purs étudiés.

Résultats obtenus avec le E_3

direction	phase	T°	f_c
$\vec{E} // \vec{n}$	nématique	+ 22°C	1 MHz
	nématique gelée	- 25°C	7 kHz
$\vec{E} \perp \vec{n}$	nématique	22°C	50 MHz
	nématique gelée	- 50°C	5 kHz

Tableau II-3

Une étude en température en phase nématique gelée montre que l'énergie d'activation pour $\vec{E} // \vec{n}$ est de l'ordre de 0,8 eV. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles obtenues en phase nématique avec les composés purs.

BUS LILLE

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 2

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

1) GRAY G.W, HARRISON K.J., NASH J.A., Elect. letters 9, 6 (1973) 130

2) GRAY G.W., J. of the Chemical society Perkin Transaction II (1976)

3) GRAY G.W., MOSLEY A., J. of the Chemical society Perkin Transaction II (1976) 97
Mol. Cryst. liq. Cryst. 37 (1976) 213

4) MINKIN V.I., OSIPOV D.A. et ZNDANOV Y.A., Dipole moments in organic chemistry (Plenum press, New-York)

5) KESSLER J.O., RAYNES E.P. , Phys. lett. 50 A (1974) 335

6) LIEBART R., Thèse Doctorat d'Etat Lille (1962)

7) PARNEIX J.P., Thèse Doctorat 3è Cycle Lille (1975)

8) LEBRUN A. , Contrat D.G.R.S.T. 62 FR 107

9) CUMMINS P.G. , DUNMUR D.A. et LAIDLER D.A. , Mol. Cryst. Liq. Cryst. 30 (1975) 109

10) DAVIES M., MOUTRAN R., PRICE A.H., BEEVERS M.S. et WILLIAMS G., J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 72 (1976) 1447

11) HILL N.E. , VAUGHAN W.E., PRICE A.H., DAVIES M., Dielectric properties and molecular Behaviour Van Nostrand Reinhold Co.London (1969)

12) LANDAU L., LIFCHITZ E., Physique théorique tome VIII électrodynamique des milieux continus (Edition MIR, MOSCOU) 1969

13) DRUON C. et WACRENIER J.M., J. Phys. 38 (1977) 47

C H A P I T R E III

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

ANALYSE ET INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans ce chapitre, nous interprétons tout d'abord les résultats obtenus en régime statique sur le P.C.B. et le H.C.B. De l'évolution des permittivités en fonction de la température, nous tirons une première conclusion sur l'existence d'associations entre molécules. Celle-ci est alors précisée par l'analyse de l'étude du H.C.B. en dilution.

Nous analysons et interprétons ensuite les résultats obtenus en régime dynamique pour les différents composés étudiés. L'interprétation proposée pour les deux produits purs est en accord avec celle relative au régime quasi-statique. L'utilisation d'un mélange complique sensiblement l'interprétation des spectres diélectriques. C'est pourquoi, nous ne donnons pour le mélange E_3 qu'une interprétation qualitative tant en phase nématique qu'en phase nématique gelée.

1) INTERPRETATION DE LA POLARISATION STATIQUE

1 - 1 - ANALYSE DES RESULTATS OBTENUS AVEC LE P.C.B. ET LE H.C.B.

La plupart des nématiques ont une permittivité en phase isotrope qui varie proportionnellement à l'inverse de la température comme les liquides ordinaires. Par contre, nous avons observé (figure II-10) que la permittivité $\varepsilon'_{isotrope}$ du P.C.B. et du H.C.B. reste constante lorsque la température augmente. De même, la permittivité $\bar{\varepsilon}'$ (figure II-10) qui permet de s'affranchir de la variation du paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ en fonction de la température, augmente faiblement à température croissante. Ce comportement anormal peut s'interpréter par l'existence d'associations de molécules tant en phase isotrope qu'en phase nématique (nous verrons § 2.3. du chapitre 4 que l'évaluation du moment apparent des molécules confirme cette hypothèse). Rappelons que des variations similaires ont été observées sur un autre nématique[1] comportant un groupe cyano substitué à un hydrogène d'un noyau benzénique. Les auteurs interprètent cet effet comme caractéristique de composés qui s'associent avec leurs dipôles antiparallèles, cette association devenant plus importante à basse température.

1 - 2 - ANALYSE DES RESULTATS OBTENUS EN PHASE DILUEE

L'hypothèse de l'existence des interactions moléculaires peut être précisée à partir de l'interprétation des mesures du H.C.B. dilué dans le n octane. Ce solvant est inerte, très dissociant et possède une pression de vapeur élevée autorisant des mesures à T = 47°C. A cette température supérieure à la température de clarification du produit pur (T_{NI} = 42,5°C), le mélange ne peut devenir nématique, quelle que soit la concentration. Dans ces conditions, l'étude effectuée à T = 47°C donne des informations sur les interactions à courtes distances en phase isotrope. Sur la courbe donnant le moment dipolaire en fonction

de la concentration (figure II-11) nous remarquons que la valeur du moment dipolaire décroit à partir de la valeur μ = 5,1 D dès les plus faibles concentrations. Elle tend ensuite rapidement vers la valeur du moment dipolaire du produit pur μ = 3,4 D. Ces résultats montrent l'existence d'associations dès la présence de quelques molécules de H.C.B. dans le solvant. Si l'on définit un facteur de corrélation[2] $g = (\mu^2$ produit pur $/\mu^2$ produit dilué) sa valeur est toujours inférieure à 1 quelles que soient les concentrations. Les interactions sont donc de type antiparallèle.

Ainsi, puisqu'il existe des interactions à courtes distances en phase isotrope, il est très probable qu'il y ait des interactions du même type en phase nématique. Ceci expliquerait la variation anormale de la permittivité statique $\bar{\varepsilon}'$ en fonction de la température.

Signalons que Davies et coll[3] concluent également à l'existence d'associations de molécules de type antiparallèle pour expliquer leurs résultats en régime quasi-statique, obtenus avec le H.C.B., à l'aide du modèle de Bordewijk[4].

2 - ANALYSE ET INTERPRETATION DE LA POLARISATION DYNAMIQUE

2 - 1 - RESULTATS RELATIFS AU P.C.B. ET AU H.C.B.

Pour interpréter la polarisation dynamique du P.C.B. et du H.C.B., nous utiliserons le modèle théorique de Nordio-Rigatti et Segré[6] présenté dans le chapitre I*.

Envisageons successivement les deux directions principales de mesure.

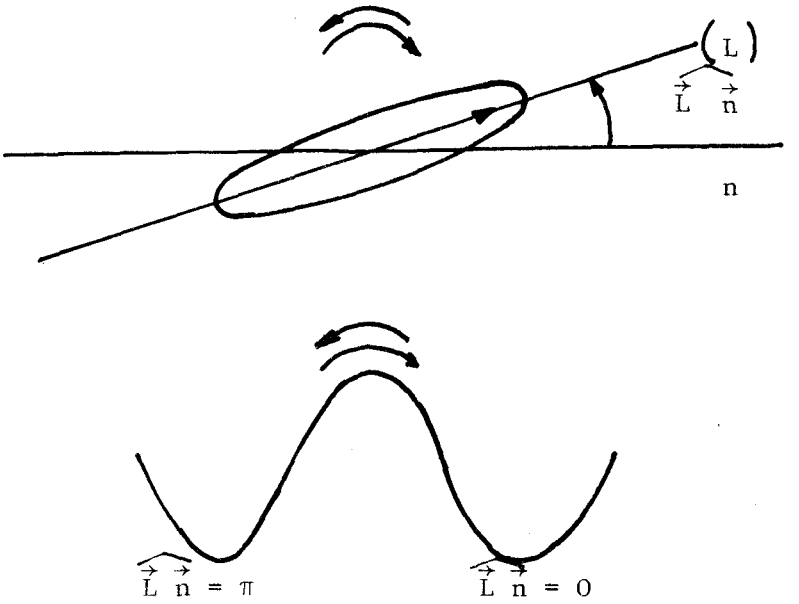
2 - 1 - 1 - Direction $\vec{E} // \vec{n}$

Dans cette direction, on observe un seul domaine de relaxation de type Debye. L'amplitude est importante, la fréquence critique est basse.

Maier et Meier[7] ont montré que cette absorption était liée au passage des dipôles d'une position d'équilibre à l'autre ($\widehat{\vec{L}\,\vec{n}} = 0$ ou π) (figure III-1) au-dessus de la barrière due au potentiel nématique. C'est un mécanisme simple de type Debye, lent, par conséquent de fréquence critique basse.

---

* On trouvera également en annexe un développement mathématique détaillé de ce modèle.



(a)

(b)

a) Réorientation de la molécule autour d'un de ses axes transversaux

b) Passage du dipôle d'une position d'équilibre à l'autre ($\vec{L}\,\vec{n} = 0$ ou π) au-dessus de la barrière de potentiel.

Figure III-1

La théorie de Nordio relie le temps de relaxation τ_{oo}^{1} des dipôles dans les positions d'équilibre au paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$

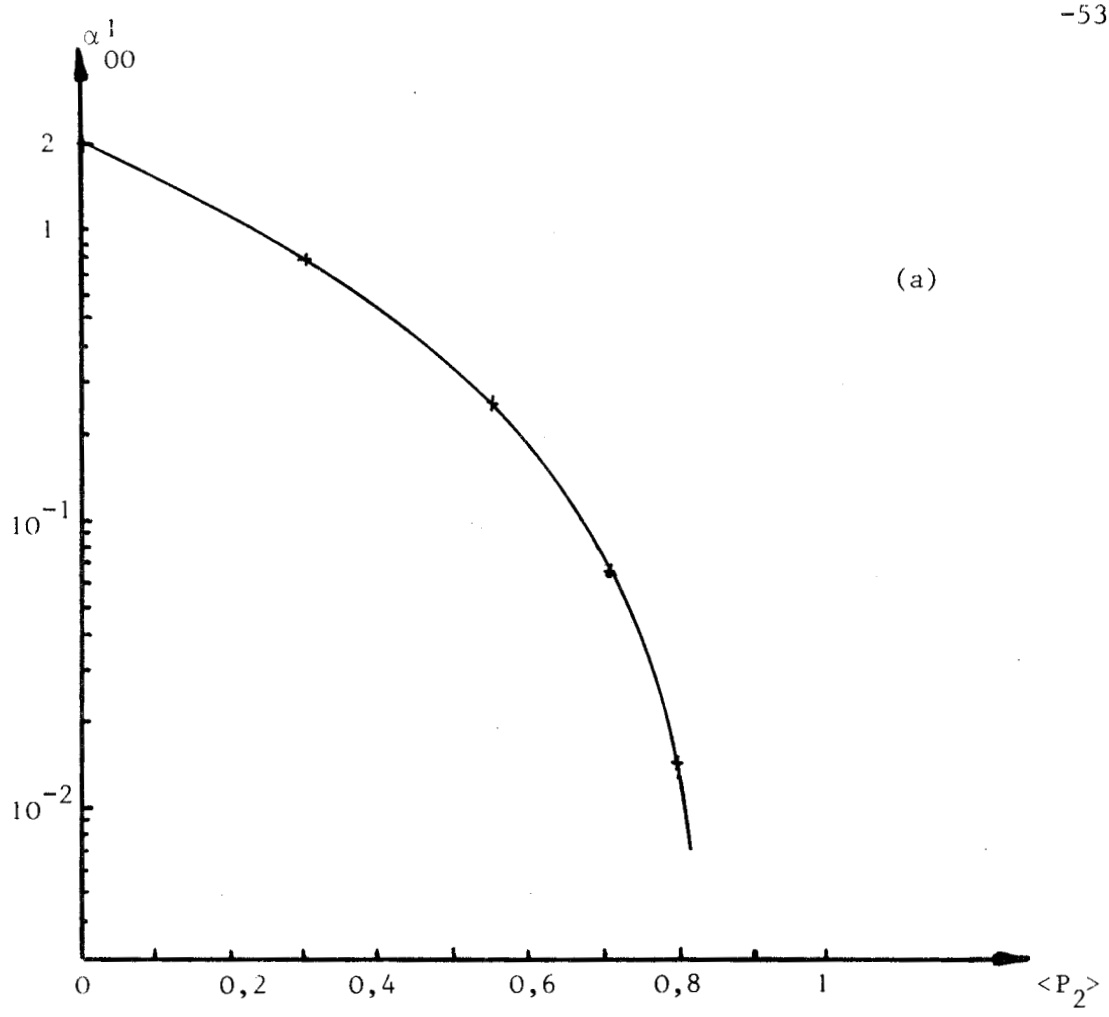
$$\tau_{oo}^{1} = \frac{1}{D_{\perp}\, \alpha_{oo}^{1}\, (\langle P_2 \rangle)} \qquad (1)$$

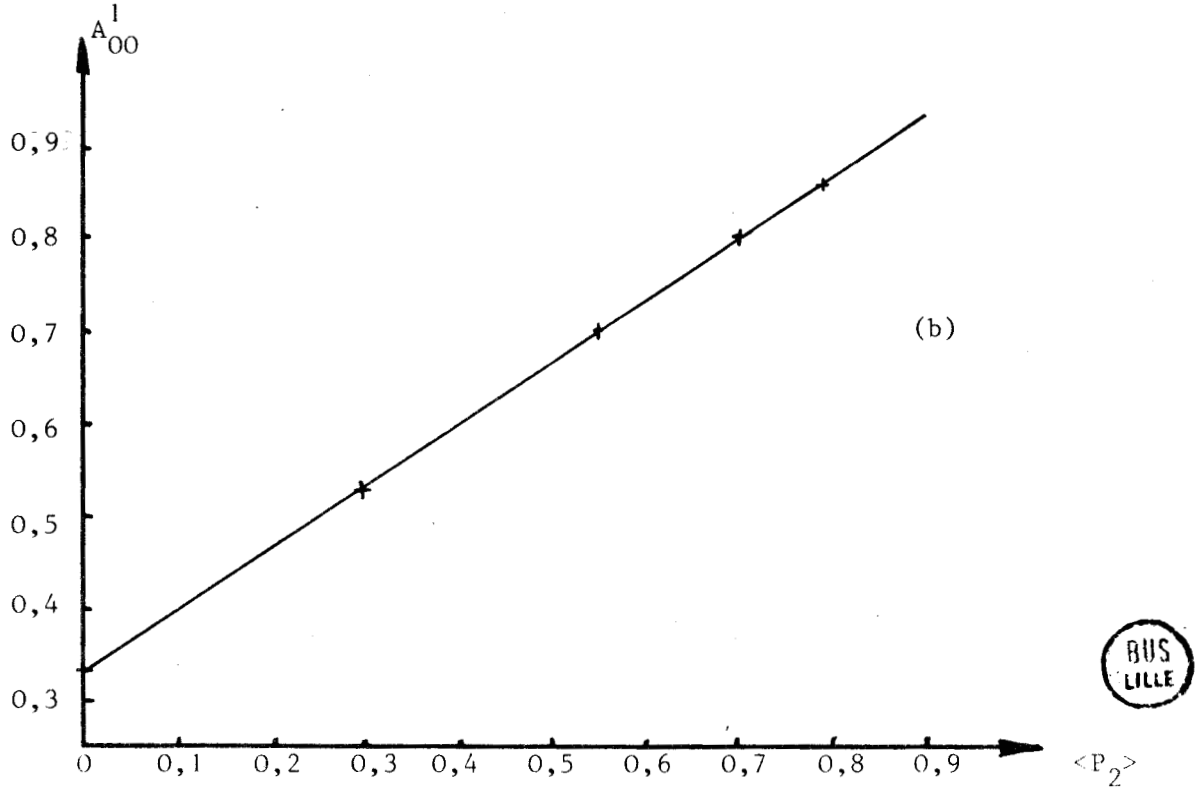
Dans cette relation figure le coefficient de diffusion rotationnel $D_{\perp}$ et le terme α_{oo}^{1} dont la valeur dépend directement du paramètre d'ordre (figure III-2)Le terme α_{oo}^{1} est donc proportionnel à la fréquence de relaxation du phénomène de réorientation des dipôles.

L'amplitude du domaine d'absorption est décrite théoriquement par le terme A_{oo}^{1} (figure III-2)

Avec la valeur de $\langle P_2 \rangle$ déduitede la courbe universelle de Maier et Saupe, nous pouvons évaluer les termes α_{oo}^{1} et A_{oo}^{1} . Les valeurs de ces deux paramètres théoriques sont consignéesdans la première colonne des tableaux III-1 et 2.

Le coefficient de diffusion $D_{\perp}$ n'est pas mesuré expérimentalement. C'est pourquoi, nous envisagerons globalement les deux directions pour une comparaison paramètres expérimentaux et théoriques.





BUS LILLE

PARAMETRES DE RELAXATION DU PREMIER DOMAINE THEORIQUE POUR $\vec{E} // \vec{n}$

Figure III-2

Résultats relatifs au P.C.B. (T=30°C)

Caractéristiques des différents domaines élémentaires				
	Direction parallèle	Direction perpendiculaire		
	1 seul domaine basse fréquence	Domaine basse fréquence:A	Domaine moyenne fréquence:B	Domaine haute fréquence:C
paramètres expérimentaux	$f_{c_{//}} = 5.5$ MHz $\delta_{//} = 8$	$f_{c_{\perp}}^{A} = 18$ MHz $\delta_{\perp}^{A} = 0.7$	$f_{c_{\perp}}^{B} = 95$ MHz $\delta_{\perp}^{B} = 1.4$	$f_{c_{\perp}}^{C} = 780$ MHz $\delta_{\perp}^{C} = 0.4$
paramètres théoriques	$\alpha_{00}^{1} = 0.3$ $A_{00}^{1} = 0.675$		$\alpha_{10}^{1} = 4.7$ $A_{10}^{1} = 0.145$	$\alpha_{10}^{3} = 12.4$ $A_{10}^{3} = 1.15\ 10^{-2}$
Comparaison des différents domaines élémentaires				
	entre le domaine // et le domaine A	entre le domaine // et le domaine B	entre le domaine // et le domaine C	entre le domaine B et le domaine C
paramètres expérimentaux	$\frac{f_{c_{\perp}}^{A}}{f_{c_{//}}} = 3.3$ $\frac{\delta_{\perp}^{A}}{\delta_{//}} = 0.09$	$\frac{f_{c_{\perp}}^{B}}{f_{c_{//}}} = 17.2$ $\frac{\delta_{\perp}^{B}}{\delta_{//}} = 0.18$	$\frac{f_{c_{\perp}}^{C}}{f_{c_{//}}} = 141$ $\frac{\delta_{\perp}^{C}}{\delta_{//}} = 0.05$	$\frac{f_{c_{\perp}}^{B}}{f_{c_{\perp}}^{C}} = 8.21$ $\frac{\delta_{\perp}^{B}}{\delta_{\perp}^{C}} = 0.29$
paramètres théoriques		$\frac{\alpha_{10}^{1}}{\alpha_{00}^{1}} = 16$ $\frac{A_{10}^{1}}{A_{00}^{1}} = 0.21$	$\frac{\alpha_{10}^{3}}{\alpha_{00}^{1}} = 41.3$ $\frac{A_{10}^{3}}{A_{00}^{1}} = 0.017$	$\frac{\alpha_{10}^{3}}{\alpha_{10}^{1}} = 2.64$ $\frac{A_{10}^{3}}{A_{10}^{1}} = 0.080$

Tableau III-1

Résultats relatifs au H.C.B. (T=32,5°C)

Caractéristiques des différents domaines élémentaires				
	Direction parallèle	Direction perpendiculaire		
	1 seul domaine basse fréquence	Domaine basse fréquence:A	Domaine moyenne fréquence:B	Domaine haute fréquence:C
paramètres expéri-mentaux	$f_{c_{//}} = 4,5$ MHz $\delta_{//} = 7$	$f^{A}_{c_{\perp}} = 14$ MHz $\delta^{A}_{\perp} = 0.7$	$f^{B}_{c_{\perp}} = 120$ MHz $\delta^{B}_{\perp} = 1$	$f^{C}_{c_{\perp}} = 780$ MHz $\delta^{C}_{\perp} = 0.4$
paramètres théoriques	$\alpha^{1}_{00} = 0.24$ $A^{1}_{00} = 0.7$		$\alpha^{1}_{10} = 5.2$ $A^{1}_{10} = 0.13$	$\alpha^{3}_{10} = 12.7$ $A^{3}_{10} = 1.3\ 10^{-2}$

Comparaison des différents domaines élémentaires				
	entre le domaine // et le domaine A	entre le domaine // et le domaine B	entre le domaine // et le domaine C	entre le domaine B et le domaine C
paramètres expéri-mentaux	$\frac{f^{A}_{c_{\perp}}}{f_{c_{//}}} = 3.1$ $\quad \frac{\delta^{A}_{\perp}}{\delta_{//}} = 0.10$	$\frac{f^{B}_{c_{\perp}}}{f_{c_{//}}} = 26.7$ $\quad \frac{\delta^{B}_{\perp}}{\delta_{//}} = 0.14$	$\frac{f^{C}_{c_{\perp}}}{f_{c_{//}}} = 173$ $\quad \frac{\delta^{C}_{\perp}}{\delta_{//}} = 0.06$	$\frac{f^{B}_{c_{\perp}}}{f^{C}_{c_{\perp}}} = 6,5$ $\quad \frac{\delta^{C}_{\perp}}{\delta^{B}_{\perp}} = 0.4$
paramètres théoriques		$\frac{\alpha^{1}_{10}}{\alpha^{1}_{00}} = 22$ $\quad \frac{A^{1}_{10}}{A^{1}_{00}} = 0.19$	$\frac{\alpha^{3}_{10}}{\alpha^{1}_{00}} = 53$ $\quad \frac{A^{3}_{10}}{A^{1}_{00}} = 0,019$	$\frac{\alpha^{3}_{10}}{\alpha^{1}_{10}} = 2.4$ $\quad \frac{A^{3}_{10}}{A^{1}_{10}} = 0.10$

Tableau III-2

2 - 1 - 2 - Direction $\vec{E} \perp \vec{n}$

Dans cette direction, le domaine d'absorption observé pour le P.C.B. et le H.C.B. est fortement distribué. C'est pourquoi, nous avons essayé d'analyser l'origine de cette distribution à l'aide d'une méthode numérique mise au point au Laboratoire.

