

BASIN 50376
376 1979
979 224
24
USTL

50 376
1979
224

D. E. A. d'Électronique

Mention : Électromagnétisme et micro-ondes

Contribution à l'étude des substances métamorphes

- Méthode de mesure de permittivité à faible volume d'échantillon entre 2 et 18 GHz
- Étude comparative de cinq cyanobiphenyles en phase isotrope



par Thierry GOUTSMEDT

SCD LILLE 1



D 030 297385 2

Présenté à l'université des sciences et techniques de Lille
le 10 juillet 1979

Sommaire

- Introduction

- des cellules liquides : Généralités

I Mesure de permittivité, à faible volume d'échantillon, entre 2 et 18 GHz

1. Description de la cellule

2. de base de mesure

3. Exploitation des résultats : calcul de ϵ^*

3.1. Méthode numérique

3.2. Vérification expérimentale

Annexe. Détermination des caractéristiques de la ligne de transmission par la méthode des différences finies

II Caractérisation en phase rectrice d'une série de métamatériaux : des cyanoacrylates.

1. des produits étudiés

2. des techniques de mesure utilisées

3. Résultats expérimentaux

4. Implications

- Conclusion

Introduction

L'équipe " Cristaux liquides ", du Centre Hyperfréquences et Semi-conducteurs, étudie les propriétés diélectriques des substances mésomorphes, dans une gamme de fréquences allant de 1 Hz à l'infrarouge lointain.

Les corps étudiés sont anisotropes, et les spectres diélectriques sont très différents, suivant l'orientation du champ électrique de mesure par rapport à l'axe optique du produit.

Les résultats déjà obtenus, notamment sur la série des cyanobiphenyles qui a fait l'objet de plusieurs thèses et publications du laboratoire [I, II, III], montrent, dans certains cas, l'existence de domaines d'absorption très distribués, en basse et moyenne fréquences. Les mécanismes qui les produisent ont pu être interprétés, par la mise au point d'une méthode numérique de décomposition en domaines élémentaires de type Debye, mais les résultats souffraient d'imprécision : Dans certaines bandes de fréquences, nous ne possédions pas de techniques adaptées à la caractérisation de ces substances, dont le coût prohibitif limitait le volume utilisable pour les mesures.

Ce mémoire relate, dans une première partie,

la réalisation et la mise au point d'une nouvelle cellule de mesure, à volume réduit d'échantillon, opérationnelle entre 2 et 18 GHz.

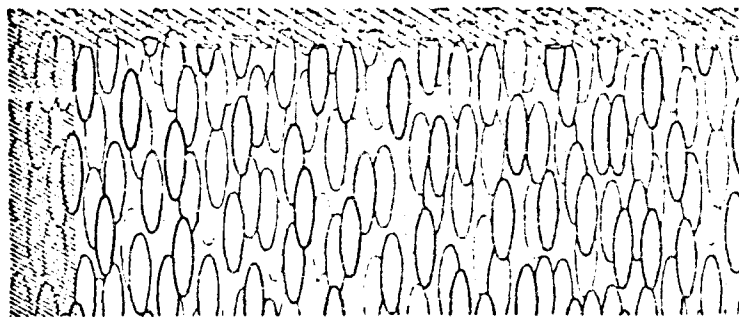
La seconde partie est consacrée à une étude comparative, menée en phase isotrope, d'une série de cinq cyanobiphényls, qui complète la connaissance de ces produits.

Les cristaux liquides: Généralités

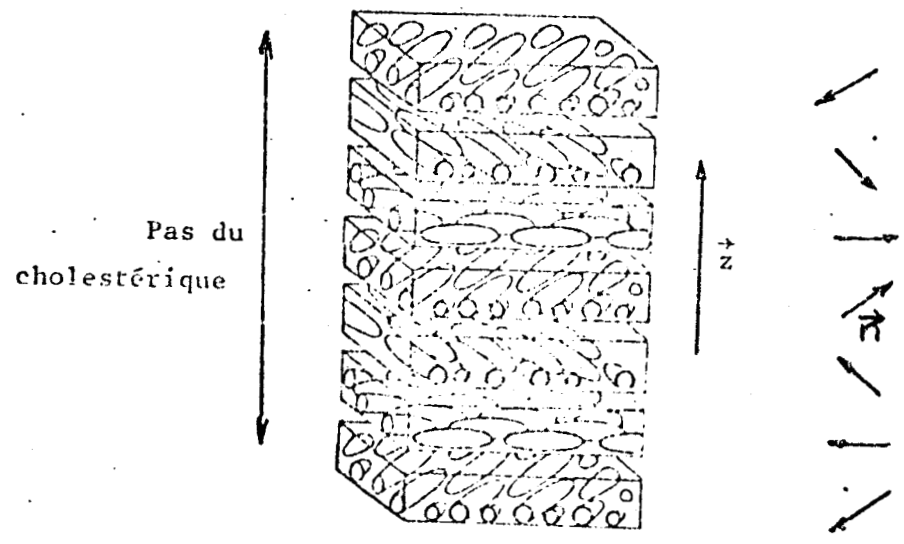
Ce sont des substances organiques présentant une ou plusieurs phases intermédiaires entre l'état solide (parfaitement ordonné) et l'état liquide. Leurs propriétés mécaniques et de symétrie se situent entre celles d'un cristal et celles d'un liquide.

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

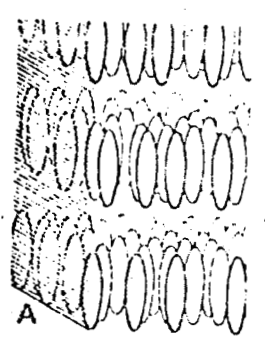
- Dans l'ordre nématique, toutes les molécules sont approximativement orientées dans la même direction, mais la position de leur centre de gravité ne présente pas d'ordre à longue distance.



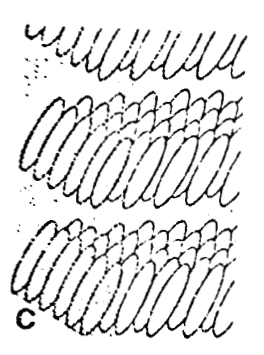
- Dans la phase cholestérique, les molécules sont disposées en couches parallèles. Dans chacune existe une direction d'alignement préférentielle \vec{m} , qui tourne continûment lorsqu'on se déplace dans la direction perpendiculaire à la couche, formant ainsi une structure périodique en hélice.