Celle-ci est basée sur l'hypothèse suivante. Si un domaine distribué résulte de la superposition d'un petit nombre de mécanismes simples, il est décomposable en domaines élémentaires de type Debye. Chaque domaine élémentaire est caractérisé par deux paramètres : son amplitude δ_i et son temps de relaxation τ_i .

Il est possible d'obtenir ces paramètres en reprenant une procédure proposée par Wacrenier[8] (Cf. annexe 4) , et en utilisant la méthode de décomposition d'un domaine distribué en domaines élémentaires développée par Ravalitera[9].

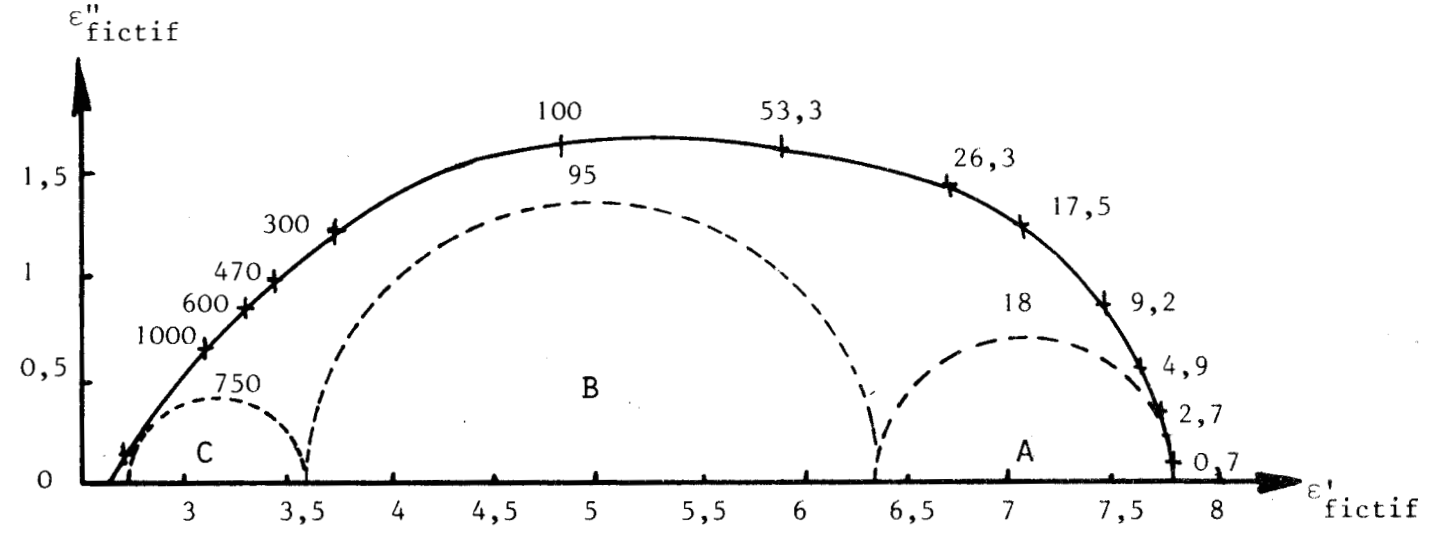
Le résultat de la décomposition du domaine très distribué du P.C.B. et du H.C.B. est représenté en pointillé sur la figure III-3. On note, que l'absorption observée peut être décrite comme la superposition de trois domaines élémentaires non distribués notés A, B, C.

Dans les tableaux III-1 et III-2 nous donnons les fréquences critiques ainsi que les amplitudes des domaines A, B et C respectivement pour les deux nématiques étudiés. Il faut noter cependant que les valeurs des grandeurs portées dans ces tableaux sont entachées d'une erreur importante. En effet, la précision sur les paramètres des domaines élémentaires dépend essentiellement de la précision des mesures expérimentales. Dans la bande de fréquences du domaine étudié (principalement en haute fréquence), les mesures diélectriques sont difficiles et par conséquent relativement peu précises. Cependant, cette décomposition nous permet de mettre en évidence l'existence de différents mécanismes élémentaires que nous allons préciser.

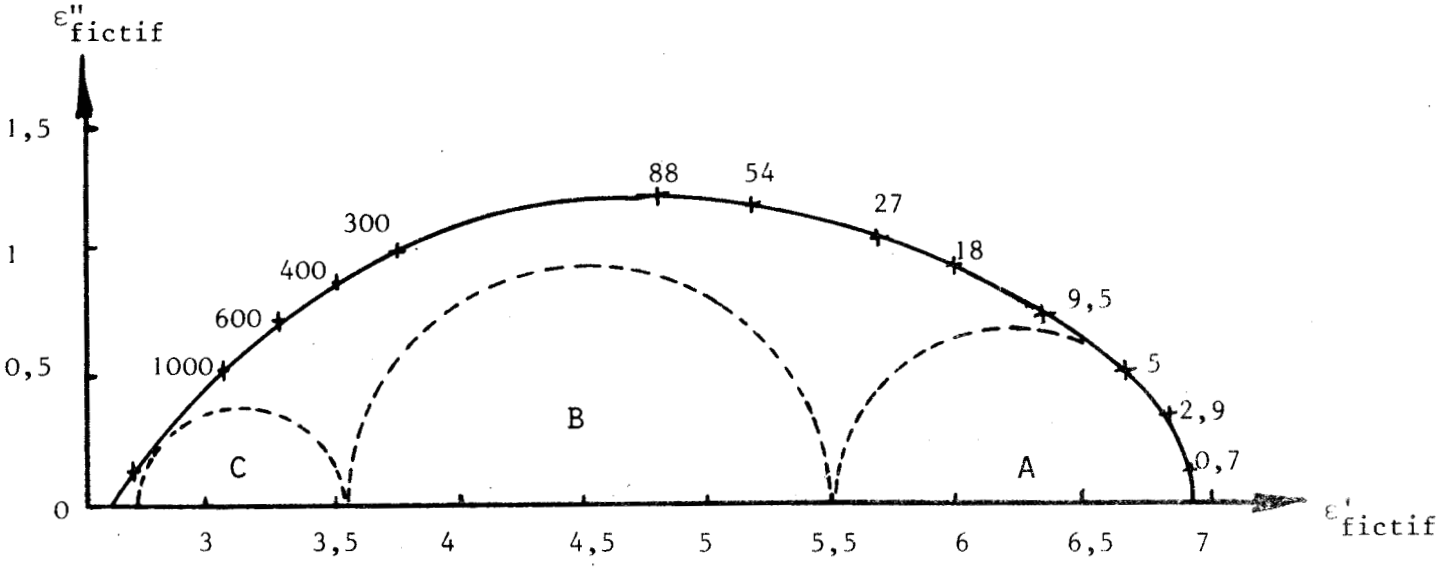
Nordio, Rigatti, Segré ont montré théoriquement que l'absorption observée pour $\vec{E} \perp \vec{n}$ est la superposition de plusieurs domaines élémentaires de type Debye. Ces domaines sont, dans le cas de molécules ayant un moment colinéaire au directeur $\vec{n}$, liés à des mouvements de librations moléculaires. Ces mécanismes sont responsables de domaines de relaxation de fréquences critiques élevées.

Les temps de relaxation τ_{10}^{k} des domaines non distribués sont reliés au paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$. Ils sont donnés par la relation :

$$\tau_{10}^{k} = \frac{1}{D_{\perp}\, \alpha_{10}^{k}(\langle P_2 \rangle)} \qquad \text{avec } k = 1,3,5 \qquad (2)$$



a) P. C. B. T = 30°C



b) H. C. B. t = 32,5°C

DECOMPOSITION DES DOMAINES EXPERIMENTAUX DU P.C.B. ET DU H.C.B. EN DOMAINES ELEMENTAIRES

(Les fréquences sont données en MHz)

BUS LILLE

Figure III-3

Dans cette relation figure le coefficient $D_\perp$ introduit précédemment et le terme α_{10}^k dont la valeur dépend du paramètre d'ordre. Le terme α_{10}^k est donc directement proportionnel à la fréquence de librations.

Les amplitudes des différents domaines de librations sont caractérisées par les coefficients A_{10}^k avec $k = 1,3,5$

Avec la valeur de $\langle P_2 \rangle$ déterminée précédemment les caractéristiques théoriques des deux premiers domaines peuvent être calculées figures III-4 et 5, les amplitudes des domaines suivants étant négligeables à mieux de 1 %. Pour les deux nématiques étudiés les coefficients α_{10}^1 et α_{10}^3 ainsi que A_{10}^1 et A_{10}^3 sont reportés respectivement dans les tableaux III-1 et III-2.

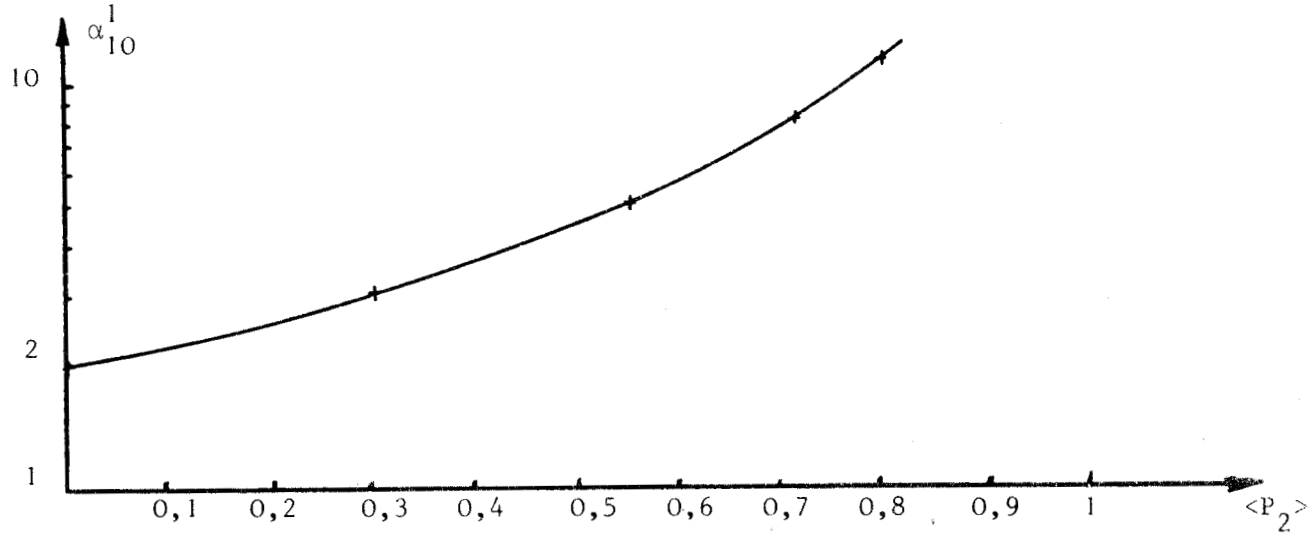
Afin d'éliminer le paramètre phénoménologique $D_\perp$ qui apparaît dans les relations (1) et (2), nous avons calculé les rapports des coefficients α_{00}^1 et α_{10}^k d'une part et A_{00}^1 et A_{10}^k d'autre part. Les valeurs de ces rapports sont comparées respectivement aux rapports des fréquences critiques et des amplitudes expérimentales.

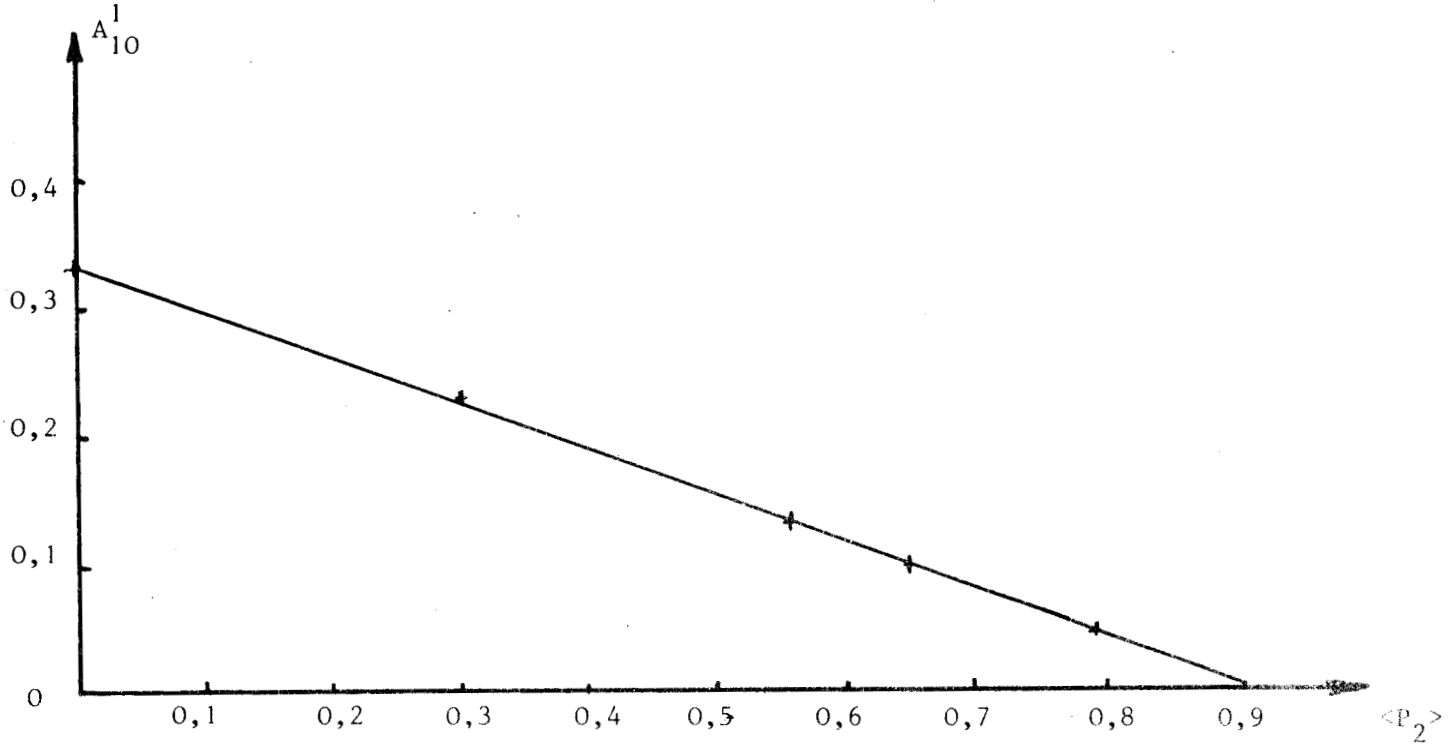
L'examen des résultats montre que l'on peut interpréter la partie haute fréquence (domaines B et C) comme liée à des mouvements de librations moléculaires. Cette interprétation sera précisée dans le paragraphe : discussion sur l'interprétation des domaines B et C.

Par contre le mécanisme de libration ne peut être à l'origine de l'absorption d'énergie en basse fréquence. Le domaine A n'est donc pas expliqué par la théorie de Nordio, Rigatti, Segré. Nous proposons dans le paragraphe suivant une interprétation de ce domaine.

Interprétation du domaine A

Remarquons que la fréquence de relaxation du domaine A est du même ordre de grandeur que la fréquence de relaxation du domaine obtenu dans la direction parallèle de mesure. On peut alors supposer qu'il résulte du même mécanisme : la réorientation du moment dipolaire dans les deux positions d'équilibre correspondant aux minimums du potentiel nématique. Ce mouvement de réorientation ne peut s'observer dans la direction $\vec{E} \perp \vec{n}$ que si l'axe moléculaire s'écarte du directeur $\vec{n}$ durant un temps de l'ordre de grandeur ou supérieur au temps de résidence d'une molécule dans une position d'équilibre. Cet écart ne peut être dû à un mouvement de librations, les temps caractéristiques de ces mouvements étant très inférieurs au temps de résidence. Par conséquent, il faut que l'axe de symétrie du potentiel auquel est soumis une molécule s'écarte du directeur durant un temps du même ordre ou grand vis-à-vis de τ_R.

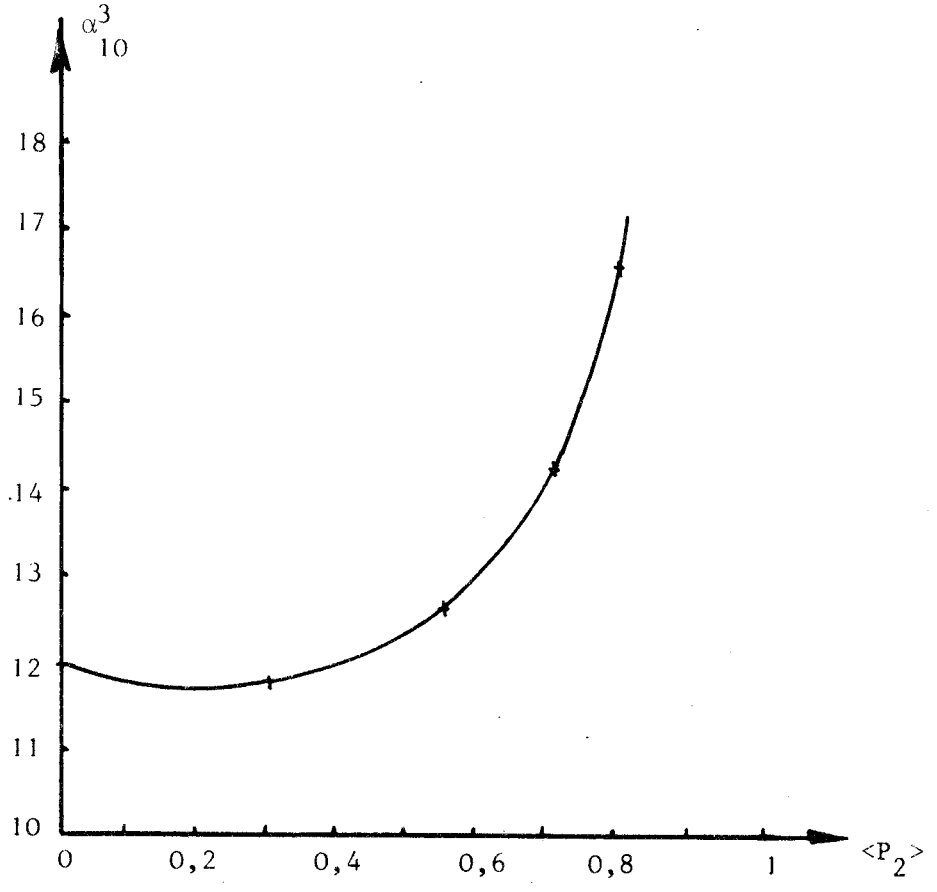


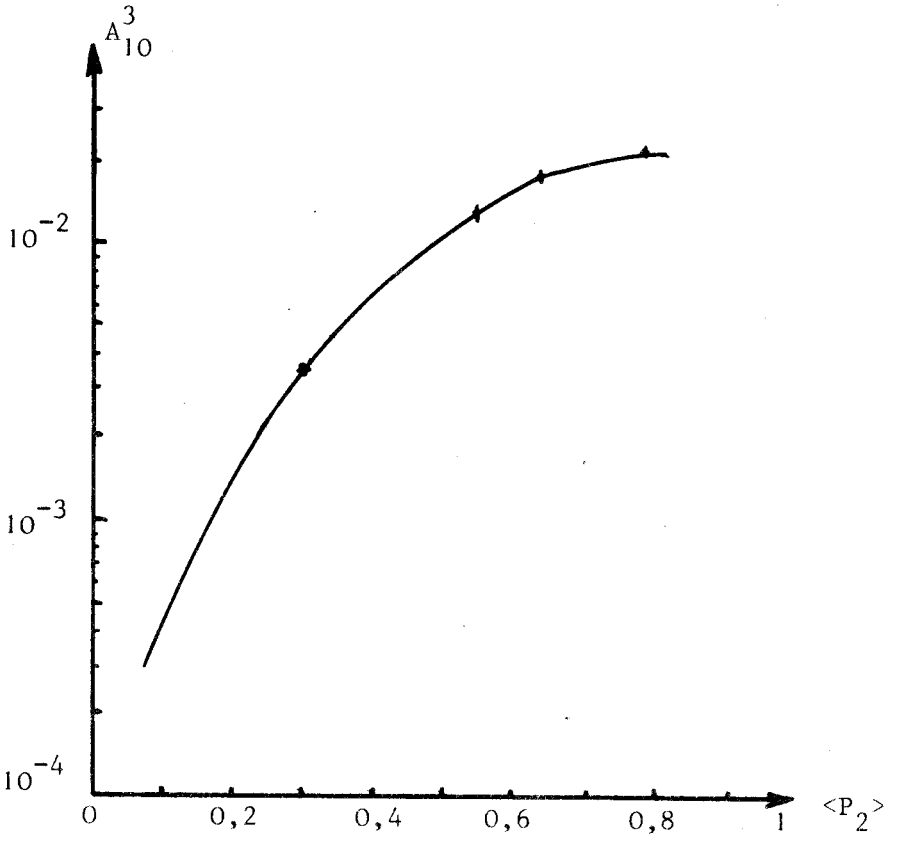


PARAMETRES DE RELAXATION DU PREMIER DOMAINE THEORIQUE POUR $\vec{E} \perp \vec{n}$

Figure III-4

BUS LILLE





BUS LILLE

PARAMETRES DE RELAXATION DU DEUXIEME DOMAINE THEORIQUE POUR $\vec{E} \perp \vec{B}$

Figure III-5

Plusieurs hypothèses sur l'origine de cet écart peuvent alors être envisagées.