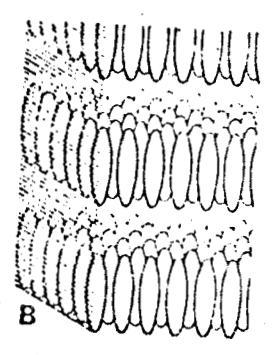
- Les smectiques, quant à eux, présentent une structure stratifiée : les centres de gravités des molécules sont arrangés en plans équidistants, la direction d'alignement étant la même dans chaque plan.



Smectique A



Smectique C



Smectique B

I Mesure de permittivité, à faible volume d'échantillon, entre 2 et 18 GHz.

I. 1. Description de la cellule.

Nous avons utilisé une structure coaxiale rectangulaire, dont le schéma simplifié est représenté sur la figure 1. L'interface entre les deux conducteurs est partiellement rempli d'un diélectrique qui permet :

- d'obtenir un champ électrique quasiment uniforme dans l'échantillon à mesurer.
- de limiter le volume effectif nécessaire à la mesure ($\approx 0,7 \text{ cm}^3$)

Ce diélectrique, constitué de plaques en silice transformante, qualité PURSIL K optique, a été choisi en fonction de trois critères principaux :

- Son excellente tenue en température (coefficient de dilatation thermique $\sim 5,4 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$)
- Sa faible valeur de son facteur de pertes diélectriques ($\epsilon' = 3,77, \text{tg } \delta = 8 \cdot 10^{-5}$)
- Sa précision d'usinage, qui facilite notamment la résolution des problèmes d'étanchéité.

La cellule est limitée, d'un côté par un court-circuit, de l'autre par un mica de $2/10 \text{ mm}$ d'épaisseur, qui définit le plan d'entrée. Le mica a été préféré à d'autres diélectriques, tels que mylon, mylar, teflon, etc..., en raison des perturbations

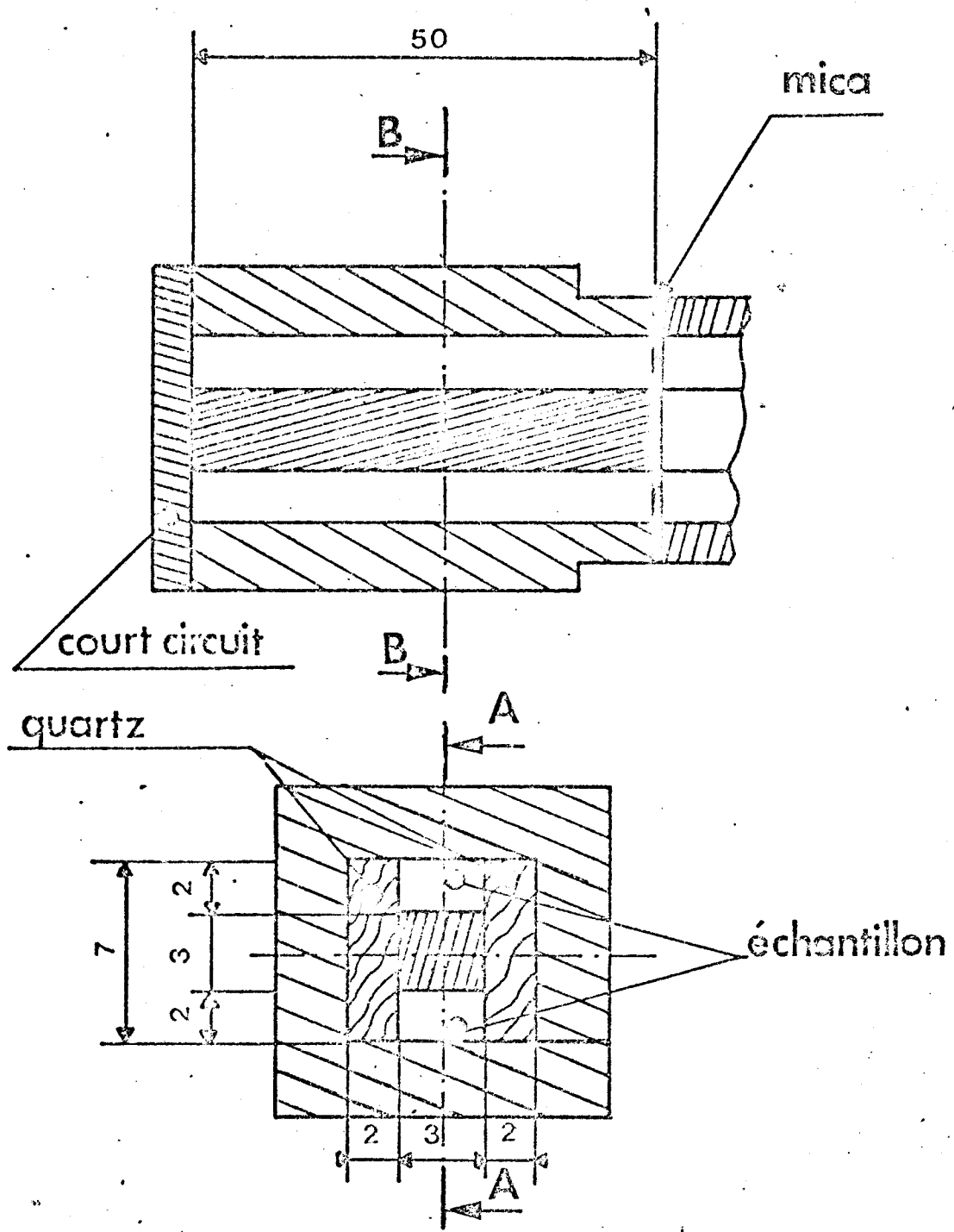


fig 1

moindres qu'il crée.

La cellule est réalisée à partir du standard APC 7, qui assure une bonne transmission des ondes jusqu'à 18 GHz, tout en conservant un encombrement réduit, nécessaire à une orientation homogène de l'échantillon; celle-ci est obtenue en plaçant la cellule dans l'entrefer d'un électro-aimant ($B \approx 5 \text{ kG}$), les deux orientations principales du métamorphe étant assurées par une rotation de $\pi/2$ de l'électro-aimant ou de la cellule.

Des plaques en laiton, fixées sur le conducteur extérieur, où sont intégrées des résistances chauffantes et des capteurs de température, associées à une régulation externe, régulent la température à $\pm 0,2^\circ\text{C}$. On peut ainsi atteindre, avec une bonne reproductibilité des mesures, des températures de l'ordre de 120°C .