Ceci peut être dû à un mauvais alignement de l'échantillon qui crée une déformation permanente de l'orientation des molécules. Un tel effet peut entraîner une absorption en basses fréquences dans la direction $\vec{E} \perp \vec{n}$ comme nous le verrons dans le paragraphe 1-1 du chapitre IV . Le domaine correspondant doit avoir, dans ce cas, une fréquence critique rigoureusement égale à celle du domaine observé dans la direction $\vec{E} // \vec{n}$. Or, les résultats expérimentaux (voir tableaux III-1 et 2) montrent que la fréquence critique du domaine A est trois fois plus grande que celle du domaine de relaxation relevé dans la direction parallèle de mesure. Il faut donc admettre que le défaut d'orientation des molécules n'est pas permanent.

Le caractère labile de la déformation sera respecté si l'on suppose l'existence de petits groupements de molécules associées tels que la direction moyenne des axes des molécules constituant ce groupement fait un angle avec l'axe optique $\vec{n}$. Ces groupements doivent avoir une durée de vie très courte de l'ordre de grandeur du temps de résidence. La formation de ces blocs s'explique par des interactions à courtes distances entre molécules, hypothèse déjà formulée dans le cas d'autres nématiques. Cette interprétation est en accord avec celle proposée dans le cas de l'étude statique des produits purs et en dilution Nous verrons également dans le paragraphe 1.2 du chapitre IV que l'hypothèse de groupements de molécules associées de durée de vie finie, n'entraîne aucune conséquence en contradiction avec l'ensemble des résultats expérimentaux.

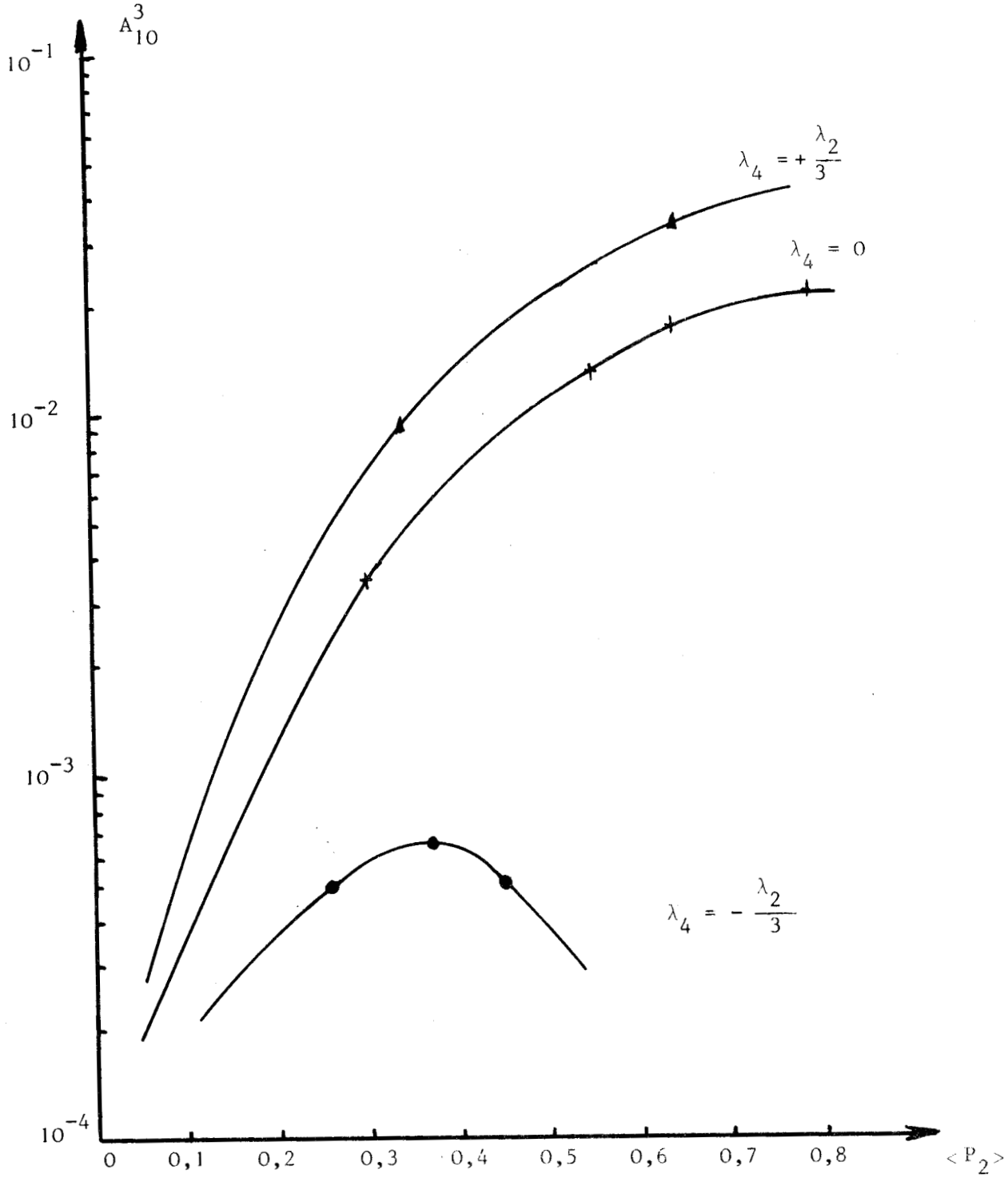
Discussion sur l'interprétation des domaines B et C

Alors que l'accord entre paramètres expérimentaux et théoriques semble satisfaisant pour le domaine B il n'en est pas de même pour le domaine C dont l'amplitude est très supérieure à celle calculée théoriquement.

Afin d'obtenir une meilleure concordance entre valeurs théoriques et expérimentales, nous avons étudié l'influence d'une déformation du puits de potentiel sur l'amplitude du domaine C (Introduction d'un terme en $\lambda_4 P_4$) .

L'amplitude du domaine C est décrit théoriquement par le coefficient A_{10}^{3} .

Sur la figure III-6 sont représentées les différentes modifications en amplitude que l'on peut observer lorsque les termes $\frac{\lambda_4}{\lambda_2}$ sont pris dans les rapports $-\frac{1}{3}$ et $+\frac{1}{3}$.



INFLUENCE DU TERME $\frac{\lambda_4}{\lambda_2}$ SUR LA VALEUR DU COEFFICIENT A^3_{10}

Figure III-6

BUS LILLE

Une augmentation de la valeur du coefficient A_{10}^{3} est observée dans le cas où $\frac{\lambda_4}{\lambda_2} = +\frac{1}{3}$. Cependant, cette augmentation est nettement insuffisante pour obtenir un accord satisfaisant entre les paramètres théoriques et expérimentaux.

Différentes interprétations faisant intervenir des mécanismes moléculaires rapides peuvent alors être proposées.

Les molécules étudiées présentent en effet (Cf. paragraphe 1 du chapitre II)une chaîne alkyl non rigide portant un moment dipolaire. Supposons que celle-ci soit animée d'un mouvement de rotation autour de l'axe longitudinal de la molécule. Ce mouvement intramoléculaire, très rapide, provoquerait la réorientation de la composante transversale du moment dipolaire porté par cette chaîne. On observerait de ce fait une absorption d'énergie à fréquences élevées.

Cette hypothèse doit être abandonnée car l'amplitude du domaine d'absorption qui résulterait de ce mécanisme serait nettement inférieure à celle du domaine C à cause de la valeur faible du moment dipolaire porté par le groupement alkyl.

Une interprétation basée sur un mécanisme analogue à celui décrit précédemment mais faisant intervenir le groupement cyano ne peut également être retenue. La liaison CN noyau benzénique est extrêmement rigide. La mobilité de ce groupement par rapport à l'axe défini par les deux cycles aromatiques n'est pas, dans ces conditions, envisageable.

Une troisième hypothèse, basée sur les mouvements rapides de librations à l'intérieur d'un puits de potentiel, peut cependant être proposée. Dans l'échelle des temps de librations, les domaines d'associations apparaissent comme des entités stables. La durée de vie des domaines d'associations est en effet supérieure aux temps caractéristiques de librations. On peut ainsi imaginer deux catégories de dipôles : les dipôles situés à la périphérie des domaines d'associations et ceux situés à l'intérieur de ces groupements. La libration de la première catégorie de dipôles n'est pas gênée, elle correspond au mécanisme de libration des théories classiques. Son amplitude est importante, sa fréquence élevée.

Par contre, la libration des molécules situées à l'intérieur des groupements d'associations est perturbée par les autres molécules ; son amplitude et son temps caractéristique sont alors plus faibles que l'amplitude et le temps de libration de la 1ère catégorie de dipôle.

Cette hypothèse, bien que décrivant de façon satisfaisante les phénomènes en hautes fréquences pour $\vec{E} \perp \vec{n}$ demanderait à être précisée. Une plus grande précision dans les mesures, permettant une décomposition numérique plus fine, devrait donner des résultats quantitatifs nouveaux tels que les énergies d'activation des différents domaines élémentaires.

2 - 2 - RESULTATS RELATIFS AU MELANGE E_3

2 - 2 - 1 - Phase nématique

Le diagramme de Cole et Cole du mélange E_3, relevé en phase nématique dans la direction parallèle a des caractéristiques analogues aux diagrammes du P.C.B. et du H.C.B. Il résulte, par conséquent, du même mécanisme que celui décrit pour les deux composés purs. Toutefois, remarquons deux différences essentielles :

- il est faiblement distribué
- la fréquence de relaxation est plus basse.

La première différence peut s'expliquer par le fait suivant : si chaque constituant a une fréquence critique du même ordre de grandeur (F_c = 5 MHz pour le P.C.B. à T = 30°C, F_c =5 MHz pour le O.O.C.B.[10] à T = 60°C) celles-ci ne sont pas rigoureusement égales à la température de 22° C ; il en résulte une très faible distribution du domaine de relaxation.

La seconde est plus difficile à expliquer et demanderait pour être précisée, une étude de chaque constituant. Remarquons cependant qu'elle peut être due à la différence des températures de comparaison, la fréquence critique du P.C.B. extrapoléeà la température de 22°C est en effet de 3 MHz.

Dans la direction perpendiculaire de mesure on ne peut que constater des caractéristiques d'absorption voisines de celles déterminées à partir des spectres des composés purs. Dans le cas où le domaine d'absorption observé résulterait de mécanismes simples, chaque domaine élémentaire lié aux différents mouvements moléculaires serait distribué à cause de la multiplicité des constituants.

2 - 2 - 2 - Phase nématique gelée

Ce que l'on constate expérimentalement pour la phase nématique gelée c'est tout d'abord l'existence d'une polarisation d'orientation, ensuite c'est une grande similitude entre les spectres relevés dans cette phase et ceux relevés en phase nématique[11].

Le premier point est surprenant et nous avons tenu à le souligner car l'échantillon semble avoir à ces températures des caractéristiques mécaniques très semblables à un solide. Il faut noter qu'aucune polarisation d'orientation n'a en effet été observée en phase solide pour le E_3.

Le second point nous permet de dire que les mécanismes intervenant dans cette phase sont probablement les mêmes que ceux responsables des domaines d'absorption en phase nématique.

La phase nématique gelée est donc très semblable d'un point de vue diélectrique à la phase nématique. On ne peut cependant conclure à une simple surfusion. L'étude du O.C.B.[10] en est le meilleur exemple. Les spectres diélectriques observés en phase nématique et smectique présentent en effet une très grande similitude bien que relevés dans deux phases différentes.

Remarque : Signalons que récemment, des mesures effectuées sur un échantillon de M.B.B.A.[12][13] non orienté ont montré également l'existence d'une polarisation d'orientation dans la phase nématique gelée de ce composé.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 3

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

(1) DE JEU W.H., Solid state physics Vol. 34 (1978) (F. seitz, D. Durnbull and H. Ehrenreich, Eds) Academic Press

2) FROHLICH H., Theory of dielectrics, clarendon Press Oxford (1949)

3) DAVIES M., MOUTRAN R., PRICE A.H, BEEVERS M.S. et WILLIAMS G., J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 72 (1976) 1447

4) BORDEWIJK P., Physica 75 (1974) 146

5) LIPPENS D., PARNEIX J.P., CHAPOTON A., J. Phys. 38 (1977) 1465

6) NORDIO P.L., RIGATTI G., SEGRE U., Molecular Physics 25, 1 (1973) 129

7) MAIER W. , MEIER G., Z. Naturforsch., 16 a (1961) 1200

8) WACRENIER J.M. , Thèse Doctorat d'Etat Lille (1975)

9) RAVALITERA G., Thèse Doctorat 3ème cycle Lille (1975)
CHAPOTON A., RAVALITERA G., CHOQUET M., VANDORPE B., et GENGEMBRE L., Revue Phys. Appl. 10 (1975) 153

10) DRUON C., WACRENIER J.M., J. Phys. 38 (1977) 47

11) LIPPENS D. , DRUON C. , WACRENIER J.M., Résultats présentés au congrès international des cristaux liquides de Bordeaux (Juillet 1978)

12) J.K. MOSCIKI, X.P. NGUYEN, S. URBAN, S. WROBEL, M. RACHWALSKA, J.A. JANIK, Mol. Cryst.liq. Cryst. 40 (1977) 177

13) JAFFRAIN M. résultats non publiés

C H A P I T R E IV

MODELE THEORIQUE DECRIVANT L'ABSORPTION BASSE FREQUENCE POUR $\vec{E} \perp \vec{N}$ EVALUATION DES PARAMETRES CARACTERISTIQUES DES NEMATIQUES.

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord un modèle théorique nouveau de relaxation diélectrique qui étend les résultats de Nordio, Rigatti, Segré[1]* aux cas des nématiques comportant une déformation dans l'orientation des molécules.

Nous envisageons successivement :

- le cas d'une déformation permanente
- le cas d'une déformation "labile" en introduisant dans le modèle l'hypothèse d'existence de petits groupements de molécules associées de durée de vie finie.

Ce modèle nous permet de décrire l'absorption basse fréquence pour $\vec{E} \perp \vec{n}$.

Une évaluation des différents paramètres caractérisant les nématiques P.C.B. et H.C.B. à partir des résultats expérimentaux est ensuite proposée.

1) MODELE THEORIQUE DECRIVANT L'ABSORPTION BASSE FREQUENCE POUR $\vec{E} \perp \vec{n}$

1 - 1 - CAS D'UNE DEFORMATION PERMANENTE

1 - 1 - 1 - Calcul analytique des fonctions de corrélation

Nous considérons trois repères :

- un repère I : X'Y'Z' attaché au laboratoire avec l'axe Z' dans la direction de l'axe optique de la mésophase
- un repère II : X Y Z avec l'axe Z colinéaire à la direction moyenne des axes des molécules appartenant à un volume fini de l'espace
- un repère III : x, y, z attaché à une molécule avec l'axe z dans la direction de l'axe longitudinal de la molécule.

Soient α', β', γ' les angles d'Euler reliant les systèmes de coordonnées I et II , α, β, γ ceux reliant les repères II et III.

Nous supposerons dans ce paragraphe que la déformation est permanente**

Par conséquent, les angles α' , β' , γ' ne dépendent pas du temps.

Par contre, comme dans la théorie de N.R.S., les angles α, β, γ dépendent aléatoirement du temps.

---

* Par la suite, afin d'alléger le texte, nous écrirons N.R.S.

** Les conclusions de ce paragraphe sont également valables dans le cas d'une déformation dont la durée est très grande par rapport au temps de résidence des dipôles dans leurs positionsd'équilibre.

Les composantes du moment dipolaire $\mu(t)$ dans le repère I, pour les deux directions OX' et OZ' s'écrivent :

$$\mu_{Z'}(t) = \sum_{P'} (-1)^{P'} D'^{1}_{0,-P'}(\alpha',\beta',\gamma')\ \mu^{(1,P')}(t) \qquad (1)$$

$$\mu_{X'}(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{P'} (-1)^{P'} \left[D'^{1}_{-1,-P'}(\alpha',\beta',\gamma') - D'^{1}_{1,-P'}(\alpha',\beta',\gamma')\right]\ \mu^{(1,P')}(t) \qquad (2)$$

Dans ces expressions les $D'_{\ell m}$ sont les éléments des matrices de rotation de Wigner[2][3] dépendant des angles (α',β',γ') et les $\mu^{(1,P')}(t)$ sont les composantes dépendant du temps, du tenseur irréductible représentant le moment dipolaire. Elles sont reliées aux composantes du moment dipolaire dans le repère II par les relations suivantes :

$$\mu^{(1,0)}(t) = \mu_Z(t) \qquad (3)$$

$$\mu^{(1,\pm1)} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\mu_X(t) \pm i\ \mu_Y(t)\right) \qquad (4)$$

Les relations (1) et (2) nous permettent de calculer les deux fonctions de corrélation $\langle\mu_{Z'}(0)\ \mu_{Z'}(t)\rangle$ et $\langle\mu_{X'}(0)\ \mu_{X'}(t)\rangle$ qui caractérisent respectivement la relaxation pour le champ électrique $\vec{E}$ parallèle et perpendiculaire à la direction préférentielle d'alignement.