1.2: Le banc de mesure:

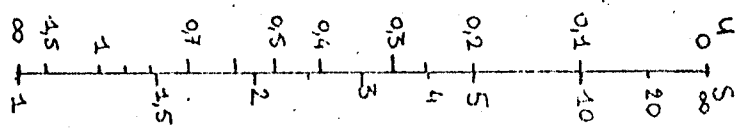
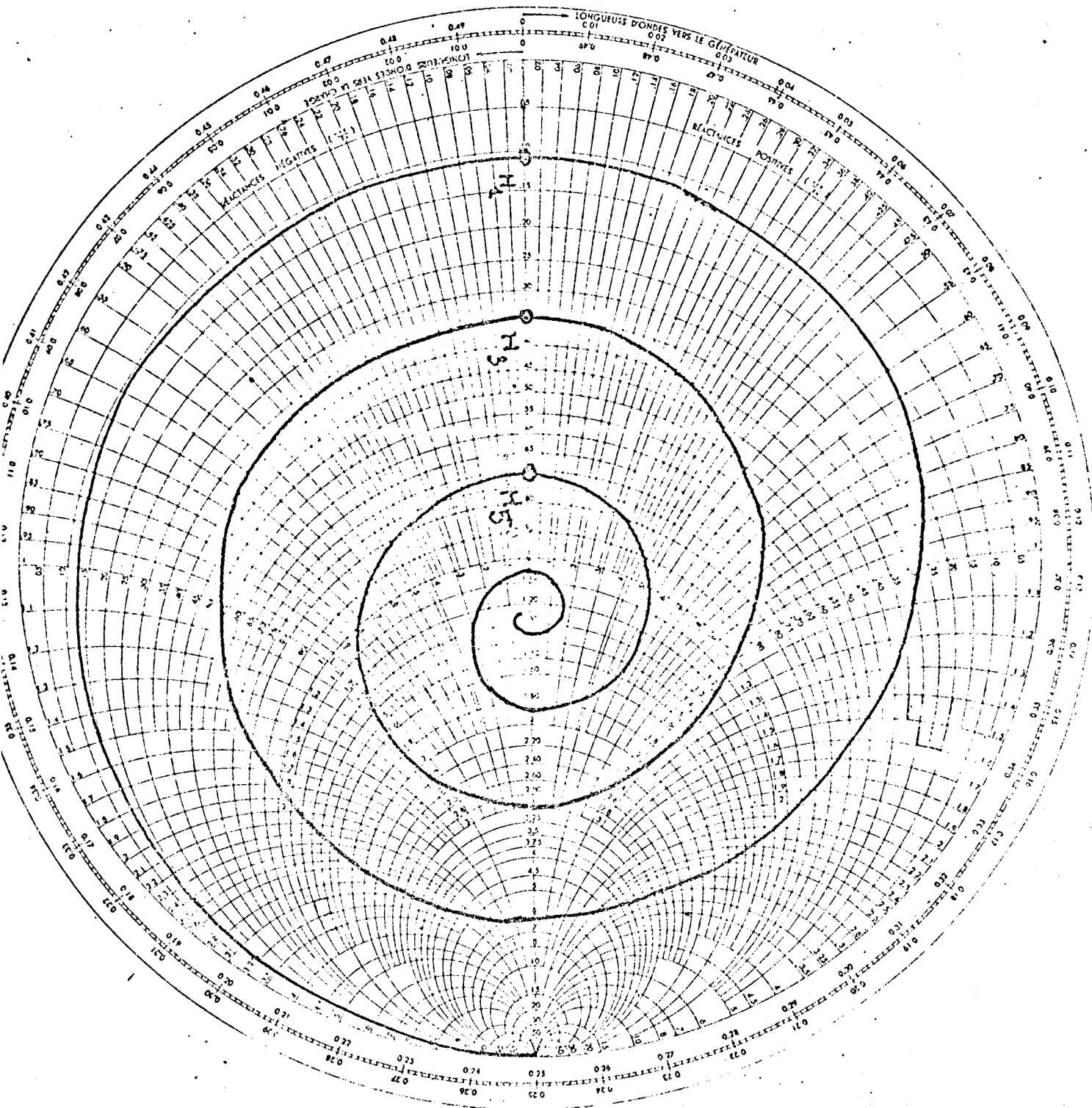
Dans le cas d'un tronçon de guide, rempli de diélectrique, et terminé par un court-circuit, l'admittance réduite d'entrée est de la forme:

$$y = g + jB = \frac{B \operatorname{sh} 2\alpha' h - A \sin 2\beta' h}{\operatorname{ch} 2\alpha' h - \cos 2\beta' h} + j \frac{-A \operatorname{sh} 2\alpha' h - B \sin 2\beta' h}{\operatorname{ch} 2\alpha' h - \cos 2\beta' h}$$

$$= N^* \coth \gamma N^* \beta h$$

avec $\left\{ \begin{array}{l} \alpha' + j\beta' = \gamma' : \text{cte de propagation dans le} \\ \text{diélectrique} \\ A = \frac{\alpha'}{\beta} \quad B = \frac{\beta'}{\beta} \\ N^* = B - jA = -\sqrt{\epsilon^*} \\ h : \text{longueur du tronçon} \end{array} \right.$

FIG 2.



Sur l'abaque de Smith, le point représentatif de cette admittance décrit une spirale paramétrée en fréquence (figure 2). On obtient la meilleure précision en faisant la mesure aux fréquences correspondant aux points H_1, H_3, H_5, \dots . y est alors réel, et on observe un minimum relatif du coefficient de réflexion.

Le banc de mesure emploie le dispositif usuel utilisé en réflectométrie (figure 3).