Compte tenu de cette hypothèse, nous pouvons écrire :

$$\langle\mu_{Z'}(0)\ \mu_{Z'}(t)\rangle = \sum_{q,r} (-1)^{q+r} \langle D'^{1}_{0,-q}(0)\ D'^{1*}_{0,-r}(0)\rangle \langle\mu^{(1,q)}(0)\ \mu^{(1,r)*}(t)\rangle \qquad (5)$$

$$\langle\mu_{X'}(0)\ \mu_{X'}(t)\rangle = \frac{1}{2} \sum_{q,r} (-1)^{q+r} \left[\langle D'^{1}_{-1,-q}(0)\ D'^{1*}_{-1,-r}(0)\rangle - \langle D'^{1}_{-1,-q}(0)\ D'^{1*}_{1,-r}(0)\rangle\right.$$
$$\left. - \langle D'^{1}_{1,-q}(0)\ D'^{1*}_{-1,-r}(0)\rangle + \langle D'^{1}_{1,-q}(0)\ D'^{1*}_{1,-r}(0)\rangle\right] \langle\mu^{(1,q)}(0)\ \mu^{(1,r)*}(t)\rangle \qquad (6)$$

Les indices q et r sous les signes somme prennent les valeurs

$-1\ ,\ 0\ ,\ +1$

En utilisant les propriétés d'orthogonalité des matrices de Wigner on montre que les expressions (5) et (6) peuvent s'écrire :

$$\langle \mu_{Z'}(0)\ \mu_{Z'}(t)\rangle = \langle D'^{1}_{0,1}(0)\ D'^{1}_{0,1}(0)^{*}\rangle \langle \mu^{(1,-1)}(0)\ \mu^{(1,-1)}(t)^{*}\rangle$$
$$+ \langle D'^{1}_{0,0}(0)\ D'^{1\,*}_{0,0}(0)\rangle \langle \mu^{(1,0)}(0)\ \mu^{(1,0)}(t)^{*}\rangle \qquad (7)$$
$$+ \langle D'^{1}_{0,-1}(0)\ D'^{1\,*}_{0,-1}(0)\rangle \langle \mu^{(1,1)}(0)\ \mu^{(1,1)*}(t)\rangle$$

$$\langle \mu_{X'}(0)\mu_{X'}(t)\rangle = \left[\langle D'^{1}_{-1,+1}(0)\ D'^{1\,*}_{-1,+1}(0)\rangle + \langle D'^{1}_{+1,+1}(0)\ D'^{1\,*}_{+1,+1}(0)\rangle\right]\langle \mu^{(1,-1)}(0)\ \mu^{(1,-1)*}(t)\rangle$$
$$+ \left[\langle D'^{1}_{-1,0}(0)\ D'^{1\,*}_{-1,0}(0)\rangle + \langle D'^{1}_{1,0}(0)\ D'^{1}_{1,0}(0)^{*}\rangle\right]\langle \mu^{(1,0)}(0)\ \mu^{(1,0)}(t)^{*}\rangle \qquad (8)$$
$$+ \left[\langle D'^{1}_{-1,-1}(0)\ D'^{1\,*}_{-1,-1}(0)\rangle + \langle D'^{1}_{1,-1}(0)\ D'^{1\,*}_{1,-1}(0)\rangle\right] \langle \mu^{(1,1)}(0)\ \mu^{(1,1)}(t)^{*}\rangle$$

Les termes $\langle \mu^{(1,p)}(0)\ \mu^{(1,p)}(t)\rangle$ se calculent à l'aide des relations (3) et (4) et s'écrivent :

$$\langle \mu^{(1,-1)}(0)\ \mu^{(1,-1)*}(t)\rangle = \langle \mu^{(1,1)}(0)\ \mu^{(1,1)*}(t)\rangle = \langle \mu_X(0)\ \mu_X(t)\rangle = \langle \mu_Y(0)\ \mu_Y(t)\rangle$$

$$\langle \mu^{(1,0)}(0)\ \mu^{(1,0)*}(t)\rangle = \langle \mu_Z(0)\ \mu_Z(t)\rangle$$

De plus, les propriétés de symétrie des coefficients de Clebsch-Gordan[2][4] nous donnent l'égalité suivante :

$$\langle D'^{1}_{\ell,m}(0)\ D'^{1*}_{\ell,m}(t)\rangle = \langle D'^{1}_{\ell,-m}(0)\ D'^{1\,*}_{\ell,-m}(t)\rangle$$

Les relations (7) et (8) se mettent alors sous la forme :

$$\langle \mu_{Z'}(0)\ \mu_{Z'}(t)\rangle = \langle D'^{1}_{0,0}(0)\ D'^{1*}_{0,0}(0)\rangle\langle \mu_Z(0)\ \mu_Z(t)\rangle + 2\ \langle D'^{1}_{0,1}(0)\ D'^{1*}_{0,1}(0)\rangle\langle \mu_X(0)\ \mu_X(t)\rangle \qquad (9)$$

$$\langle \mu_{X'}(0)\ \mu_X(t)\rangle = \langle D'^{1}_{1,0}(0)\ D'^{1*}_{1,0}(0)\rangle\langle \mu_Z(0)\ \mu_Z(t)\rangle$$
$$+ \left(\langle D'^{1*}_{1,1}(0)\ D'^{1*}_{1,1}(0)\rangle + \langle D'^{1}_{-1,\ 1}(0)\ D'^{1*}_{-1,\ 1}(0)\rangle\right)\langle \mu_X(0)\ \mu_X(t)\rangle \qquad (10)$$

Dans ces expressions les $\langle \mu_Z(0)\ \mu_Z(t)\rangle$ et $\langle \mu_X(0)\ \mu_X(t)\rangle$ sont les fonctions de corrélations du moment dipolaire calculées par N.R.S. Ils dépendent des composantes μ_x, μ_y, μ_z du moment dipolaire dans le repère III.

Les coefficients $\langle D'^{1}_{\ell,m} D'^{1*}_{\ell,m}\rangle$ s'expriment aisément en fonction de l'angle β'. Les éléments de la matrice $D'^{1}_{\ell,m}$ en fonction des angles d'Euler α',β',γ' sont donnés par :

	+1	0	-1
+1	$e^{-i\alpha'} \frac{1+\cos\beta'}{2} e^{-i\gamma'}$	$-e^{-i\alpha'} \frac{\sin\beta'}{\sqrt{2}}$	$e^{-i\alpha'} \frac{1-\cos\beta'}{2} e^{i\gamma'}$
0	$\frac{\sin\beta' \ e^{-i\gamma'}}{\sqrt{2}}$	$\cos\beta'$	$\frac{-\sin\beta'}{\sqrt{2}} e^{i\gamma'}$
-1	$e^{i\alpha'} \frac{1-\cos\beta'}{2} e^{-i\gamma'}$	$e^{i\alpha'} \frac{\sin\beta'}{\sqrt{2}}$	$e^{i\alpha'} \frac{1+\cos\beta'}{2} e^{i\gamma'}$

Nous obtenons donc les relations (11) et (12)

$$\langle \mu_{Z'}(0)\ \mu_{Z'}(t)\rangle = \left[\langle\cos^2\beta'\rangle\langle D^1_{0,0}(0)\ D^{1*}_{0,0}(t)\rangle + \langle\sin^2\beta'\rangle\langle D^1_{1,0}(0)\ D^{1*}_{1,0}(t)\rangle\right]\mu_z^{\,2}$$

$$+\left[\langle\cos^2\beta'\rangle\langle D^1_{0,1}(0)\ D^{1*}_{0,1}(t)\rangle + \langle\sin^2\beta'\rangle\langle D^1_{1,1}(0)\ D^{1*}_{1,1}(t)\rangle\right](\mu_x^{\,2}+\mu_y^{\,2}) \qquad (11)$$

$$\langle \mu_{X'}(0)\ \mu_{X'}(t)\rangle = \left[\left\langle\frac{\sin^2\beta'}{2}\right\rangle\langle D^1_{0,0}(0)\ D^{1*}_{0,0}(t)\rangle + \left\langle\frac{1+\cos^2\beta'}{2}\right\rangle\langle D^1_{1,0}(0)\ D^{1*}_{1,0}(t)\rangle\right]\mu_z^{\,2}$$

$$+\left[\left\langle\frac{\sin^2\beta'}{2}\right\rangle\langle D^1_{0,1}(0)\ D^{1*}_{0,1}(t)\rangle + \left\langle\frac{1+\cos^2\beta'}{2}\right\rangle\langle D^1_{1,1}(0)\ D^{1*}_{1,1}(t)\rangle\right](\mu_x^{\,2}+\mu_y^{\,2}) \qquad (12)$$

N.R.S. ont montré que les fonctions de corrélation $\langle D^1_{\ell m}(0)\ D^1_{\ell m}(t)\rangle$ peuvent se mettre sous la forme d'une somme d'exponentielles décroissantes

$$\langle D^1_{\ell m}(0)\ D^1_{\ell m}(t)\rangle = \sum_k A^k_{\ell m} \exp\ (-t/\tau^k_{\ell m})$$

Une analyse quantitative des coefficients $A^k_{\ell m}$ montre que pour un paramètre d'ordre compris entre 0,3 et 0,7 seuls les coefficients A^1_{00} , A^1_{10} et A^3_{10} doivent être pris en considération. Les valeurs des ccefficients suivants sont négligeables

En utilisant ces résultats et en tenant compte du fait que dans le cas de nos molécules $\mu_x = \mu_y = 0$, on peut montrer que les expressions (11) et (12) peuvent se simplifier et se mettre sous la forme :

$$\langle \mu_{Z'}(0)\ \mu_{Z'}(t)\rangle = \left[\langle \cos^2\beta' \rangle A_{00}^1\ e^{-\frac{t}{\tau_{00}^1}} + \langle \sin^2\beta' \rangle \left(A_{10}^1\ e^{-\frac{t}{\tau_{10}^1}} + A_{10}^3\ e^{-\frac{t}{\tau_{10}^3}} \right)\right] \mu_z^2 \qquad (13)$$

$$\langle \mu_{X'}(0)\ \mu_{X'}(t)\rangle = \left[\left\langle \frac{\sin^2\beta'}{2} \right\rangle A_{00}^1\ e^{-\frac{t}{\tau_{00}^1}} + \left\langle \frac{1+\cos^2\beta'}{2} \right\rangle \left(A_{10}^1\ e^{-\frac{t}{\tau_{10}^1}} + A_{10}^3 e^{-\frac{t}{\tau_{10}^3}} \right)\right] \mu_z^2 \qquad (14)$$

Dans ces expressions, le temps τ_{00}^1 et les temps τ_{10}^1 et τ_{10}^3 caractérisent respectivement les mouvements de réorientation d'un dipôle dans deux positions d'équilibre et ses mouvements de librations au voisinage de ces positions.

1 - 1 - 2 - Analyse des fonctions de corrélation et discussion

Une évaluation numérique des termes $\langle \sin^2\beta' \rangle\ A_{10}^1$ et $\langle \sin^2\beta' \rangle\ A_{10}^3$ apparaissant dans la relation (13) montre qu'ils sont petits vis à vis de A_{00}^1. Ils apportent une contribution négligeable à la relaxation pour $\vec{E} \,//\, \vec{n}$. Par conséquent, seul le terme dépendant de A_{00}^1 décrit le phénomène de relaxation dans la direction parallèle de mesure et la relation (13) peut se mettre en pratique sous la forme (13') . La relation (14) reste inchangée. Nous la rappelons simplement.

$$\langle \mu_{Z'}(0)\ \mu_{Z'}(t)\rangle = \langle \cos^2\beta' \rangle\ A_{00}^1\ e^{-\frac{t}{\tau_{00}^1}} \qquad (13')$$

$$\langle \mu_{X'}(0)\ \mu_{X'}(t)\rangle = \left[\left\langle \frac{\sin^2\beta'}{2} \right\rangle A_{00}^1\ e^{-\frac{t}{\tau_{00}^1}} + \frac{1+\langle \cos^2\beta' \rangle}{2} \left(A_{10}^1\ e^{-\frac{t}{\tau_{10}^1}} + A_{10}^3\ e^{-\frac{t}{\tau_{10}^3}} \right)\right] \mu_z^2 \qquad (14\ )$$

Dans cette dernière relation, les termes dépendant de A_{10}^1 et A_{10}^3 décrivent des mouvements rapides, tels que les mouvements de librations, responsables des domaines B et C.

Le terme dépendant de A_{00}^1 décrit un mécanisme de relaxation basse fréquence dont la fréquence critique est rigoureusement égale à celle du domaine observé pour $\vec{E} \,//\, \vec{n}$. Or, les résultats expérimentaux (voir tableaux III 1 et 2) montrent que la fréquence du domaine basse fréquence pour $\vec{E} \perp \vec{n}$ (domaine A) est deux fois à trois fois plus grande que celle du domaine relevé dans la direction parallèle de mesure.

Par conséquent, l'hypothèse d'une mauvaise orientation des molécules interprète qualitativement l'absorption basse fréquence pour $\vec{E} \perp \vec{n}$. Cependant, nos résultats montrent que la déformation qui en résulte ne peut être permanente. C'est pourquoi, nous envisageons dans le paragraphe suivant le cas d'une déformation non permanente ou "labile".

1 - 2 - CAS D'UNE DEFORMATION "LABILE" (GROUPEMENTS DE MOLECULES ASSOCIEES)

1 - 2 - 1 - Calcul analytique des fonctions de corrélation

Dans ce cas, le défaut d'orientation fluctue au cours du temps. La durée de la déformation doit être comparable au temps de résidence τ_R pour que ce cas soit distingué de celui présenté précédemment. Pour que cette déformation ait une durée de vie aussi courte, il faut qu'elle soit très localisée dans l'espace. Ceci peut être obtenu en supposant l'existence de petits groupements de molécules associées de durée de vie très petite, de l'ordre de grandeur de τ_R. Nous supposerons que la direction moyenne des axes des molécules constituant un groupement fait l'angle β', précédemment introduit, avec l'axe optique.

Les fonctions de corrélations (13) et (14) peuvent se mettre chacune sous la forme d'une somme de deux termes

$$\begin{aligned} \langle \mu_Z'(0)\ \mu_Z'(t)\rangle &= \langle \mu_Z(0)\ \mu_Z(t)\rangle + \langle \mu_Z'(0)\ \mu_Z'(t)\rangle_C \\ \langle \mu_X'(0)\ \mu_X'(t)\rangle &= \langle \mu_X(0)\ \mu_X(t)\rangle + \langle \mu_X'(0)\ \mu_X'(t)\rangle_C \end{aligned} \qquad (15)$$

Dans ces expressions, les premiers termes qui s'écrivent

$$\begin{aligned} \langle \mu_Z(0)\ \mu_Z(t)\rangle &= A_{00}^1\ e^{-\frac{t}{\tau_{00}^1}} \\ \langle \mu_X(0)\ \mu_X(t)\rangle &= A_{10}^1\ e^{-\frac{t}{\tau_{10}^1}} + A_{10}^3\ e^{-\frac{t}{\tau_{10}^3}} \end{aligned} \qquad (16)$$

sont les fonctions de corrélation calculées par N.R.S. Ils caractérisent les mouvements moléculaires en l'absence de déformation dans l'orientation des molécules.

Les termes complémentaires sont donnés par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \langle \mu_Z'(0)\ \mu_Z'(t)\rangle_C &= \Phi_C^P = \langle \sin^2\beta' \rangle \left[-A_{00}^1\ e^{-\frac{t}{\tau_{00}^1}} + A_{10}^1\ e^{-\frac{t}{\tau_{10}^1}} + A_{10}^3\ e^{-\frac{t}{\tau_{10}^3}} \right] \mu_z^2 \\ \langle \mu_X'(0)\ \mu_X'(t)\rangle_C &= \psi_C^P = \left\langle \frac{\sin^2\beta'}{2} \right\rangle \left[A_{00}^1\ e^{-\frac{t}{\tau_{00}^1}} - A_{10}^1\ e^{-\frac{t}{\tau_{10}^1}} - A_{10}^3\ e^{-\frac{t}{\tau_{10}^3}} \right] \mu_z^2 \end{aligned} \qquad (17)$$

Ils traduisent la contribution de la déformation à la fonction de corrélation totale. Ces termes ont été calculés dans le cas d'un défaut d'orientation permanent.

Nous admettons ici que les groupements de molécules associées ont des durées de vies finies, distribuéesdans le temps suivant une loi de Poisson. Ainsi la probabilité qu'un domaine d'association ne soit pas détruit après un temps τ est $e^{-\frac{|t|}{\tau}}$.

Nous supposons de plus que la destruction d'un groupement d'associations annihile toute corrélation d'orientation due à l'existence des groupements.

Dans le cadre de ces hypothèses les termes complémentaires peuvent s'écrire :

$$\begin{aligned} &\langle \mu_Z'(0)\ \mu_Z'(t)\rangle_C = \Phi_C = \Phi_C^P\, e^{-\frac{|t|}{\tau}} \\ &\langle \mu_X'(0)\ \mu_X'(t)\rangle_C = \psi_C = \psi_C^P\, e^{-\frac{|t|}{\tau}} \end{aligned} \qquad (18)$$

où τ caractérise la durée de vie moyenne des groupements. En reportant (16) et (18) dans (15) on obtient les fonctions de corrélations dans le cas d'une déformation labile due à l'existence de groupements de molécules associées.

$$\begin{aligned} \langle \mu_Z'(0)\ \mu_Z'(t)\rangle = \Bigg\{ & A_{00}^1 \left[e^{-\frac{t}{\tau_{00}^1}} - \langle \sin^2\beta' \rangle\, e^{-t\left(\frac{1}{\tau}+\frac{1}{\tau_{00}^1}\right)} \right] \\ & + A_{10}^1 \langle \sin^2\beta' \rangle\, e^{-t\left(\frac{1}{\tau}+\frac{1}{\tau_{10}^1}\right)} + A_{10}^3 \langle \sin^2\beta' \rangle\, e^{-t\left(\frac{1}{\tau}+\frac{1}{\tau_{10}^3}\right)} \Bigg\} \mu_z^2 \end{aligned} \qquad (19)$$

$$\begin{aligned} \langle \mu_X'(0)\ \mu_X'(t)\rangle = \Bigg\{ & A_{00}^1 \left\langle \frac{\sin^2\beta'}{2} \right\rangle e^{-t\left(\frac{1}{\tau}+\frac{1}{\tau_{00}^1}\right)} \\ & + A_{10}^1 \left[e^{-\frac{t}{\tau_{10}^1}} - \left\langle \frac{\sin^2\beta'}{2} \right\rangle e^{-t\left(\frac{1}{\tau}+\frac{1}{\tau_{10}^1}\right)} \right] \\ & + A_{10}^3 \left[e^{-\frac{t}{\tau_{10}^3}} - \left\langle \frac{\sin^2\beta'}{2} \right\rangle e^{-t\left(\frac{1}{\tau}+\frac{1}{\tau_{10}^3}\right)} \right] \Bigg\} \mu_z^2 \end{aligned} \qquad (20)$$

Dans ces expressions, apparaissent :

- des termes fonctions des temps τ_{00}^1 ainsi que τ_{10}^1 et τ_{10}^3 qui caractérisent respectivement le mouvement de réorientation et les mouvements de librations.

- des termes correctifs fonction de la durée de vie moyenne τ des groupements.

1 - 2 - 2 - Analyse des fonctions de corrélation et discussion

Comme dans le cas d'une déformation permanente, les termes de la relation (19) dépendant de A^1_{10} et A^3_{10} apportent une contribution négligeable à la relaxation pour $\vec{E} // \vec{n}$. La relation (19) peut donc se mettre sous la forme :

$$\langle \mu_Z'(0) \quad \mu_Z'(t) \rangle = A^1_{00} \left[e^{-\frac{t}{\tau^1_{00}}} - \langle \sin^2 \beta' \rangle \; e^{-t\left(\frac{1}{\tau^1_{00}} + \frac{1}{\tau}\right)} \right] \mu_z^2 \qquad (19')$$

Les résultats expérimentaux montrent cependant que le domaine d'absorption relevé dans la direction parallèle de mesure est approximativement de type Debye. Ceci montre que l'influence du terme $\langle \sin^2 \beta' \rangle \; e^{-t\left(\frac{1}{\tau^1_{00}} + \frac{1}{\tau}\right)}$ est petite devant celle de $e^{-\frac{t}{\tau^1_{00}}}$. Une évaluation de ce terme tenant compte de l'ordre de grandeur des paramètres β' et τ confirme ce résultat

Dans la relation (20) le premier terme dépendant de A^1_{00} permet d'interpréter, comme dans le cas d'une déformation permanente, l'absorption basse fréquence (domaine A) observée dans la direction $\vec{E} \perp \vec{n}$. De même, les deux derniers termes dépendant de A^1_{10} et A^3_{10} décrivent des mouvements rapides, tels que les mouvements de librations, responsables des domaines B et C. Une évaluation des temps caractéristiques de ces mouvements montrent qu'ils ne sont pas affectés par le temps moyen de durée de vie des groupements d'associations. Pratiquement, la relation (20) peut se mettre sous la forme (20') :

$$\langle \mu_X'(0) \quad \mu_X'(t) \rangle = \left\{ A^1_{00} \; \frac{\langle \sin^2 \beta' \rangle}{2} \; e^{-t\left(\frac{1}{\tau^1_{00}} + \frac{1}{\tau}\right)} + \frac{\langle 1+\cos^2 \beta' \rangle}{2} \left[A^1_{10} \; e^{-\frac{t}{\tau^1_{10}}} + A^3_{10} \; e^{-\frac{t}{\tau^3_{10}}} \right] \right\} \mu_z^2 \qquad (20')$$

2 - COMPARAISON DE L'ENSEMBLE DES RESULTATS THEORIQUES ET EXPERIMENTAUX EVALUATION DES GRANDEURS CARACTERISTIQUES DES NEMATIQUES P.C.B. ET H.C.B.

2 - 1 - COMPARAISON DES TEMPS DE RELAXATION THEORIQUES ET EXPERIMENTAUX (DUREE DE VIE MOYENNE DES GROUPEMENTS)

D'après la relation (20'), le temps de relaxation τ' du domaine A est donné par l'expression suivante :

$$\frac{1}{\tau'} = \frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau^1_{00}}$$

Compte-tenu des remarques précédentes concernant l'analyse de la relaxation pour $\vec{E} // \vec{n}$ le temps τ^1_{00} est pratiquement égal au temps de relaxation mesuré dans cette direction.

La comparaison des valeurs expérimentales obtenues pour ces temps caractéristiques montre que la durée de vie des groupements est du même ordre de grandeur que le temps moyen de résidence d'une molécule dans son puits.

On vérifie également à postériori que les temps caractéristiques de librations ne sont pas affectés par le temps moyen de la durée de vie des groupements.

2-2- COMPARAISON DES FONCTIONS DE CORRELATION A L'INSTANT 0 THEORIQUES ET EXPERIMENTALES (VALEUR MOYENNE DE L'ANGLE β')

Une évaluation de la valeur moyenne de l'angle β' peut être obtenue à partir des fonctions de corrélation à l'instant 0 du domaine observé pour $\vec{E} // \vec{n}$ et du domaine A.

L'analyse des relations (19') et (20') a montré que ces fonctions, notées respectivement $\Phi_{//}(0)$ et $\Phi^A_{\perp}$ s'écrivent pratiquement :

$$\Phi_{//}(0) = A^1_{00} \langle \cos^2 \beta' \rangle \quad \mu_z^2 \qquad (21)$$

$$\Phi^A_{\perp}(0) = A^1_{00} \frac{\langle \sin^2 \beta' \rangle}{2} \quad \mu_z^2 \qquad (22)$$

En faisant le rapport des équations (21) et (22) , nous obtenons :

$$\frac{\Phi_{//}(0)}{\Phi^A_{\perp}(0)} = 2 \frac{\langle \cos^2 \beta' \rangle}{\langle \sin^2 \beta' \rangle} \qquad (23)$$

Le problème qui se pose en pratique est la détermination de ce rapport à partir des résultats expérimentaux.

Nous montrons dans l'annexe 4 comment calculer les fonctions de corrélation à l'instant 0 des différents domaines élémentaires, à partir des valeurs expérimentales de la permittivité complexe.

Les valeurs de ces différents coefficients, notés $K \Phi_i(0)$ avec $K = \frac{N}{3kT}$ ont été calculées et sont consignées dans le tableau A-4-1 de cette annexe.

En particulier, nous avons montré que :

$$\text{pour le P.C.B.} \quad \frac{\Phi_{//}(0)}{\Phi^A_{\perp}(0)} = 11.17$$

$$\text{pour le H.C.B.} \quad \frac{\Phi_{//}(0)}{\Phi^A_{\perp}(0)} = 9.83 \qquad (24)$$

En introduisant l'angle moyen $\bar{\beta}'$ par l'expression suivante $\frac{\langle \cos^2 \beta' \rangle}{\langle \sin^2 \beta' \rangle} = \text{cotg}^2 \bar{\beta}'$ on obtient une valeur approchée de l'angle β'.

Les valeurs obtenues pour les deux nématiques sont les suivantes :

P.C.B. $T = 30°C$ $\bar{\beta}' \simeq 23°$

H.C.B. $T = 32,5°C$ $\bar{\beta}' \simeq 24°$

Les valeurs de β' qui désignent l'angle que fait la direction moyenne des molécules constituant un groupement avec l'axe optique sont donc importantes.

2 - 3 - COMPARAISON DES MOMENTS DIPOLAIRES (DIMENSION DES DOMAINES D'ASSOCIATIONS)

Un ordre de grandeur des dimensions des groupements de molécules associées peut être obtenu à partir de la valeur du moment dipolaire en phase nématique pour $\vec{E} // \vec{n}$ et de celle déterminée en phase diluée.

La détermination du moment dipolaire à partir du spectre relevé en phase nématique pour $\vec{E} // \vec{n}$ a donné des résultats comparables

$$T \sim 30° \qquad \mu_{apparent} = 3 \quad D$$

La valeur du moment dipolaire déduit de l'étude en phase diluée (moment de la molécule isolée) est :

$$\mu_{isolée} = 5,1 \ D$$

La valeur du moment dipolaire de la molécule isolée est donc très supérieure à celle du moment apparent obtenu à partir du domaine observé dans la direction $\vec{E} // \vec{n}$. Ceci est lié à l'existence de corrélations spatiales en phase nématique. La détermination du facteur de corrélation de Kirkwood g ($g = \mu^2_{apparent} / \mu^2_{molécule\ isolée}$) donne le résultat suivant : $g = 0,35$.

On peut alors supposer :

- premièrement, que ces corrélations spatiales sont liées essentiellement à l'existence de groupements de molécules.

- deuxièmement, que la probabilité pour qu'une molécule se réoriente varie suivant sa position au sein du groupement. Cette probabilité décroit de la périphérie au centre.

Nous obtiendrons un ordre de grandeur de la dimension de l'ordre moléculaire local en calculant approximativement soit le nombre moyen de molécules N_o appartenant à un groupement d'associations soit le rayon R_o de ce groupement supposé de forme cylindrique.

Si l'on considère un intervalle de temps Δt inférieur à la durée de vie des groupements, le problème se ramène à la détermination du rapport du nombre moyen de molécules $\overline{N}$, dans un domaine d'associations, qui se réorientent et du nombre total N_o de molécules appartenant au groupement.

Soit P(R) la probabilité pour qu'une molécule située à une distance R du centre du groupement se réoriente

$$P(R) = e^{\frac{R-R_o}{L}} \quad f(R_o-R) \qquad \begin{array}{l} f(R_o-R) = 1 \quad si \quad R \leqslant R_o \\ f(R_o-R) = 0 \quad si \quad R > R_o \end{array}$$

L traduit la décroissance de la probabilité.

Le nombre de molécules se trouvant entre R et R + dR est

$$dN = n(R)\, dR$$

n(R) est supposé varier proportionnellement au carré de la surface

$$n(R) = a\, R^2$$

Le nombre total de molécules appartenant à un groupement est donné par la relation :

$$N_o = \int_o^{R_o} a\, R^2\, dR \qquad \text{d'où} \qquad a = \frac{3N_o}{R_o^3}$$

Nous en déduisons :

$$\overline{N} = \int_0^{R_o} P(R)\, dN = \frac{3N_o}{R_o^3}\, L \left[R_o^2 - 2\, L\, R_o + 2\, L^2 - 2\, L^2\, e^{-\frac{R_o}{L}} \right]$$

Nous obtenons en première approximation

$$g = \frac{\overline{N}}{N_o} \# \frac{3L}{R_o} \quad \text{d'où} \quad R_o \# \frac{3L}{g}$$

Si l'on introduit le rayon moléculaire r_o que l'on pose égal à L

$$N_o \# \frac{R_o^2}{r_o^2} = \frac{9}{g^2}$$

Différentes évaluations effectuées en introduisant une probabilité P(R) discrétisée ont donné des résultats comparables.

On trouve pour les deux nématiques que les groupements contiennent de l'ordre de 100 à 200 molécules. Ces valeurs sont en accord avec celles obtenues aux rayons X par d'autres auteurs[5].

Ce résultat montre que l'ordre moléculaire local s'étend sur environ 5 diamètres moléculaires. Il semble que l'on puisse identifier ces groupements à ceux postulés par Luckhurst et Zannoni[6] dans un article récent.

Précisons également que des résultats analogues ont été obtenus sur un smectique de la même famille (O.C.B.)[7] dans notre laboratoire.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

1) NORDIO P.L., RIGATTI G. et SEGRE U., Mol. Physics 25 (1973) 1.129

2) ROSE M.E., Elementary theory of angular momentum (WILEY) 1957

3) EDMONS A.R., Angular Momentum in Quantum Mechanics, (Princeton U.P., Princeton N.J) (1957)

4) CONDON E.U., SHORTLEY G.H., The theory of atomic spectra (Cambridge U.P., Cambridge, England 1953)

5) LEADBETTER A.J., RICHARDSON R.M. et COLLING C.N., J. Phys. (1975) C_1-37

6) LUCKHURST G.R., ZANNONI C., Nature 267 (1977) 412

7) DRUON C., WACRENIER J.M., résultats présentés au Congrès "Physics and applications of smectics and lyotropic Crystals - Madonna di Campiglio (à paraître dans les annales de Physique).

C O N C L U S I O N

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

Dans ce travail, nous avons étudié les phénomènes de relaxation de deux composés purs le P.C.B. et le H.C.B. et d'un mélange : le E_3.

Nous avons montré que cette étude permet d'obtenir des informations sur la structure locale de ces corps et sur les différents mouvements moléculaires. 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 de produit a permis de relever les composantes du tenseur permittivité dans les différentes phases. Nous avons pu en déduire les variations de ce tenseur en fonction de la température et de la fréquence.

Pour le P.C.B. et le H.C.B., les spectres diélectriques relevés en phase nématique montrent que l'absorption est très différente suivant la direction de mesure. Dans la direction parallèle à l'axe optique de la mésophase ($\vec{E} \,//\, \vec{n}$), nous observons un seul mécanisme : le mouvement de réorientation du moment dipolaire autour d'un axe transversal de la molécule. Dans la direction perpendiculaire le relevé des spectres hertziens fait apparaître un domaine très distribué. La décomposition numérique de celui-ci en domaines élémentaires nous a permis de mettre en évidence une absorption anormale d'énergie aux basses fréquences non expliquée par la théorie de Nordio, Rigatti, et Segré. Cette absorption a été interprétée comme résultant du même mécanisme que celui responsable du domaine observé pour $\vec{E} \,//\, \vec{n}$. Nous avons montré que ce mécanisme ne peut s'observer dans cette direction que s'il existe au sein des échantillons une déformation non permanente de l'orientation des axes moléculaires. Pour expliquer ce phénomène, nous avons formulé l'hypothèse de l'existence d'interactions à courtes distances qui entraînent la formation de groupements de molécules de faible durée de vie. L'analyse du régime quasi-statique des produits purs et en dilution dans le n-octane confirme cette hypothèse.

Nous avons proposé un modèle nouveau de relaxation diélectrique tenant compte de cette interprétation. Celui-ci étend les résultats de Nordio, Rigatti et Segré au cas des nématiques comportant des petits groupements de molécules associées dont la direction moyenne des axes des molécules fait un angle β' avec l'axe optique. Nous avons montré que ce modèle permet de décrire théoriquement l'absorption en basses fréquences dans la direction perpendiculaire de mesure.

Un ordre de grandeur de l'angle de déformation β', de la durée de vie moyenne τ des groupements et de leur dimension est déterminé à partir des résultats expérimentaux. Nous avons montré :

- que β' est de l'ordre de 20°

- que la durée de vie moyenne τ des groupements est du même ordre de grandeur que le temps de résidence τ_R des molécules dans les deux puits du potentiel nématique ($\tau_R \simeq 32\ 10^{-9}$ s)

- que les domaines d'associations comportent de l'ordre de 100 à 150 molécules.

Pour le composé E_3, l'étude expérimentale a été effectuée en phase nématique et en phase nématique gelée. Cette étude nous a permis de mettre en évidence une polarisation importante en phase nématique gelée très voisine de celle observée en phase nématique. Nous avons ainsi montré que les mécanismes moléculaires responsables des domaines en phase nématique gelée sont probablement les mêmes que ceux intervenant en phase nématique.

L'ensemble de ces études constitue une étape d'un travail plus général sur la caractérisation des phases mésomorphes.

Pour continuer ce travail sur le plan expérimental, il apparaît nécessaire d'améliorer les techniques de mesure en particulier en hautes fréquences. Ceci devrait permettre une analyse plus fine des différents mécanismes mis en jeu dans la direction perpendiculaire et confirmer ainsi les hypothèses avancées. Il semble également intéressant de poursuivre cette étude par une analyse systématique et comparative des mécanismes de relaxation apparaissant dans les composés comportant un moment dipolaire dirigé suivant l'axe longitudinal dans différentes phases (phase nématique, phase nématique gelée, phase smectique).

Sur le plan théorique, ce travail peut être complété en introduisant dans les modèles de relaxation les interactions à courtes distances entres molécules qui sont importantes dans certains composés nématiques.

ANNEXE 1

THEORIE DE LA RELAXATION DIELECTRIQUE DANS LES NEMATIQUES
THEORIE DE NORDIO, RIGATTI, SEGRE

Dans cette annexe, nous rappelons brièvement l'analyse théorique de la relaxation diélectrique dans les nématiques de Nordio, Rigatti, Segré[1].

La théorie de la réponse linéaire de Kubo[2] a montré que la permittivité complexe pouvait être reliée à la fonction de corrélation du moment dipolaire. La compréhension d'un processus de relaxation revient donc à déterminer la fonction de corrélation dépendant du temps associée au mécanisme.

Nous présentons les étapes essentielles du calcul analytique des fonctions de corrélation quand le champ électrique est parallèle ou perpendiculaire à la direction préférentielle d'alignement.

CALCUL ANALYTIQUE DE LA FONCTION DE CORRELATION

Considérons un repère x y z attaché à la molécule avec l'axe z dans la direction du grand axe moléculaire L . Soit X Y Z un repère attaché au Laboratoire avec l'axe Z dans la direction de l'axe optique de la mésophase et α, β, γ les angles d'Euler fluctuant au cours du temps reliant ces deux systèmes de coordonnées (figure A-1-1).

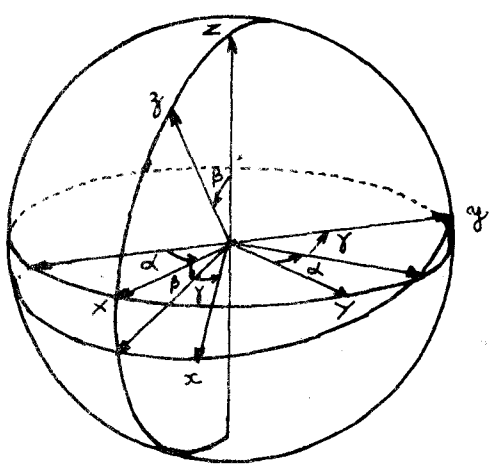


Figure A-1-1

Les composantes du moment dipolaire $\mu(t)$ dans les directions OX, OY, OZ sont données par les relations suivantes :

$$\mu_Z(t) = \sum_P (-1)^P D^1_{0,-P}(\alpha, \beta, \gamma)\, \mu'^{(1,P)}$$

$$\mu_X(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_P (-1)^P \left[D^1_{-1,-P}(\alpha,\beta,\gamma) - D^1_{1,-P}(\alpha,\beta,\gamma)\right] \mu'^{(1,P)}$$

$$\mu_Y(t) = -\frac{i}{\sqrt{2}} \sum_P (-1)^P \left[D^1_{-1,-P}(\alpha,\beta,\gamma) + D^1_{1,-P}(\alpha,\beta,\gamma)\right] \mu'^{(1,P)}$$

Dans ces expressions les $D^1_{\ell m}(\alpha,\beta,\gamma)$ sont les éléments de la matrice de rotation de Wigner $D^{1(3)}$. Les $\mu'^{1,P}$ sont les composantes du tenseur irréductible représentant le moment dipolaire. Elles sont définies, en fonction des composantes μ_x, μ_y, μ_z, par les relations :

$$\mu'^{(1,0)} = \mu_z$$
$$\mu'^{(1,\pm1)} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (\mu_x \pm i\, \mu_y)$$

Le calcul des fonctions de corrélation des composantes du moment dipolaire dans le repère O X Y Z se ramène à la détermination des fonctions de corrélation des éléments de matrices de Wigner.

Soit $P(\Omega)$ la fonction de distribution des moments moléculaires et $P(\Omega_0, \Omega, t)$ la fonction de probabilité conditionnelle donnant la probabilité de trouver un dipôle à un instant t dans l'angle solide $d\Omega$ sachant qu'il se trouvait dans l'angle solide $d\Omega_0$ à l'instant $t = 0$.

Les fonctions de corrélation des éléments de matrices de Wigner s'écrivent de façon générale :

$$\langle D^1_{\ell m}(0)\, D^{1*}_{\ell' m'}(t)\rangle = \int d\Omega_0\, D^1_{\ell m}(\Omega_0)\, P(\Omega_0) \int d\Omega\, D^{1*}_{\ell' m'}(\Omega)\, P(\Omega_0, \Omega, t)$$

La fonction de distribution $P(\Omega)$ et la fonction de probabilité $P(\Omega_0,\Omega,t)$ sont obtenues en résolvant l'équation de diffusion pour des molécules plongées dans le potentiel nématique.

$$\nabla^2_\Omega f + \frac{1}{kT} \text{ div. } (f \text{ grad } V_N) = \frac{1}{D_\perp} \frac{\partial f}{\partial t} \qquad (1)$$

Cette équation peut se mettre sous la forme :

$$Rf = \frac{1}{D_\perp}\frac{\partial f}{\partial t} \quad (2) \quad \text{en introduisant l'opérateur R défini par}$$

$$Rf = \nabla^2_\Omega f + \frac{1}{2kT}\left[\nabla^2_\Omega f\, V_N + f\,(\nabla^2_\Omega V_N) - V_N\,(\nabla^2_\Omega f)\right]$$

Dans cette expression V_N représente le potentiel nématique ; il est exprimé sous la forme d'un développement en série de polynômes de Legendre.

Une solution de l'équation différentielle (1) est obtenue en développant f ainsi que V_N en éléments de matrices de Wigner.

$$f(\Omega,t) = \sum_{j\,\ell m} C^j_{\ell m}(t)\, D^j_{\ell m}(\alpha,\beta,\gamma)$$

$$V_N = kT \sum_n \lambda_n P_n(\cos\beta) = kT \sum_n \lambda_n D^n_{00}(0,\beta,0) \qquad (3)$$

Pour exprimer les éléments de matrices de l'opérateur R, nous utilisons :

- La relation de couplage des matrices D connue sous la dénomination de séries de Glebsch-Gordan[3]

$$D^j_{\ell m}\, D^n_{00} = \sum_{j'} C(j,n,j',\ell,0)\, C(j,n,j',m,0)\, D^{j'}_{\ell m}$$

- La relation aux valeurs propres de l'opérateur Laplacien

$$\nabla^2 D^j_{\ell m}(\Omega) = E_{jm}\, D^j_{\ell m}(\Omega)$$

$$\text{avec} \quad E_{jm} = -\left[j(j+1) + (D_{/\!/}/D_\perp - 1)\, m^2\right]$$

Les éléments de matrice de l'opérateur R dans l'espace des fonctions de Wigner s'écrivent :

$$R^{\ell m}_{jj'} = -\left[j(j+1) + D_{/\!/}/D_\perp - 1)\, m^2\right]\delta_{jj'} - \frac{1}{2}\sum_n \lambda_n \big(j\,(j+1) - j'(j'+1) + n(n+1)\big)$$
$$C(n,j',j,0,\ell)\, C(n,j',j,0,m)$$

et la relation (2) peut se mettre sous la forme :

$$\frac{1}{D_\perp}\frac{d\, C^j_{\ell m}}{dt} = \sum_{j'} R^{\ell m}_{jj'}\, C^{j'}_{\ell m}(t)$$

En posant la solution générale de l'équation de diffusion sous la forme :

$$f(\Omega,t) = \sum_{k\ \ell m} a_{k\ \ell m}(0)\ \exp(D_{\perp}\ \alpha^{k}_{\ell m}\ t)\quad \psi_{k\ \ell m}(\Omega)$$

avec

$$\psi_{k\ \ell m}(\Omega) = \sum_{j} X^{\ell m}_{jk}\quad D^{j}_{\ell m}(\Omega)$$

on montre que la résolution de l'équation différentielle se ramène à un problème aux valeurs propres du type :

$$\sum_{j'}\ R^{\ell m}_{jj'}\quad X^{\ell m}_{j'k} = \alpha^{k}_{\ell m}\ X^{\ell m}_{jk}$$

Les matrices $X^{\ell m}$ et racines $\alpha^{k}_{\ell m}$ sont obtenues en résolvant pour chaque couple (ℓm) l'équation :

$$X^{-1}\ R\ X = \alpha$$

La condition initiale (3) permet de calculer le coefficient $a_{k\ell m}(0)$

$$f\ (\Omega,0) = \delta(\Omega-\Omega_0) = \sum_{j\ell m}\ (2j+1)\ D^{j*}_{\ell m}\ (\Omega_0)\ D^{j}_{\ell m}(\Omega) \qquad (3)$$

et d'obtenir la probabilité conditionnelle $P(\Omega_0,\Omega,t)$

$$P(\Omega_0,\Omega,t) = \sum_{ijk\ell m}\ (2i+1)\ X^{-1}_{ki}\ {}^{\ell m}\ X^{\ell m}_{jk}\ \exp\ (D_{\perp}\ \alpha^{k}_{\ell m} t)\ D^{i*}_{\ell m}(\Omega_0)\ D^{j}_{\ell m}(\Omega)$$

La fonction de distribution angulaire $P(\Omega)$ est déduite de $P(\Omega_0,\Omega,t)$ en faisant tendre t vers l'infini. On peut remarquer en effet que les éléments $R^{00}_{0j'}$ de la matrice R^{00} sont tous nuls. Par conséquent, la plus petite racine α^{0}_{00} est égale à zéro quelle que soit la valeur du paramètre λ_n. Dans ces conditions $X^{-1}_{0i} = X^{-1}_{00}\ \ \delta_{0i}$ et $P(\Omega)$ s'écrit :

$$P(\Omega) = X^{-1}_{00}\ \sum_{j}\ X_{j0}\ D^{j}_{00}\ (\Omega)$$

Avec les densités de probabilités ainsi définies et en utilisant les relations d'orthogonalité des matrices de Wigner la fonction de corrélation des éléments de matrices de Wigner donne :

$$\langle D^{l}_{\ell m}(0)\ D^{l*}_{\ell m}(t)\rangle = \frac{1}{3}\ \sum_{ijk}\ (2j+1)\ X^{-1\,(\ell m)}_{ki}\ X^{\ell m}_{lk}\ \exp\ (D_{\perp}\ \alpha^{k}_{\ell m}\ t)\ \langle D^{j}_{00}\rangle\ C(j,l,i,0,\ell)\ C(j,l,i,0,m) \qquad (4)$$

en posant $\langle D^{j}_{00}\rangle = X^{-1}_{00}\ X_{j0}/(2j+1)$

Nous pouvons alors calculer les fonctions de corrélation des composantes du moment dipolaire dans les deux directions principales de mesure.