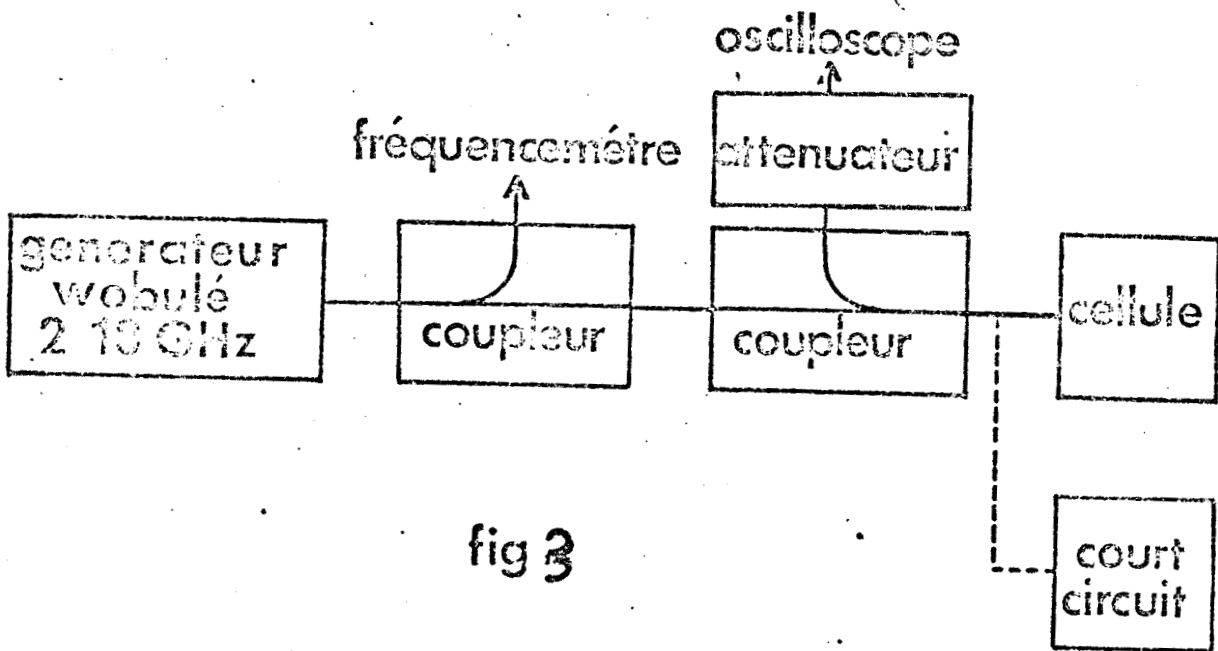


fig 3

Il permet la lecture de deux indications :

- La fréquence F_i du minimum
- L'atténuation Δ_i dB par rapport à un court-circuit mis à la place de la cellule.

De là, nous pouvons déduire l'admittance présentée par la cellule, puis la permittivité $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ du matériau.

II. 3. Exploitation des résultats: calcul de ϵ^*

Pour une cellule copriale, on montre que [IV], si on pose $-\sqrt{\epsilon^*} = B - jA$, soit:

$$\begin{cases} \epsilon' = B^2 \left[1 - \left(\frac{A}{B} \right)^2 \right] + B^2 \\ \epsilon'' = 2AB \end{cases}$$

on obtient:

$$-B = \frac{F_{oi}}{F_i} \quad \text{avec} \quad F_{oi} = \frac{ic}{4R}$$

R : longueur de la cellule

F_{oi} : fréquence donnant $\epsilon = 0 (\gamma = 0)$ pour une cellule vide

c : vitesse de la lumière

i : entier impair

$$-g = \frac{1}{S} = \tanh \frac{A}{B} \approx \frac{\pi}{2}$$

S est le taux d'ondes stationnaires déduit de la valeur de Δ_i .

On peut donc, à partir des valeurs de F_i et Δ_i mesurées, calculer les constantes de propagation réduites A et B , puis ϵ' et ϵ'' .

Dans le cas de notre cellule, ces relations restent valables, mais on calculerait alors un ϵ' global qui serait fonction de l' ϵ' du quartz et de l' ϵ' de l'échantillon.

Par contre les pertes diélectriques du quartz étant nulles, seule la contribution, sur ϵ'' , de l'échantillon intervient.

Il nous faut donc, pour résoudre le problème, connaître la relation qui existe entre B et ϵ'' . Celle-ci n'est pas simple, et c'est pourquoi nous avons dû faire appel à une méthode numérique de calcul.

I.3.1. Méthode numérique

Par un calcul sur ordinateur, nous avons appliqué la méthode des différences finies à la résolution de l'équation de Laplace dans l'espace interconducteurs de la cellule de mesure. Pour cela, nous faisons deux hypothèses :

- Nous assimilons le mode de propagation à un mode T.E.M. Cette approximation n'entraîne qu'une erreur inférieure à 0,5% [VI].

- Nous nous plaçons dans le cas des pertes faibles. Nous précisons par la suite les limites de cette approximation.

Ainsi, nous déterminons (voir annexe), les courbes $\frac{F_{oi}}{F_i}(\epsilon'_{ech})$ et $Z_c(\epsilon'_{ech})$, où Z_c est l'impédance caractéristique de la cellule (figure 4).

Par la suite, de toute mesure de F_i et Δ_i , nous déduisons :

$$B = \frac{F_{oi}}{F_i} \text{ d'où } \epsilon'_{ech} \text{ à l'aide de la courbe } \frac{F_{oi}}{F_i}(\epsilon'_{ech})$$

La connaissance de ϵ'_{ech} entraîne celle de Z_c , puis celle de ϵ''_{ech} par les relations :

$$\begin{cases} \rho = \frac{1}{j} \frac{Z_{co}}{Z_c} = B \operatorname{th} \frac{A}{B} \approx \frac{\pi}{2} \\ \epsilon''_{ech} = 2AB \end{cases}$$

$$\text{avec } Z_{co} = 50 \Omega$$

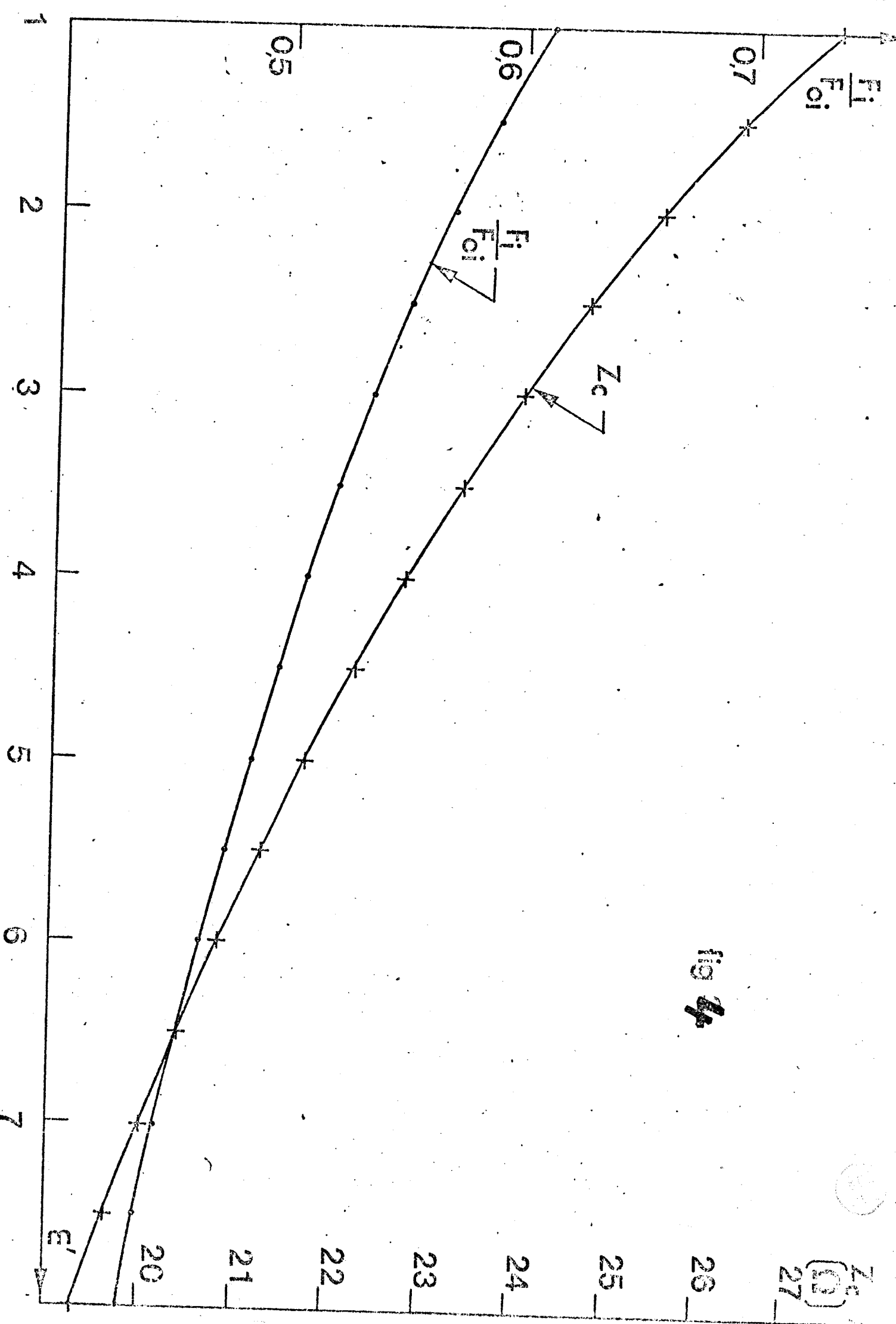


fig 4

Z_c
(1)
27

I.3.2. Vérification expérimentale

Afin de vérifier la méthode de dépouillement précédemment décrite, nous avons effectué un étalonnage de la cellule en utilisant des liquides dont les variations de ϵ^* avec la fréquence sont connues. Le nombre de ces produits étant très limité et, de plus, la connaissance du spectre $\epsilon^*(f)$ étant souvent imprécise, nous avons été amené à effectuer différents mélanges. Des variations $\epsilon'(f)$ et $\epsilon''(f)$ ont alors été obtenues à l'aide d'une cellule coaxiale classique.

Les résultats obtenus sont concordants, et nous présentons (figure 5), à titre d'exemple, les courbes $\epsilon'(f)$ théoriques et expérimentales. Le diélectrique utilisé ici est du nylon, des retards imposés par le fournisseur m'ayant pas permis de faire suffisamment de mesures avec le quartz.

Nous pouvons évaluer l'ordre de grandeur des erreurs :

- $< 2\%$ sur ϵ'
- $< 5\%$ sur ϵ'' pour $0,1 < \epsilon'' < 0,9$

Pour $\epsilon'' > 0,9$ l'approximation consistant à négliger les pertes dans le calcul numérique devient mauvaise (voir figure 5).

Pour $\epsilon'' < 0,1$, l'observation des minimums par la méthode réflectométrique devient impossible. Il est alors nécessaire d'utiliser un autre dispositif de mesure,

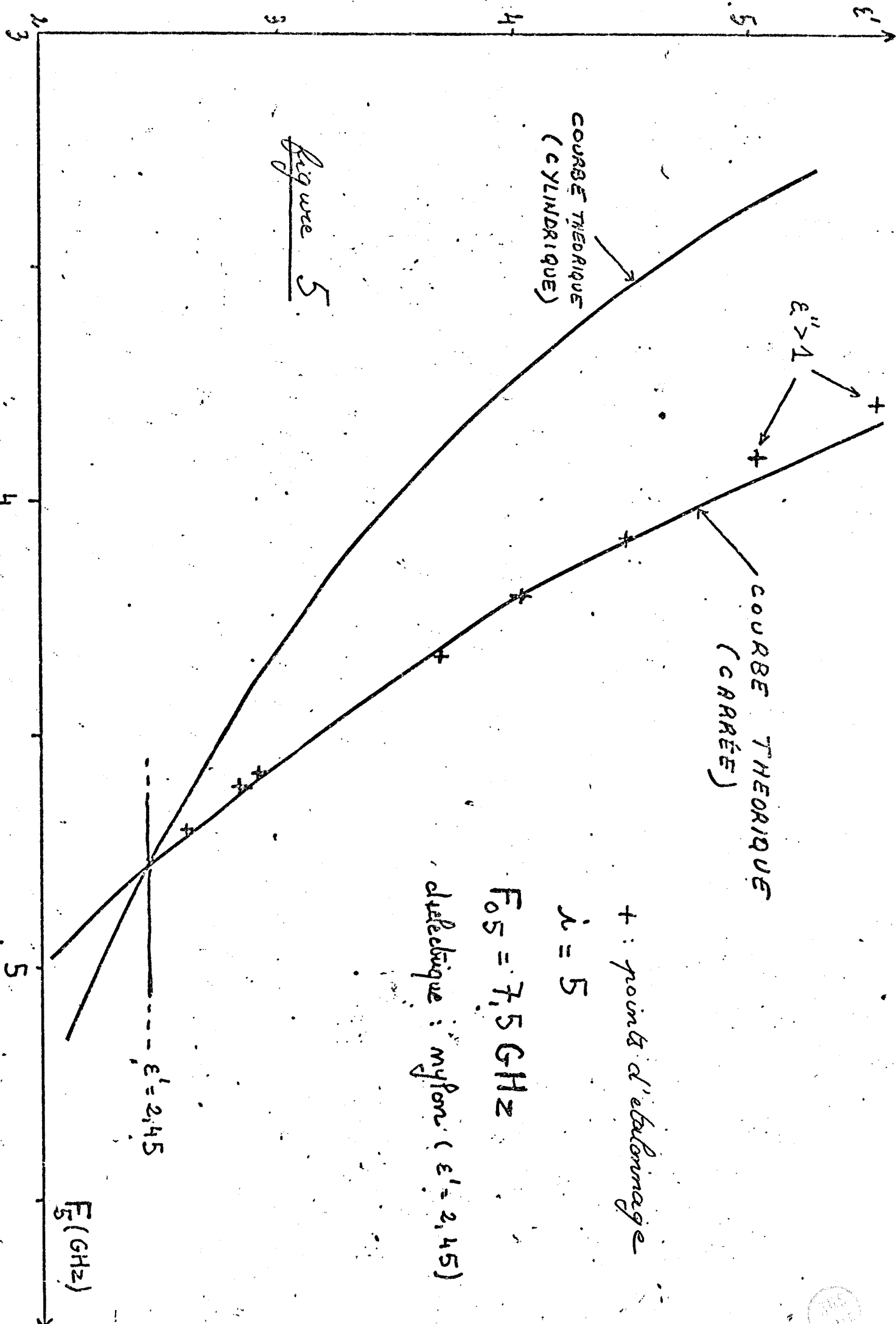
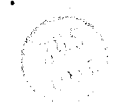