Les termes de corrélation croisés s'annulent compte tenu des propriétés d'orthogonalité des fonctions de Wigner. En outre, les propriétés de symétrie des coefficients de Glebsch Gordon donnent l'égalité suivante :

$$\langle D^1_{\ell,m}(0)\ D^{1*}_{\ell,m}(t)\rangle = \langle D^1_{\ell,-m}(0)\ D^{1*}_{\ell,-m}(t)\rangle$$

Finalement, nous obtenons :

$$\langle \mu_Z(0)\ \mu_Z(t)\rangle = \langle D^1_{00}(0)\ D^{1*}_{00}(t)\rangle \mu_z^2 + \langle D^1_{0,1}(0)\ D^{1*}_{0,1}(t)\rangle (\mu_x^2+\mu_y^2)$$

$$\langle \mu_X(0)\ \mu_X(t)\rangle = \langle \mu_Y(0)\ \mu_Y(t)\rangle = \langle D^1_{10}(0)\ D^{1*}_{10}(t)\rangle \mu_z^2 + \langle D^1_{11}(0)\ D^{1*}_{11}(t)\rangle (\mu_x^2 + \mu_y^2)$$

PARAMETRES DE RELAXATION

Les fonctions de corrélation $\langle \mu_Z(0)\ \mu_Z(t)\rangle$ qui caractérisent l'absorption dipolaire dans la direction $\vec{E} \parallel \vec{n}$ et $\langle \mu_X(0)\ \mu_X(t)\rangle$ décrivant celle dans la direction $\vec{E} \perp \vec{n}$ sont donc reliées aux composantes dipolaires μ_x, μ_y, μ_z de la molécule par des coefficients, dépendant du temps, donnés par la relation (4).

Ces coefficients sont les fonctions d'autocorrélation des éléments de matrices de Wigner. Ils peuvent se mettre sous la forme d'une somme d'exponentielles décroissantes :

$$\langle D^1_{\ell m}(0)\ D^{1*}_{\ell m}(t)\rangle = \sum_k A^k_{\ell m} \exp -\frac{t}{\tau^k_{\ell m}}$$

en posant $A^k_{\ell m} = \frac{1}{3} \sum_{ij} (2j+1)\ X_{ki}^{-1(\ell m)}\ X^{\ell m}_{1k} \langle D^j_{00}\rangle\ C(j,1,i,0,\ell)\ C(j,1,i,0,m)$

et $\tau^k_{\ell m} = \frac{1}{D_\perp\ \alpha^k_{\ell m}}$

$A_{\ell m}^{k\ *}$ caractérise l'amplitude des domaines élémentaires et $\tau^k_{\ell m}$ le temps de corrélation de chaque mécanisme élémentaire responsable des domaines d'absorption.

Nous avons calculé numériquement $\alpha^k_{\ell m}$ et $A^k_{\ell\ m}$. Précisons que seuls les résultats relatifs aux temps de relaxation ont été présentés dans l'article original.

ANNEXE 2

TRAITEMENT NUMERIQUE DONNANT LES PARAMETRES DE RELAXATION.

Dans cette annexe, nous présentons le traitement numérique qui nous a permis de déterminer les coefficients $\alpha^k_{\ell m}$ qui sont proportionnels aux fréquences de relaxation et les coefficients $A^k_{\ell m}$ caractéristiques des amplitudes. Nous rappelons tout d'abord les différentes étapes du calcul numérique. Les courbes théoriques des paramètres de relaxation, dans les cas les plus importants, sont ensuite données.

A) TRAITEMENT NUMERIQUE

CHOIX DES PARAMETRES

Humphries et Coll.[4] ont montré que l'ordre nématique pouvait être décrit théoriquement en utilisant un potentiel développé en polynômes de Legendre. Ce potentiel s'écrit dans le cas général*

$$\frac{V_N}{kT} = \sum_n \lambda_n \; P_n \; (\cos \theta) \quad \text{avec } n = 2, 4, 6 \ldots$$

Les coefficients λ_n définissent le potentiel. Ils sont pris comme paramètres. Nous pouvons déterminer également le paramètre $\langle P_2 \rangle$ (voir annexe 5). L'ensemble des résultats peut être représenté facilement en fonction de $\langle P_2 \rangle$.

CONSTRUCTION DES MATRICES $R^{\ell m}_{ij}$

Les éléments des matrices ont pour expression :

$$R^{\ell m}_{jj'} = - \left[j(j+1) + (D_{//} / D_{\perp} - 1) \; m^2 \right] \; \delta_{jj'} - \frac{1}{2} \sum_n \lambda_n \left[j(j+1) - j'(j'+1) + n(n+1) \right] C(n,j',j,0,\ell) \; C(n,j',j,0,m)$$

Les coefficients $C(n,j',j,0,\ell)$ et $C(n,j',j,0,m)$ sont des coefficients de Glebsch-Gordan. Ils sont calculés numériquement en utilisant la formule de Racah[3].

---

* Au cours de ce travail, nous nous sommes limités à l'ordre 2 ($\lambda_n = 0$ pour $n > 4$). Cependant le traitement numérique présenté ici reste valable dans le cas où l'on introduit des termes supplémentaires.

$$C(j_1,j_2,j_3,m_1,m_2,m_3) = \delta_{m_3,m_1+m_2} \left[(2j_3+1)\ \frac{(j_1+j_2-j_3)!(j_3+j_1-j_2)!(j_3+j_2-j_1)!}{(j_1+j_2+j_3+1)!}\right.$$

$$\left.(j_1+m_1)!(j_1-m_1)!(j_2+m_2)!(j_2-m_2)!(j_3+m_3)!(j_3-m_3)!\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\times \sum_{\nu} \frac{(-1)^{\nu}}{\nu!}\left[(j_1+j_2-j_3-\nu)!(j_1-m_1-\nu)!(j_2+m_2-\nu)!\ \ (j_3-j_2+m_1+\nu)!\ (j_3-j_1-m_2+\nu)!\right]^{-1}$$

La validité du calcul de ces coefficients a été établie en comparant quelques valeurs particulières à celles données dans la littérature[5].

Seules les matrices R^{00} et R^{10} sont utilisées dans l'analyse théorique des composés étudiés. Elles ont été construites à l'ordre 30 .

Ce sont des matrices non symétriques comportant un grand nombre de termes nuls.

On peut noter également que ces matrices tendent rapidement vers la forme diagonale. Les termes extra diagonaux sont négligeables à partir de l'ordre 17.

RECHERCHE DES VALEURS PROPRES

Le calcul des valeurs propres a été effectué à l'aide du sous-programme double précision DDanilev disponible dans la bibliothèque CII. Ce programme utilise la méthode de recherche des valeurs propres de Danilevski[6].

La convergence des valeurs propres est assurée avec une très bonne précision pour les matrices d'ordre 30.

Nous donnons dans le tableau A-2-1 les premières valeurs propres obtenues avec les matrices R^{00} et R^{10} pour différentes valeurs de λ_2 dans le cas simple où $\lambda_i = 0$ pour $i > 4$.

On remarque que quelle que soit la valeur du paramètre λ_2, la première racine de la matrice R^{00} est nulle. Par conséquent, la matrice R^{00} n'est pas régulière.

Matrice R^{00}

λ_2	α_{00}^{0}	α_{00}^{1}	α_{00}^{3}
0	0	-2	-12
-1.33	$-5.14\ 10^{-14}$	-0.807	-11.54
-2.66	$-1.46\ 10^{-14}$	-0.26	-12.46
-4	$1.6\ 10^{-15}$	$-6.72\ 10^{-2}$	-14.91
-5.33	$2.69\ 10^{-14}$	$-1.47\ 10^{-3}$	-18.98

Matrice R^{10}

λ_2	α_{10}^{1}	α_{10}^{3}	α_{10}^{5}
0	-2	-12	-30
-1.33	-3.14	-1.18	-29.75
-2.66	-5.09	-12.62	-30.435
-4	-7.95	-14.24	-32.27
-5.33	-11.63	-16.55	-35.44

Tableau A-2-1

BUS LILLE

RECHERCHE DES VECTEURS PROPRES

La matrice R^{00} n'étant pas régulière, aucun sous-programme existant de recherche des vecteurs propres n'a pu être utilisé.

C'est pourquoi, nous avons mis en oeuvre un programme de calcul simultané de tous les vecteurs propres[6] applicable au cas de matrices non régulières. Ce programme a été mis au point au centre de calcul de Lille.

Les matrices X et les matrices inverses X^{-1} des vecteurs propres ont été calculées. La propriété $X^{-1}_{oi} = X^{-1}_{oo}\ \delta_{oi}$ a été également vérifiée numériquement.

CALCUL DES TERMES $A^{k}_{\ell m}$ DEFINISSANT L'AMPLITUDE DES DOMAINES DE RELAXATION

Le calcul des coefficients $A^{k}_{\ell m}$ a été effectué à partir des éléments de matrices des vecteurs propres X et de leurs matrices inverses X^{-1}

$$A^{k}_{00} = \frac{1}{3} \sum_{i=0}^{N-1} \sum_{j=0}^{N-1} (2j+1)\ X^{-1(00)}_{ki}\ X^{00}_{1,k}\ \langle D^{j}_{00} \rangle\ C(j,1,i,0,0)\ C(j,1,i,0,0)$$

$$A^{k}_{10} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=0}^{N-1} (2j+1)\ X^{-1(10)}_{ki}\ X^{(10)}_{1,k}\ \langle D^{j}_{00} \rangle\ C(j,1,i,0,1)\ C(j,1,i,0,0)$$

avec $\langle D^{j}_{00} \rangle = X^{-1}_{00}\ X_{j0}/(2j+1)$

L'analyse de ces relations montre que, pour calculer les coefficients A^{k}_{10} il faut au préalable déterminer les vecteurs propres de la matrice R^{00}.

Nous donnons, à titre d'exemple, les premiers coefficients A^{k}_{00} en fonction de λ_2, obtenus dans le cas simple où $\lambda_4 = 0$ pour la matrice R^{00}

λ_2	0	-1.33	-2.66	-4	-5.33
A^{0}_{00}	0	$1.18\ 10^{-26}$	$1.16\ 10^{-23}$	$1.21\ 10^{-19}$	$1.80\ 10^{-17}$
A^{1}_{00}	0.333	0.528	0.695	0.80	0.856
A^{2}_{00}	0	$1.05\ 10^{-24}$	$1.59\ 10^{-20}$	$7.56\ 10^{-20}$	$2.31\ 10^{-18}$
A^{3}_{00}	0	$3.65\ 10^{-3}$	$8.79\ 10^{-3}$	$8.24\ 10^{-3}$	$5.16\ 10^{-3}$

On remarque que les termes d'ordre pair (k=0, k=2) sont nuls. Par conséquent, seuls les coefficients $\alpha^{k}_{\ell m}$ d'indice impair sont à prendre en considération.

B) COURBES THEORIQUES DES PARAMETRES DE RELAXATION

Une analyse numérique des différents coefficients $A^k_{\ell m}$ pour un paramètre d'ordre variant entre 0,3 et 0,7 montre :

- que dans la direction parallèle de mesure (matrice R^{00}) seuls les termes obtenus avec k = 1 sont à prendre en considération. Les coefficients d'ordre supérieur sont négligeables ;

- que, par contre, dans la direction perpendiculaire (matrice R^{10}) le terme d'indice 3 apporte une petite contribution à la relaxation.

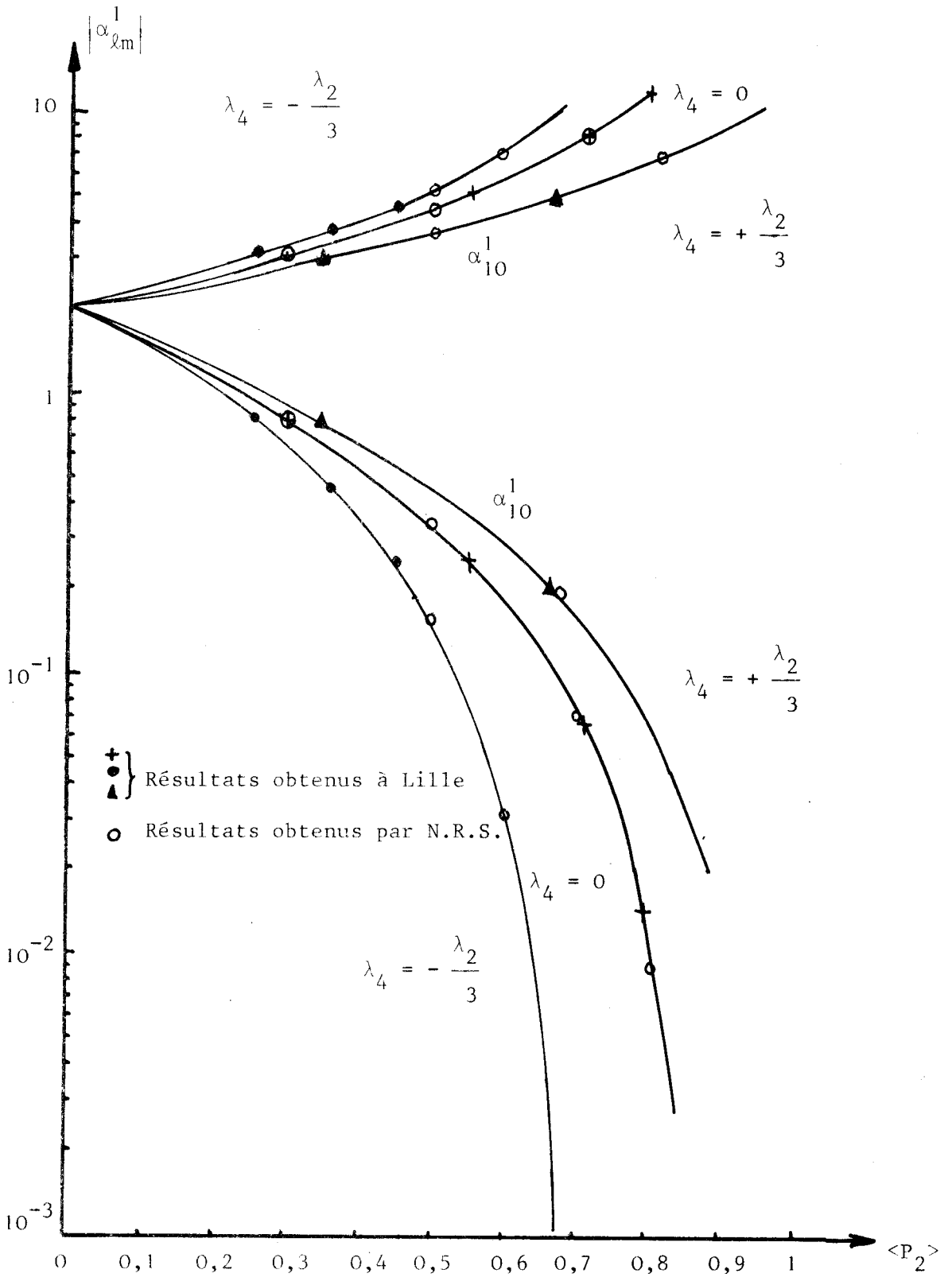
Sur la figure A-2-1 nous donnons les variations de la 1ère racine non nulle des matrices R^{00} et R^{10} en fonction du paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$. Le rapport $\frac{\lambda_4}{\lambda_2}$ est pris constant et égale à $\pm\frac{1}{3}$ et 0. Toutes ces valeurs ont été calculées en supposant $D_{/\!/} / D_{\perp} = 1$. On retrouve les valeurs données par N.R.S.

On remarque que le coefficient α^1_{00} dépend fortement de la valeur du paramètre d'ordre. Par contre, la valeur de α^1_{10} varie faiblement avec la barrière de potentiel nématique.

Les variations de α^3_{10} sont également représentées (Figure A-2-3)

Sur la figure A-2-2 nous donnons les variations des coefficients $A^1_{\ell m}$ en fonction de $\langle P_2 \rangle$. Ces coefficients varient linéairement en fonction du paramètre d'ordre et sont indépendants du rapport $\frac{\lambda_4}{\lambda_2}$.

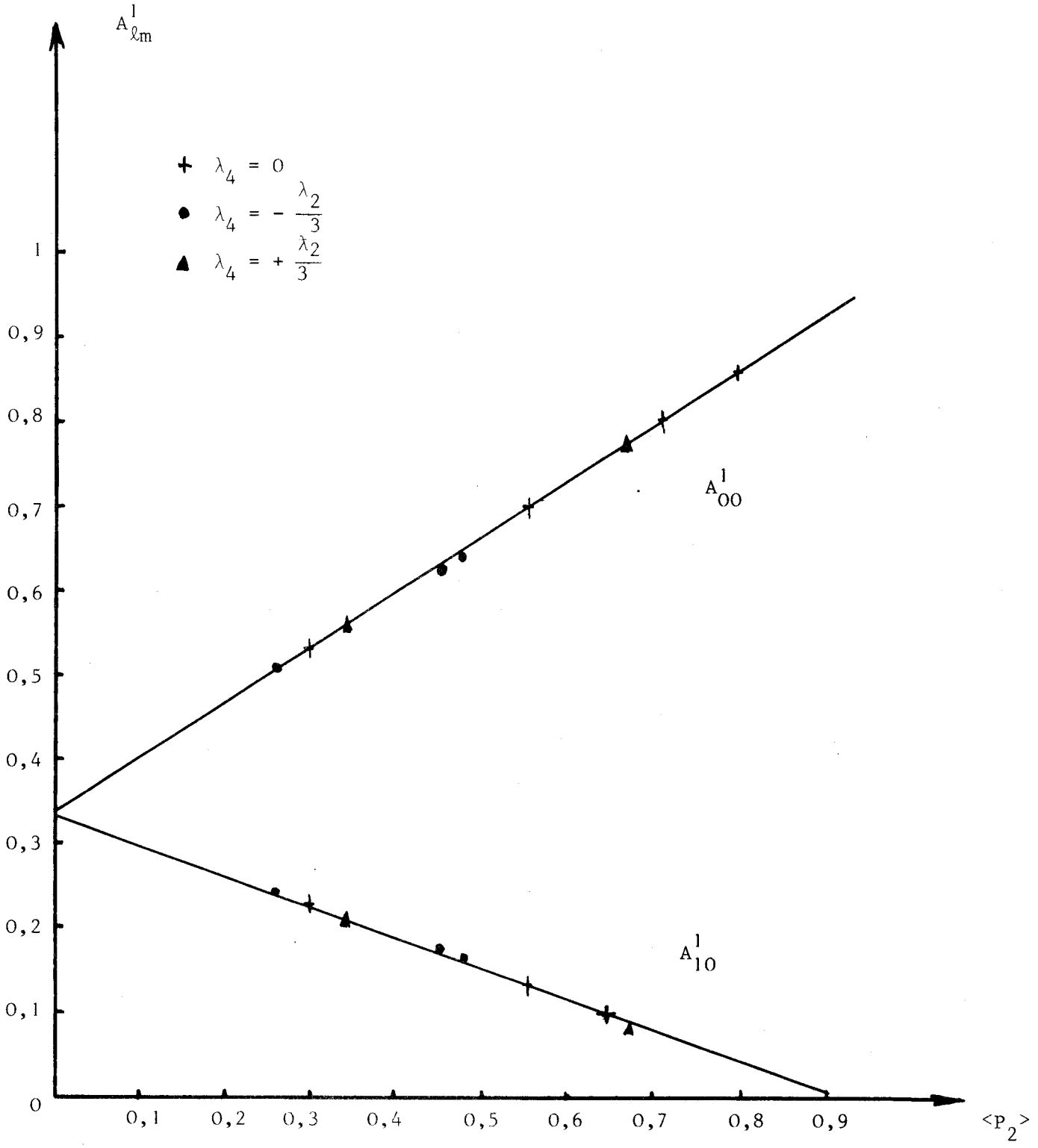
Nous avons également tracé les variations de A^3_{10} (Figure A-2-3).



VARIATIONS DE LA PREMIERE RACINE NON NULLE DES MATRICES R^{00} ET R^{10}

Figure A-2-1

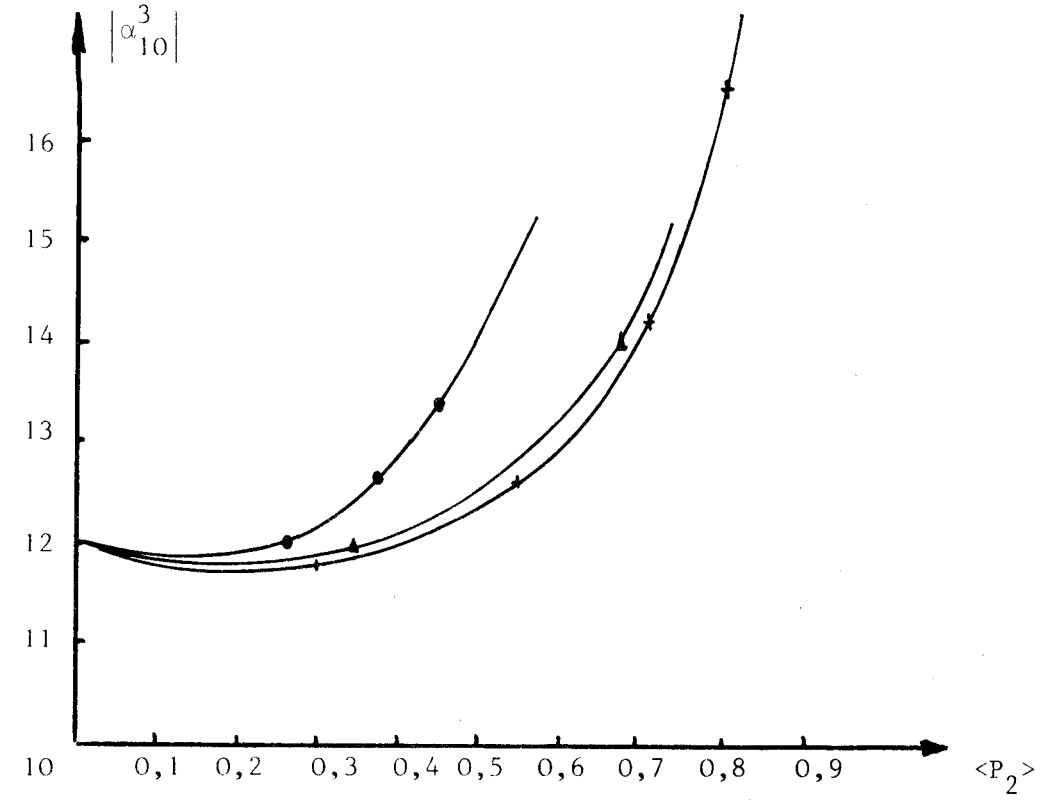
BUS LILLE

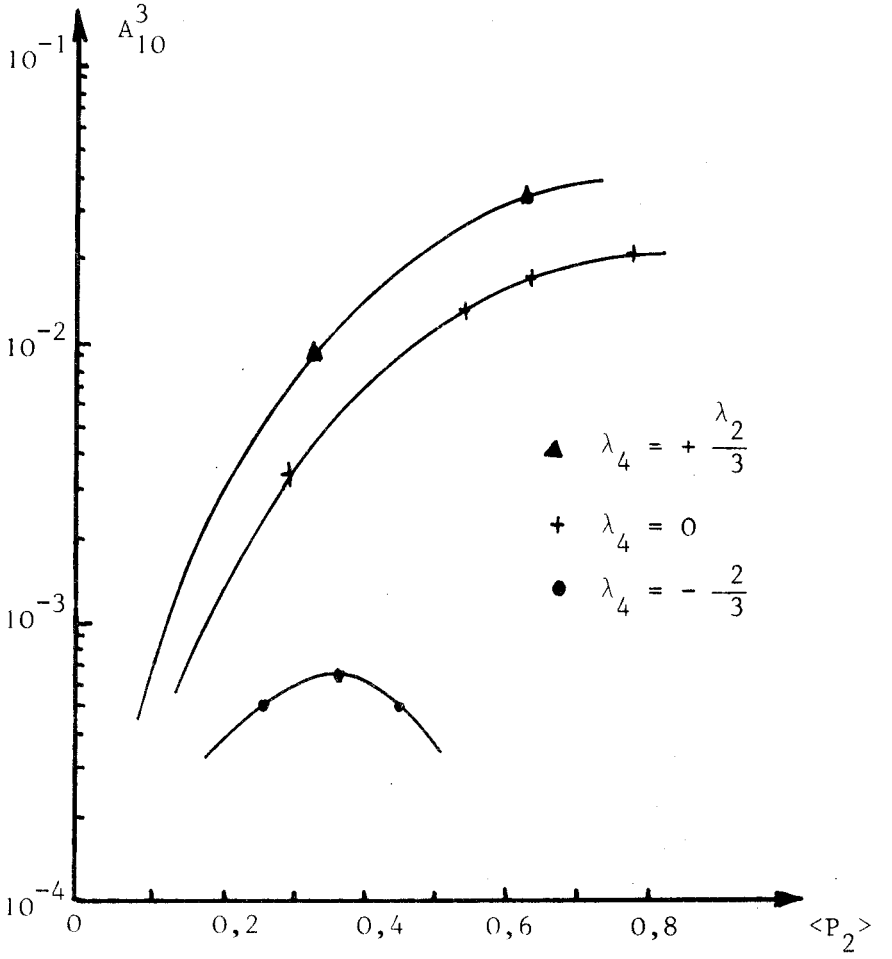


VARIATIONS DES COEFFICIENTS $A^1_{\ell m}$ EN FONCTION DU PARAMETRE D'ORDRE

Figure A-2-2

BUS LILLE





SUS LILLE

VARIATIONS DES COEFFICIENTS α^3_{10} ET A^3_{10} EN FONCTION DU PARAMETRE D'ORDRE

Figure A-2-3

A N N E X E 3

INFLUENCE DE L'INTRODUCTION DU POLYNOME DE LEGENDRE DE DEGRE 4 SUR LA FORME DU POTENTIEL ET SUR LES PARAMETRES DE RELAXATION

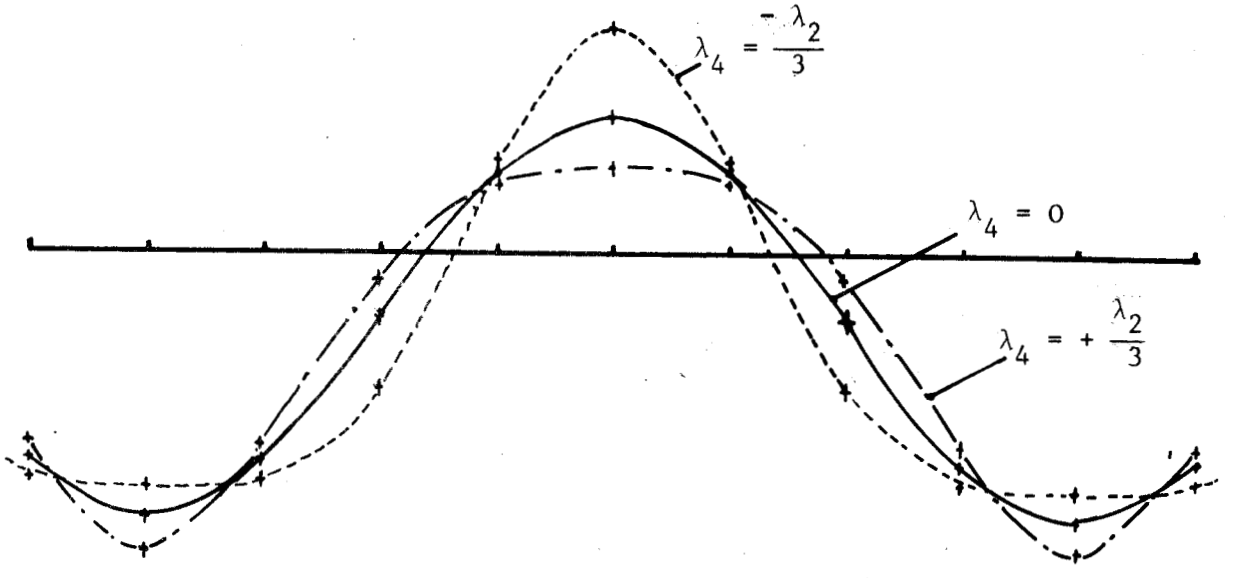
La théorie de Nordio, Rigatti et Segré permet d'introduire, de façon simple, différentes formes de potentiel nématique.

Compte tenu de cette possibilité, nous avons étudié comment l'introduction d'un terme d'ordre 4 dans le développement du potentiel nématique en polynômes de Legendre modifie la forme de celui-ci et son influence sur les principaux paramètres de relaxation.

FORME DU PUITS DE POTENTIEL

Cette étude a été faite pour un même ordre nématique caractérisé par $\langle P_2 \rangle$. A chaque valeur de $\langle P_2 \rangle$ choisie correspond un couple (λ_2, λ_4) qui caractérise la forme du potentiel.

Sur la figure A-3-1 nous avons tracé les différentes formes de potentiel correspondant à $\langle P_2 \rangle = 0{,}5$ respectivement pour $\frac{\lambda_4}{\lambda_2} = -\frac{1}{3}$, $\frac{\lambda_4}{\lambda_2} = 0$, $\frac{\lambda_4}{\lambda_2} = +\frac{1}{3}$.



INFLUENCE DU COEFFICIENT λ_4 SUR LA FORME DU PUITS DE POTENTIEL NEMATIQUE POUR UN PARAMETRE D'ORDRE $\langle P_2 \rangle = 0{,}5$

Figure A-3-1

On note tout d'abord aucune modification de l'allure générale du puits. Les modifications sont donc exclusivement quantitatives.

On remarque :

- que la hauteur de la barrière de potentiel la plus importante est obtenue pour $\frac{\lambda_4}{\lambda_2} = -\frac{1}{3}$ et que le puits pour cette valeur est plus large que dans le cas où $\lambda_4 = 0$;

- qu'inversement, la hauteur de la barrière de potentiel la plus faible est obtenue pour $\frac{\lambda_4}{\lambda_2} = +\frac{1}{3}$ et qu'il y a dans ce cas rétrécissement de la forme du puits.

INFLUENCE SUR LE TEMPS DE CORRELATION α^1_{00}

L'augmentation de la hauteur de la barrière de potentiel doit entraîner un déplacement de la fréquence de basculement vers les basses fréquences : c'est ce que l'on observe théoriquement : $(\alpha^1_{00})_{\frac{\lambda_4}{\lambda_2} = -\frac{1}{3}} < (\alpha^1_{00})_{\frac{\lambda_4}{\lambda_2} = 0} < (\alpha^1_{00})_{\frac{\lambda_4}{\lambda_2} = +\frac{1}{3}}$

INFLUENCE SUR LES AMPLITUDES A^1_{00} ET A^1_{10}

L'introduction du terme supplémentaire dans le développement du potentiel ne modifie pas les valeurs des coefficients A^1_{00} et A^1_{10} qui caractérisent respectivement le mécanisme de basculement et de libration.

Ce résultat est prévisible du fait que ces deux coefficients sont directement proportionnels au paramètre d'ordre.

ANNEXE 4

CALCUL DES FONCTIONS DE CORRELATION EXPERIMENTALES A L'INSTANT 0 DES DIFFERENTS DOMAINES ELEMENTAIRES

Au paragraphe 2-3 du chapitre IV, nous avons déterminé les fonctions de corrélation théoriques à l'instant 0 des différents domaines élémentaires. Les expressions obtenues ont été ensuite comparées aux fonctions de corrélations calculées à partir des résultats expérimentaux. Dans cette annexe, nous montrons comment nous avons effectué le calcul des fonctions de corrélations expérimentales à l'instant 0 des différents domaines élémentaires.

Ce calcul s'effectue en deux phases :

- Dans une première phase, on détermine les coefficients notés a_i^k et τ_i^k ($i = /\!/$ ou $\perp$) qui définissent les fonctions de corrélation normalisées dans les deux directions de mesure. Cette détermination est effectuée à partir des valeurs expérimentales de ε' et ε'' en fonction de la fréquence.

- Dans une seconde phase, on calcule les fonctions de corrélations des différents domaines élémentaires à partir des coefficients a_i^k.

1ère PHASE : CALCUL DES COEFFICIENTS a_i^k ET τ_i^k QUI DEFINISSENT LES FONCTIONS DE CORRELATION NORMALISEES.

Nous utiliserons dans ce calcul les relations établies par Luckhurst et Zannoni[7] présentées dans le chapitre I. Ces relations s'écrivent dans le cas simplifié d'une cavité sphérique :

$$\frac{(\varepsilon^*_{/\!/} - \varepsilon_{\infty/\!/})(2\varepsilon^*_{/\!/} + \varepsilon_{s/\!/})}{\varepsilon^*} = \frac{(\varepsilon_{s/\!/} - \varepsilon_{\infty/\!/})(2\varepsilon_{s/\!/} + \varepsilon_{\infty/\!/})}{\varepsilon_{s/\!/}} \sum_k \frac{a^k_{/\!/}}{1+j\omega\tau^k_{/\!/}}$$

$$\frac{(\varepsilon^*_{\perp} - \varepsilon_{\infty\perp})(2\varepsilon^*_{\perp} + \varepsilon_{s\perp})}{\varepsilon^*_{\perp}} = \frac{(\varepsilon_{s\perp} - \varepsilon_{\infty\perp})(2\varepsilon_{s\perp} + \varepsilon_{\infty\perp})}{\varepsilon_{s\perp}} \sum_k \frac{a^k_{\perp}}{1+j\omega\tau^k_{\perp}} \qquad (1)$$

Dans ces expressions les a_i^k et les τ_i^k ($i = /\!/$ ou $\perp$) sont respectivement les poids et les temps caractéristiques des fonctions de corrélation normalisées des composantes du moment dipolaire dans les deux directions de mesures. Ces fonctions s'écrivent dans le cas général :

$$\varphi_{//}(t) = \frac{\Phi_{//}(t)}{\Phi_{//}(0)} = \frac{\langle \mu_Z(0)\ \mu_Z(t)\rangle}{\langle \mu_Z(0)\ \mu_Z(0)\rangle} = \sum_k a^k_{//}\ e^{-\frac{t}{\tau^k_{//}}}$$

$$\text{avec } \sum_k a^k_{//} = 1 \qquad (2)$$

$$\varphi_{\perp}(t) = \frac{\Phi_{\perp}(t)}{\Phi_{\perp}(0)} = \frac{\langle \mu_X(0)\ \mu_X(t)\rangle}{\langle \mu_X(0)\ \mu_X(0)\rangle} = \sum_k a^k_{\perp}\ e^{-\frac{t}{\tau^k_{\perp}}}$$

$$\text{avec } \sum_k a^k_{\perp} = 1$$

Pour le calcul des a^k_i , nous utiliserons la procédure proposée par J.M. WACRENIER[8] que nous rappelons brièvement.

Posons :

$$\delta^k_i = \frac{(\varepsilon_{s_i} - \varepsilon_{\infty_i})(2\varepsilon_{s_i} + \varepsilon_{\infty_i})}{2\ \varepsilon_{s_i}}\ a^k_i \quad \text{avec} \quad i = // \text{ ou } \perp \qquad (3)$$

il vient

$$\frac{(\varepsilon^*_i - \varepsilon_{\infty_i})(2\varepsilon^*_i + \varepsilon_{\infty_i})}{\varepsilon^*_i} = \sum_k \frac{2\ \delta^k_i}{1+j\omega\tau^k_i} \qquad (4)$$

BUS LILLE

Introduisons également la permittivité "fictive" complexe du diélectrique ε^*_f définie par :

$$\varepsilon^*_{i_f} = \varepsilon'_{i_f} - j\varepsilon''_{i_f} = \varepsilon_{\infty_i} + \sum_k \frac{\delta^k_i}{1+j\omega\tau^k_i} \qquad (5)$$

ε^*_f est la permittivité complexe d'un matériau fictif dont les temps de relaxation macroscopiques Debye seraient égaux aux τ^k_i .

Nous obtenons :

$$\varepsilon^*_{i_f} = \varepsilon_{\infty_i} + \frac{(\varepsilon^*_i - \varepsilon_{\infty_i})(2\varepsilon^*_i + \varepsilon_{\infty_i})}{2\ \varepsilon^*_i} \qquad (6)$$

d'où

$$\varepsilon'_{i_f} = \frac{\varepsilon_{\infty_i}}{2} + \varepsilon'_i \left[1 - \frac{\varepsilon^2_{\infty_i}}{2(\varepsilon'^2_i + \varepsilon''^2_i)}\right]$$

$$\varepsilon''_{i_f} = \varepsilon''_i \left[1 + \frac{\varepsilon^2_{\infty_i}}{2(\varepsilon'^2_i + \varepsilon''^2_i)}\right] \qquad (7)$$

A partir des valeurs expérimentales ε_i', ε_i'' et $\varepsilon_{\infty i}$ et des relations (7) nous calculons les valeurs ε_{i_f}' et ε_{i_f}'' en fonction de la fréquence. Ces valeurs reportées dans la relation (5) permettent de déterminer les coefficients δ_i^k et τ_i^k à l'aide de la méthode de décomposition d'un domaine distribué en domaines élémentaires développée par Ravalitera. Les valeurs des coefficients a_i^k sont calculées en utilisant la relation (3). Par conséquent, la méthode précédente permet de déterminer les a_i^k et les τ_i^k à partir des données expérimentales.

Remarque :

L'analyse de ces relations montre que l'allure du domaine d'absorption est peu modifié lorsque la permittivité statique ε_s est grande vis-à-vis de la permittivité infinie. Ainsi, le domaine obtenu pour $\vec{E} \,//\, \vec{n}$ est peu affecté par cette transformation.

2ème PHASE : CALCUL DES FONCTIONS DE CORRELATION EXPERIMENTALES A L'INSTANT t = 0 DES DIFFERENTS DOMAINES ELEMENTAIRES

Les fonctions de corrélation expérimentales sont données par les relations :

$$\Phi_{//}(t) = \Phi_{//}(0) \sum_k a_{//}^k \, e^{-\frac{t}{\tau_{//}^k}}$$

$$\Phi_{\perp}(t) = \Phi_{\perp}(0) \sum_k a_{\perp}^k \, e^{-\frac{t}{\tau_{\perp}^k}} \qquad (8)$$

Dans ces relations, nous avons introduit les fonctions de corrélation à l'instant t = 0, $\Phi_{//}(0)$ et $\Phi_{\perp}(0)$ qui sont reliées aux permittivités statiques par les expressions (9)

$$\varepsilon_{s_{//}} - \varepsilon_{\infty_{//}} = \frac{3\varepsilon_{s_{//}}}{2\varepsilon_{s_{//}} + \varepsilon_{\infty_{//}}} \frac{N}{3kT} \Phi_{//}(0)$$

$$\varepsilon_{s_{\perp}} - \varepsilon_{\infty_{\perp}} = \frac{3\varepsilon_{s_{\perp}}}{2\varepsilon_{s_{\perp}} + \varepsilon_{\infty_{\perp}}} \frac{N}{3kT} \Phi_{\perp}(0) \qquad (9)$$

En faisant t = 0 dans (8) nous obtenons la relation (10)

$$\sum_k a_i^k = 1 \qquad (10)$$

L'analyse des résultats expérimentaux montre :

-que dans la direction parallèle nous obtenons un seul domaine par conséquent : $a_{//} = 1$

-que dans la direction perpendiculaire nous obtenons 3 domaines(notés A,B,C), nous avons donc : $a_{\perp}^{A} + a_{\perp}^{B} + a_{\perp}^{C} = 1$.