Figure 5



tel que, par exemple, un mesureur de T.O.S

Cette gamme de mesure, qui peut sembler restrictive correspond toutefois à la grande majorité des cas expérimentaux, pour les cristaux liquides. Cette méthode permet d'obtenir 7 à 8 points de mesure entre 2 et 18 GHz.

Annexe : Détermination des caractéristiques de la ligne de transmission par la méthode des différences finies.

Cette méthode s'applique très simplement à la résolution de l'équation de Laplace, $\Delta V = 0$, ce qui permet une détermination complète des lignes de transmission dans l'approximation T.E.M.

1.1. Équation aux différences finies :

Soit à résoudre l'équation de 2 variables :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} = 0$$

Quadrillons le plan xOy par des droites $x = cté$, $y = cté$, chaque noeud du réseau ainsi obtenu étant repéré par 2 indices, I suivant x , J suivant y . On montre alors, en appliquant la formule de Taylor arrêtée au second ordre que :

$$4V(I, J) = V(I, J+1) + V(I, J-1) + V(I-1, J) + V(I+1, J)$$

Si l'on écrit les équations pour chaque noeud du réseau, on obtient un système d'équations. Les valeurs de V étant connues sur les frontières, le système a un nombre égal d'inconnues et d'équations. Le système est linéaire ; étant donné le grand nombre de points du réseau, on utilise en général une méthode par approximations successives. On effectue une première approximation de la fonction V en chaque point du réseau. Les valeurs prises au départ sont quelconques mais l'on convergera d'autant plus vite que l'on choisira des valeurs proche de la solution du système. On choisit alors un ordre de parcours du réseau, arbitraire mais immuable dès qu'on a parcouru une fois le réseau. En chaque noeud, on définit le résidu :

$$RES = V(I, J+1) + V(I, J-1) + V(I-1, J) + V(I+1, J) - 4V(I, J)$$

La nouvelle valeur de la fonction V est recalculée de manière à annuler le résidu en ce point, soit :

$$V'(I, J) = V(I, J) + \frac{RES}{4}$$

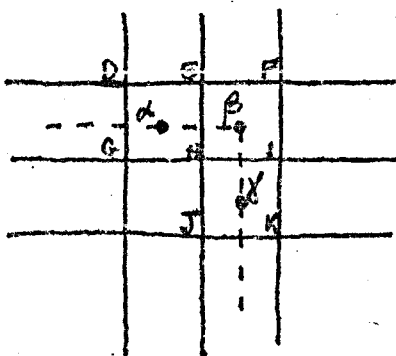
On passe alors au noeud suivant et l'on calcule le résidu en ce point à partir des nouvelles valeurs de la fonction V aux noeuds encadrant ce point. Lorsqu'on a parcouru tout le réseau, on recommence au premier noeud et on recalcule les nouveaux résidus. La suite obtenue converge vers la solution du système à la précision voulue étant fixée, le calcul s'arrête quand tous les résidus correspondants à une itération sont inférieurs à cette précision.

2.2. Détermination des caractéristiques d'une ligne de transmission à partir de la distribution de potentiel déterminée.

Connaissant la distribution du potentiel à l'intérieur d'une structure, on peut facilement déterminer :

- L'impédance caractéristique Z_c
- La constante de propagation k .

Ayant quadrillé comme précédemment l'espace inter-conducteur on peut entourer la section du conducteur intérieur par un rectangle passant par les centres de certains carrés du réseau. On détermine alors le flux Φ du vecteur déplacement à travers la surface de longueur unité suivant Oz , ayant pour base le rectangle défini ci-dessus.



$$\begin{aligned} d\Phi_{\alpha, \beta} &= -\epsilon \overrightarrow{\text{grad}} V \cdot \overrightarrow{dS} \\ &= \int_{\alpha}^{\beta} -\epsilon \frac{\partial V}{\partial y} dx \\ &= -\frac{\epsilon (V_E - V_H) \alpha \beta}{EH} \\ &= -\epsilon (V_E - V_H) \end{aligned}$$

De même : $d\phi_{\beta\gamma} = \epsilon(V_H - V_L)$

On voit donc que :

$$\frac{\Phi}{\epsilon} = \sum(V \text{ des noeuds du rectangle interieur}) - \sum(V \text{ des noeuds du rec-})$$

- l'angle exterieur.

D'après le théorème de Gauss : $\phi = Q$, et comme $C = \frac{Q}{\Delta V}$ (ΔV : différence de potentiel entre les 2 conducteurs), nous déterminons ainsi la capacité C par unité de longueur...

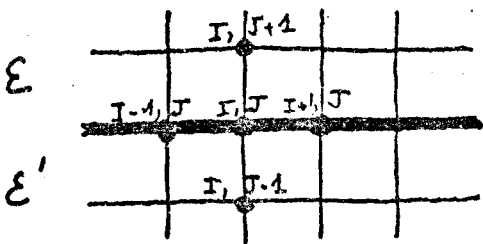
L'impédance caractéristique est alors déduite de la formule :

$$Z_c = \frac{1}{Cv}, \text{ avec } v, \text{ vitesse de l'onde dans le milieu}$$

$$v = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0 \epsilon_r}}$$

$$\text{D'autre part : } k = \frac{1}{\lambda_0} = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_r}}$$

9.3. Cas d'un milieu hétérogène ou anisotrope :



Soit le quadrillage présenté sur la figure. La surface de séparation entre les deux milieux est confondue avec une horizontale de ce quadrillage.

Compte tenu des équations de continuité entre les 2 milieux, l'équation aux différences finies en un point de la surface de séparation s'écrit :

$$2\left(1 + \frac{\epsilon'}{\epsilon}\right) V(I, J) = V(I+1, J) + \frac{1}{2} V(I, J+1) + \frac{1}{2} V(I, J-1) + \frac{\epsilon'}{\epsilon} \left[V(I-1, J) + \frac{1}{2} V(I, J+1) + \frac{1}{2} V(I, J-1) \right]$$

Si nous isolons une longueur unité de la structure considérée, nous pourrions toujours parvenir à un schéma équivalent constitué de deux capacités : $C' = \epsilon A'$, $C'' = \epsilon' A''$, où A' et A'' dépendent de la géométrie des conducteurs.

Nous pouvons postuler que, pour la structure, dans l'approximation T.E.M., tout se passe comme si les conducteurs baignaient dans un milieu homogène de permittivité $\epsilon_{eff} = \epsilon_0 \epsilon_{r,eff}$

Nous avons alors: $C = \epsilon_{eff} A = \frac{C' C''}{C' + C''}$

d'où: $\epsilon_{eff} = \frac{1}{A} \frac{\epsilon A' + \epsilon' A''}{\epsilon A' + \epsilon' A''}$

En pratique, la détermination de ϵ_{eff} se fait de la façon suivante:

* calcul du flux en milieu homogène air. Détermination de la capacité équivalente C_0 :

$$C_0 = \frac{\phi_0}{\Delta V} = \epsilon_0 A$$

* calcul du flux pour la structure considérée. Détermination de la capacité équivalente C_1 :

$$C_1 = \frac{\phi_1}{\Delta V} = \epsilon_{r,eff} \epsilon_0 A$$

* Détermination de la permittivité effective du milieu:

$$\epsilon_{eff} = \frac{C_1}{C_0} \epsilon_0$$

* calcul des caractéristiques de la ligne:

$$Z_0 = \frac{\sqrt{\frac{C_1}{C_0}}}{C_1 C_0}$$

$$k = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_{r,eff}}} = \sqrt{\frac{C_0}{C_1}}$$

II Caractérisation en phase isotrope d'une série de mésoformes des cyanobiphényles.

II.1. Les produits étudiés.

Ce sont des cristaux liquides dont la formule développée est:



(Nous les noterons C_m pour faciliter la lecture de l'exposé.)

Ils présentent les caractéristiques suivantes :

- Les molécules sont linéaires; les noyaux benzéniques sont coplanaires.

- Leur moment dipolaire important (> 4 Debye) est dirigé suivant l'axe moléculaire. Il est principalement porté par le groupement CN.

- Ils possèdent une grande stabilité tant à la lumière qu'en présence d'eau.

Les produits concernés par notre étude correspondent aux cas $m = 4, 5, 6, 7, 8$. L'existence d'une ou plusieurs phases méso-morphes est précisée dans le tableau qui suit:

m	phases mésomorphes	$T_{CN} (^{\circ}C)$	$T_{SN} (^{\circ}C)$	$T_{NI} (^{\circ}C)$
4	—	46,5 (T_{ci})	—	—
5	N	22,5	—	35,2
6	N	14,5	—	29,4
7	N	28,5	—	42,5
8	S, N	21,1 (T_{cs})	33,5	40,8

T_{NI} : température de transition nématique - isotrope

T_{SN} : " " " smectique - nématique

$T_{Nouveau}$: " " " cristallin - nématique ou smectique ou isotrope

On constate que l'allongement de la chaîne alkyl accroît le nombre de phases intermédiaires entre le cristal et le liquide. Il nous a paru intéressant de préciser l'évolution des propriétés diélectriques de ces cyanobiphenyles, afin d'observer et d'expliquer ces différences de comportements entre les produits d'une même série. Le C_4 ne présentant aucune phase mésomorphe, nous avons choisi la phase isotrope comme cadre de cette étude comparative, qui complètera les recherches récemment menées au laboratoire. [1,4,5]

1.2. Techniques de mesure de la permittivité :

Pour couvrir la gamme 1 Hz - 26 GHz, trois types de cellules sont utilisées :

- de 1 Hz à 1 GHz, une cellule (figure 6) constituée d'un condensateur plan localisé à l'extrémité d'une transition coaxiale. La distance interélectrodes est de 300 μm . Le remplissage s'effectue par capillarité.

- de 2 GHz à 18 GHz, celle décrite dans la première partie de ce compte rendu.

- de 18 GHz à 26 GHz, une cellule classique de type guide d'ondes, fonctionnant dans le mode TE_{01} . Elle est constituée d'un guide d'ondes limité, à l'une de ses extrémités par un court circuit, et à l'autre par un mica qui définit le plan d'entrée.

Les dispositifs de mise en température et d'orientation des échantillons sont identiques à ceux décrits dans la première partie.