La fonction de corrélation $\Phi_{\perp}(0)$ peut se mettre dans ce cas sous la forme de 3 termes correspondant respectivement aux domaines élémentaires expérimentaux A, B et C.

$$\Phi_{\perp}(0) = \Phi_{\perp}^{A}(0) + \Phi_{\perp}^{B}(0) + \Phi_{\perp}^{C}(0) \quad (11)$$

où $\Phi_{\perp}^{A}(0)$, $\Phi_{\perp}^{B}(0)$, $\Phi_{\perp}^{C}(0)$ désignent respectivement les fonctions de corrélation attachées aux domaines A, B, C.

En reportant (10) et (11) dans (9), nous obtenons :

dans la direction //

$$(\varepsilon_{s_{//}} - \varepsilon_{\infty_{//}})\, a_{//} = \frac{N}{3kT} \frac{3\varepsilon_{s_{//}}}{2\varepsilon_{s_{//}} + \varepsilon_{\infty_{//}}} \Phi_{//}(0)$$

dans la direction $\perp$

$$(\varepsilon_{s_{\perp}} - \varepsilon_{\infty_{\perp}})\, a_{\perp}^{A} + (\varepsilon_{s_{\perp}} - \varepsilon_{\infty_{\perp}})\, a_{\perp}^{B} + (\varepsilon_{s_{\perp}} - \varepsilon_{\infty_{\perp}})\, a_{\perp}^{C} = \frac{N}{3kT} \frac{3\varepsilon_{s_{\perp}}}{2\varepsilon_{s_{\perp}} + \varepsilon_{\infty_{\perp}}} (\Phi_{\perp}^{A}(0) + \Phi_{\perp}^{B}(0) + \Phi_{\perp}^{C}(0))$$

En identifiant, nous obtenons :

$$(\varepsilon_{s_{\perp}} - \varepsilon_{\infty_{\perp}})\, a_{\perp}^{A} = \frac{N}{3kT} \frac{3\varepsilon_{s_{\perp}}}{2\varepsilon_{s_{\perp}} + \varepsilon_{\infty_{\perp}}} \Phi_{\perp}^{A}(0)$$

$$(\varepsilon_{s_{\perp}} - \varepsilon_{\infty_{\perp}})\, a_{\perp}^{B} = \frac{N}{3kT} \frac{3\varepsilon_{s_{\perp}}}{2\varepsilon_{s_{\perp}} + \varepsilon_{\infty_{\perp}}} \Phi_{\perp}^{B}(0)$$

$$(\varepsilon_{s_{\perp}} - \varepsilon_{\infty_{\perp}})\, a_{\perp}^{C} = \frac{N}{3kT} \frac{3\varepsilon_{s_{\perp}}}{2\varepsilon_{s_{\perp}} + \varepsilon_{\infty_{\perp}}} \Phi_{\perp}^{C}(0)$$

Des valeurs des coefficients a_i^k, nous déduisons les fonctions de corrélations expérimentales $\Phi_{//}(0)$, $\Phi_{\perp}^{A}(0)$, $\Phi_{\perp}^{B}(0)$, $\Phi_{\perp}^{C}(0)$ à l'instant 0 des différents domaines élémentaires. Les valeurs des fonctions de corrélation expérimentales à l'instant 0 sont reportées dans le tableau A-4-1.

	P. C. B.			H. C. B.		
	$2\,\delta_i^k$	a_i^k	$\frac{N}{3kT}\,\Phi_i^k = K\,\Phi_i^k$	$2\,\delta_i^k$	a_i^k	$\frac{N}{3kT}\,\Phi_i^k = K\Phi_i^k$
Domaine //	$2\,\delta_{//} = 16$	$a_{//} = 1$	$K\Phi_{//} = 10.72$	$2\delta_{//} = 14$	$a_{//} = 1$	$K\Phi_{//} = 9.34$
Domaine A	$2\,\delta_{\perp}^A = 1.42$	$a_{\perp}^A = 0.28$	$K\Phi_{\perp}^A = 0.96$	$2\delta_{\perp}^A = 1.4$	$a_{\perp}^A = 0.33$	$K\Phi_{\perp}^A = 0.95$
Domaine B	$2\,\delta_{\perp}^B = 2.77$	$a_{\perp}^B = 0.55$	$K\Phi_{\perp}^B = 1.89$	$2\delta_{\perp}^B = 2$	$a_{\perp}^B = 0.48$	$K\Phi_{\perp}^B = 1.39$
Domaine C	$2\,\delta_{\perp}^C = 0.84$	$a_{\perp}^C = 0.17$	$K\Phi_{\perp}^C = 0.59$	$2\delta_{\perp}^C = 0.8$	$a_{\perp}^C = 0.19$	$K\Phi_{\perp}^C = 0.55$

δ_i^k = amplitudes des domaines élémentaires dans la décomposition en ε^*_{fictif}

a_i^k = coefficients des fonctions de corrélation normalisées : $\Phi_{//} = \sum_k a_{//}^k \; e^{-\frac{t}{\tau_{//}^k}}$ et $\Phi_{\perp} = \sum_k a_{\perp}^k \; e^{-\frac{t}{\tau_{\perp}^k}}$

Φ_i^k = fonctions de corrélation à t = 0 des domaines élémentaires.

CALCUL DES FONCTIONS DE CORRELATION EXPERIMENTALES A t = 0 DES DOMAINES ELEMENTAIRES

BUS LILLE

Tableau A-4-1

A N N E X E 5

CALCUL DU PARAMETRE D'ORDRE EN FONCTION DU POTENTIEL NEMATIQUE.

Au cours de ce travail, nous avons souvent effectué le passage du potentiel nématique caractérisé par le couple (λ_2, λ_4) au paramètre d'ordre. Nous montrons dans cette annexe comment la correspondance peut être faite pour les valeurs des paramètres utilisées dans cette étude

Le paramètre d'ordre, défini par $\frac{<3\cos^2\Theta>-1}{2} = <P_2>$, est calculé en supposant une loi statistique du type Boltzmann exp (-V/kT)

$$<\cos^2\Theta> \frac{\int_0^{\pi} \cos^2\Theta \; e^{-\frac{\lambda_2}{2}(3\cos^2\Theta-1) - \frac{\lambda_4}{8}(35\cos^4\Theta - 30\cos^2\Theta + 3)} \sin\Theta \, d\Theta}{\int_0^{\pi} e^{-\frac{\lambda_2}{2}(3\cos^2\Theta-1) - \frac{\lambda_4}{8}(35\cos^4\Theta - 30\cos^2\Theta + 3)} \sin\Theta \, d\Theta}$$

Le calcul a été effectué numériquement sur HP 67 . Les résultats obtenus sont donnés sur la figure A-5-1 pour $\frac{\lambda_4}{\lambda_2} = -\frac{1}{3}$, $\lambda_4 = 0$, $\frac{\lambda_4}{\lambda_2} = +\frac{1}{3}$

La vérification du programme est effectuée en utilisant les résultats relatifs à la fonction d'erreur[10]

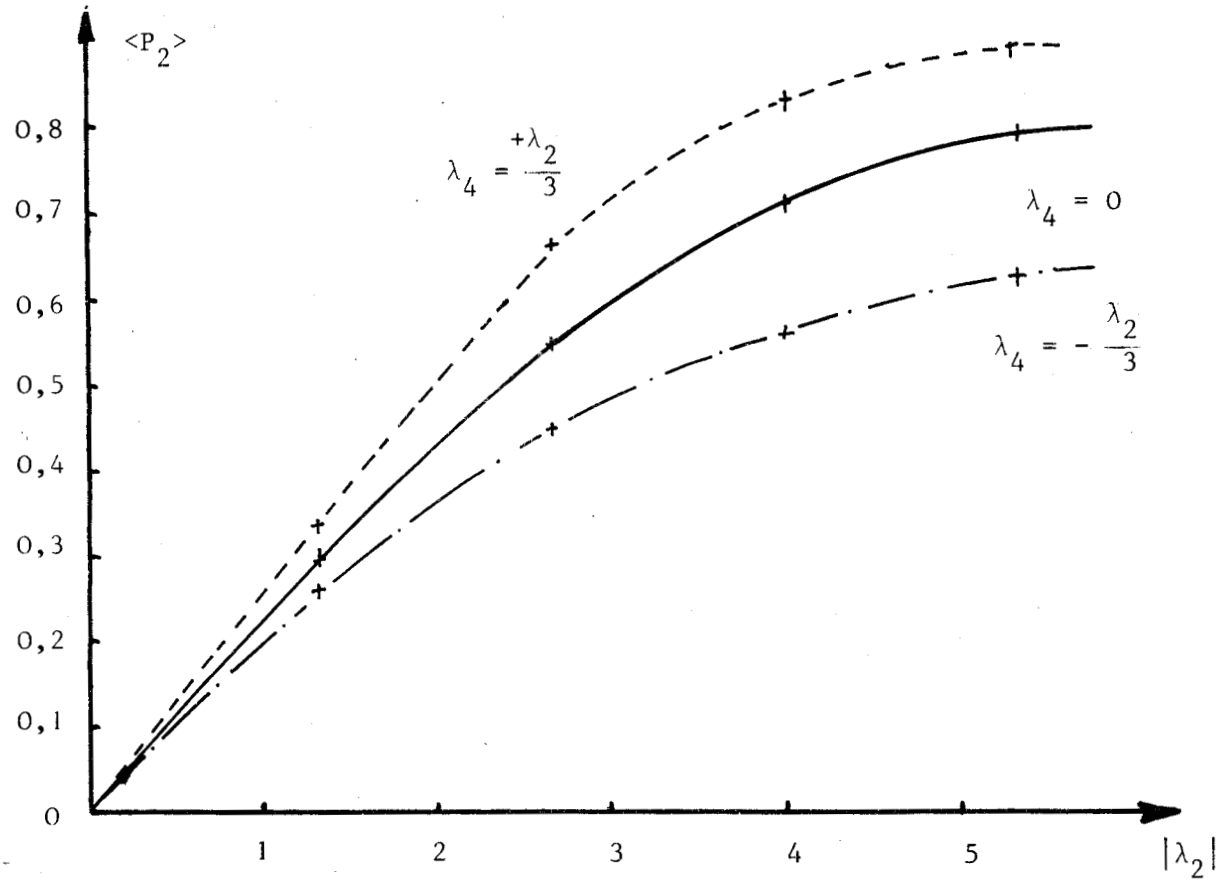


Figure A-5-1

BIBLIOGRAPHIE DES ANNEXES

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

1) NORDIO P.L., RIGATTI G. et SEGRE U., Mol. Physics 25 (1973) 1.129

2) KUBO R., J. phys. Soc. Japan 12 (1957) 1957

3) ROSE M.E., Elementary theory of angular momentum (Wiley) 1957

4) HUMPHRIES R.L., JAMES P.G. et LUCKHURST G.R., J.C.S. Faraday Trans II 68 (1972) 1031

5) CONDON E.U., SHORTLEY G.H., the theory of atomic spectra, Cambridge U.P., Cambridge, England 1953

6) DURAND E., Solutions numériques des équations algébriques, Tome II (Masson) 1961

7) LUCKHURST G.R., ZANNONI C. , Proc. R. Soc. Lond. A. 343 (1975) 389

8) WACRENIER J.M., Thèse Doctorat d'Etat (Lille) 1975

9) RAVALITERA G. , Thèse Doctorat 3ème cycle (Lille) 1975
CHAPOTON A., RAVALITERA G., CHOQUET M., VANDORPE B. et GENGEMBRE L., Rev. phys. appl. 10 (1975) 153

10) ANGOT A., Compléments de mathématiques , Editions de la revue d'optique 1961

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : STRUCTURE ET PROPRIETES DES CRISTAUX LIQUIDES.
ETUDE DES NEMATIQUES PAR LA METHODE DIELECTRIQUE.

1) INTRODUCTION 5

2) STRUCTURE ET CLASSIFICATION DES CRISTAUX LIQUIDES 5

2 - 1 - CARACTERE DES MOLECULES CONSTITUANT LA MESOPHASE 5

2 - 2 - CLASSIFICATION DES PHASES MESOMORPHES 6
2 - 2 - 1 - La phase nématique 6
2 - 2 - 2 - La phase cholestérique 6
2 - 2 - 3 - Les phases smectiques 7

3) ORDRE A LONGUE ET COURTE DISTANCE DANS LA PHASE NEMATIQUE 8

3 - 1 - DEFINITION D'UN ORDRE ORIENTATIONNEL A LONGUE DISTANCE..... 8
3 - 2 - THEORIE STATISTIQUE DE L'ORDRE NEMATIQUE..... 9
3 - 3 - ORDRE A COURTE DISTANCE 11

4) MODIFICATION DE L'ALIGNEMENT..... 12

4 - 1 - EFFET DE SURFACE 12
4 - 2 - PROPRIETES DIAMAGNETIQUES ET EFFET DE CHAMP MAGNETIQUE..... 13

5) ETUDE DES NEMATIQUES PAR LA METHODE DIELECTRIQUE..... 13

5 - 1 - RAPPEL SUR LES RESULTATS DE LA RELAXATION DIELECTRIQUE DANS LES NEMATIQUES 13

5 - 2 - MODELES THEORIQUES DE LA RELAXATION DIELECTRIQUE DANS LES LIQUIDES ANISOTROPES 14
5 - 2 - 1 - Théorie de Martin, Meier et Saupe 14
5 - 2 - 2 - Théorie de Nordio, Rigatti et Segré..... 15

CHAPITRE II : RESULTATS EXPERIMENTAUX

1) CHOIX DES PRODUITS ETUDIES 20

2) TECHNIQUES DE MESURE 23

2 - 1 - LES TECHNIQUES DE MESURE DE LA PERMITTIVITE STATIQUE EN PHASE DILUEE. 23

2 - 2 - LES TECHNIQUES DE MESURE DE LA PERMITTIVITE COMPLEXE..... 23

2 - 2 - 1 - Les cellules de mesure 23

a) Cellule à constantes localisées 1 Hz - 1 GHz 25

b) Cellule guide d'ondes 7-26 GHz 26

2 - 2 - 2 - Les dispositifs de mesure 26

2 - 2 - 3 - Précision des mesures 31

2 - 3 - LES TECHNIQUES UTILISEES DANS L'ETUDE EN PHASE NEMATIQUE GELEE..... 31

2 - 4 - LES TECHNOLOGIES ANNEXES 32

2 - 4 - 1 - Les dispositifs de mise en température des échantillons..... 32

2 - 4 - 2 - La technique d'orientation des échantillons 32

3) LES RESULTATS EXPERIMENTAUX 32

3 - 1 - LES RESULTATS OBTENUS EN REGIME STATIQUE 32

3 - 1 - 1 - Permittivité des produits purs en phases nématique et liquide... 32

3 - 1 - 2 - Permittivité du H.C.B. dilué dans le n-octane (phase isotrope).. 35

3 - 2 - LES RESULTATS OBTENUS EN REGIME DYNAMIQUE 37

3 - 2 - 1 - Phase nématique 37

a) Direction $\vec{E} \parallel \vec{n}$ 37

b) Direction $\vec{E} \perp \vec{n}$ 37

c) Anisotropie fonction de la fréquence..... 42

3 - 2 - 2 - Phase isotrope..... 42

3 - 2 - 3 - Phase nématique gelée 42

3 - 3 - CARACTERISTIQUES DES RESULTATS OBTENUS EN REGIME DYNAMIQUE 46

CHAPITRE III : ANALYSE ET INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

1) INTERPRETATION DE LA POLARISATION STATIQUE 50

1 - 1 - ANALYSE DES RESULTATS OBTENUS AVEC LE P.C.B. et 1e H.C.B..... 50

1 - 2 - ANALYSE DES RESULTATS OBTENUS EN PHASE DILUEE 50

2) ANALYSE ET INTERPRETATION DE LA POLARISATION DYNAMIQUE 51

2 - 1 - RESULTATS RELATIFS AU P.C.B. ET AU H.C.B. 51

2 - 1 - 1 - Direction $\vec{E} \parallel \vec{n}$ 51

2 - 1 - 2 - Direction $\vec{E} \perp \vec{n}$ 56

Interprétation du domaine A 58

Discussion sur l'interprétation des domaines B et C..... 61

2 - 2 - RESULTATS RELATIFS AU MELANGE E_3..... 64

2 - 2 - 1 - Phase nématique 64

2 - 2 - 2 - Phase nématique gelée..... 64

CHAPITRE IV : MODELE THEORIQUE DECRIVANT L'ABSORPTION BASSE FREQUENCE POUR $\vec{E} \perp \vec{n}$. EVALUATION DES PARAMETRES CARACTERISTIQUES DES NEMATIQUES.

1) MODELE THEORIQUE DECRIVANT L'ABSORPTION BASSE FREQUENCE POUR $\vec{E} \perp \vec{n}$ 68

1 - 1 - CAS D'UNE DEFORMATION PERMANENTE 68

1 - 1 - 1 - Calcul analytique des fonctions de corrélation 68

1 - 1 - 2 - Analyse des fonctions de corrélation et discussion..... 72

1 - 2 - CAS D'UNE DEFORMATION "LABILE" (GROUPEMENTS DE MOLECULES ASSOCIEES)... 73

1 - 2 - 1 - Calcul analytique des fonctions de corrélation 73

1 - 2 - 2 - Analyse des fonctions de corrélation et discussion..... 75

2) COMPARAISON DE L'ENSEMBLE DES RESULTATS THEORIQUES ET EXPERIMENTAUX. EVALUATION DES GRANDEURS CARACTERISTIQUES DES NEMATIQUES P.C.B. ET H.C.B... 75

2 - 1 - COMPARAISON DES TEMPS DE RELAXATION THEORIQUES ET EXPERIMENTAUX (DUREE DE VIE MOYENNE DES GROUPEMENTS) 75

2 - 2 - COMPARAISON DES FONCTIONS DE CORRELATIONS à t = O THEORIQUES ET EXPERIMENTALES (VALEUR MOYENNE DE L'ANGLE β')..... 76

2 - 3 - COMPARAISON DES MOMENTS DIPOLAIRES (DIMENSION DES DOMAINES D'ASSOCIATIONS)..... 77

CONCLUSION 81

ANNEXES

ANNEXE 1 : *THEORIE DE LA RELAXATION DIELECTRIQUE DANS LES NEMATIQUES THEORIE DE NORDIO, RIGATTI, SEGRE* 83

CALCUL ANALYTIQUE DE LA FONCTION DE CORRELATION 83

PARAMETRES DE RELAXATION 87

ANNEXE 2 : *TRAITEMENT NUMERIQUE DONNANT LES PARAMETRES DE RELAXATION*..... 88

A) TRAITEMENT NUMERIQUE..... 88

Choix des paramètres 88

Construction des matrices $R_{ij}^{\ell m}$ 88

Recherche des valeurs propres 89

Recherche des vecteurs propres 91

Calcul des termes $A_{\ell m}^{k}$ définissant l'amplitude des domaines de relaxation 91

B) COURBES THEORIQUES DES PARAMETRES DE RELAXATION 92

ANNEXE 3 : *INFLUENCE DE L'INTRODUCTION DU POLYNOME DE LEGENDRE DE DEGRE 4 SUR LA FORME DU POTENTIEL ET SUR LES PARAMETRES PRINCIPAUX DE RELAXATION.* 96

FORME DU PUITS DE POTENTIEL..... 96

INFLUENCE SUR LE TEMPS DE CORRELATION α_{00}^{1} 97

INFLUENCE SUR LES AMPLITUDES A_{00}^{1} ET A_{10}^{1} 97

ANNEXE 4 : *CALCUL DES FONCTIONS DE CORRELATION EXPERIMENTALES A L'INSTANT 0 DES DIFFERENTS DOMAINES ELEMENTAIRES*..... 98

1ère PHASE : CALCUL DES COEFFICIENTS a_i^k ET τ_i^k QUI DEFINISSENT LES FONCTIONS DE CORRELATION NORMALISEES 98

2ème PHASE : CALCUL DES FONCTIONS DE CORRELATION EXPERIMENTALES A L'INSTANT t = 0 DES DIFFERENTS DOMAINES ELEMENTAIRES... 100

ANNEXE 5 : *CALCUL DU PARAMETRE D'ORDRE EN FONCTION DU POTENTIEL NEMATIQUE*..... 103