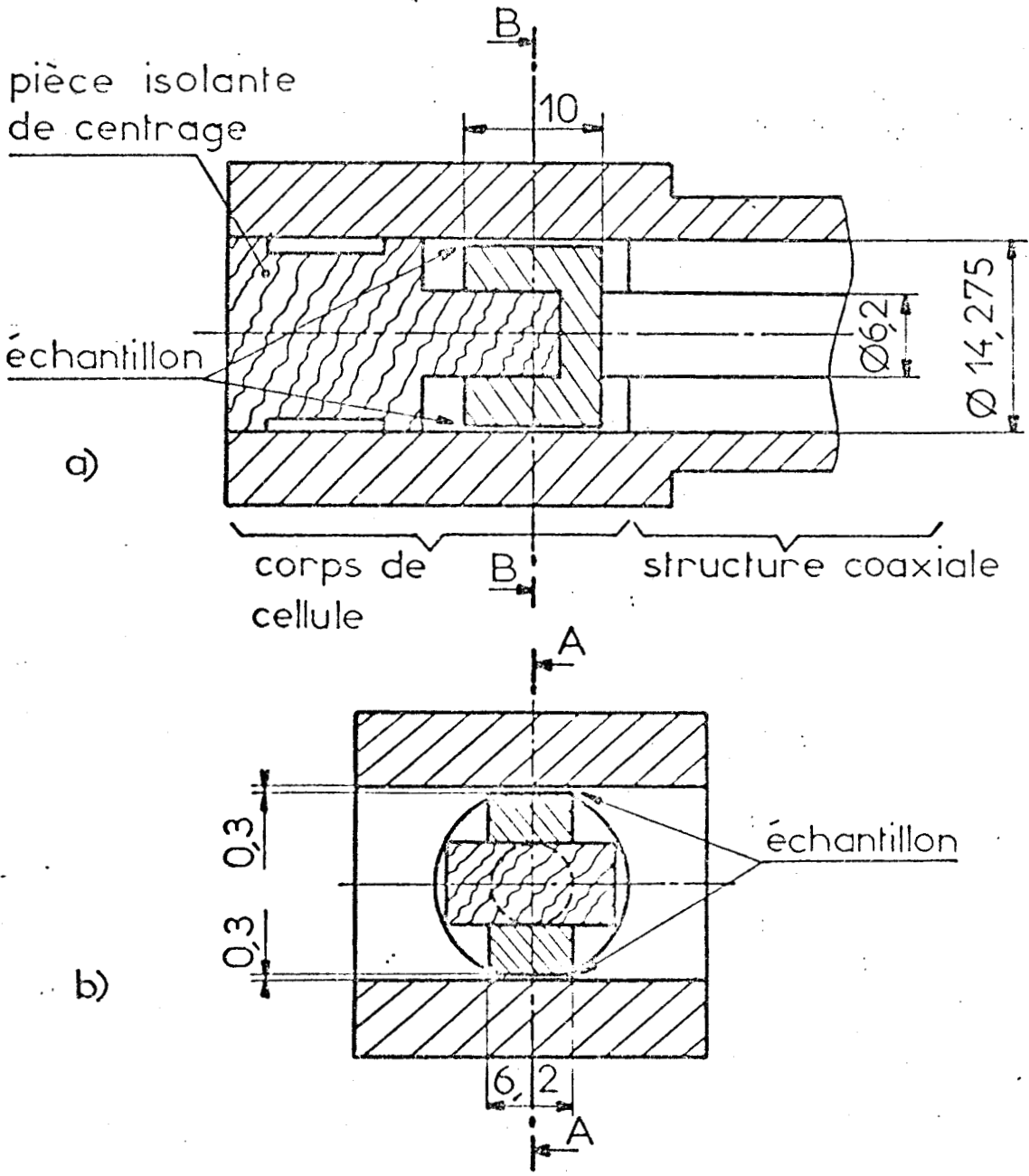


Fig. 6



Les principales caractéristiques des bancs de mesure utilisés sont résumés dans le tableau qui suit.

Bande de fréquences	dispositif de mesure	principe	cellules associées
1 Hz - 200 Hz	front comparateur	comparateur	cellule à constantes localisées.
70 Hz - 200 kHz	General Radio 716	"	
100 kHz - 100 MHz	Résonateur	résonateur	
100 MHz - 1 GHz	ligne coaxiale	T.O.S	
2 GHz - 18 GHz	banc APC 7 coaxial	reflectométrie	coaxiale rectangulaire
18 GHz - 26 GHz	banc mode TE_{01}	"	guide d'ondes

La précision des mesures peut être estimée à mieux de : 2% sur ϵ' , 5% sur ϵ''

II.3 Présentation des résultats expérimentaux :

Nous avons déterminé la permittivité complexe $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ fonction de la fréquence, pour les cinq cyanobiphényles, en phase isotrope, et ceci pour différentes températures.

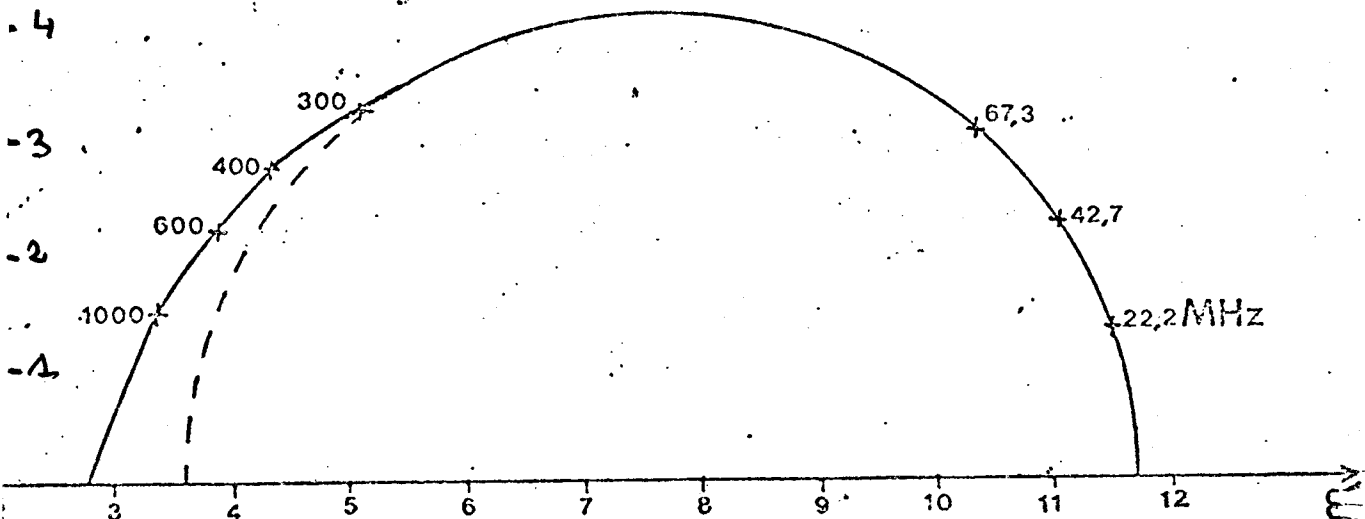
Nous présentons les résultats sous la forme de diagramme de Bode et Bode (figures 7 à 11). On constate que ceux-ci, de type Debye en basse fréquence, sont caractérisés par une absorption excédentaire importante en moyenne fréquence.

Nous donnons par ailleurs (figure 12), les courbes donnant les variations de f_c (fréquence critique du domaine représenté par le demi-cercle) en fonction de la température. Des pentes de ces droites sont

ϵ''

figure 7

C_4 70°C



ϵ''

figure 8

C_5 40°C

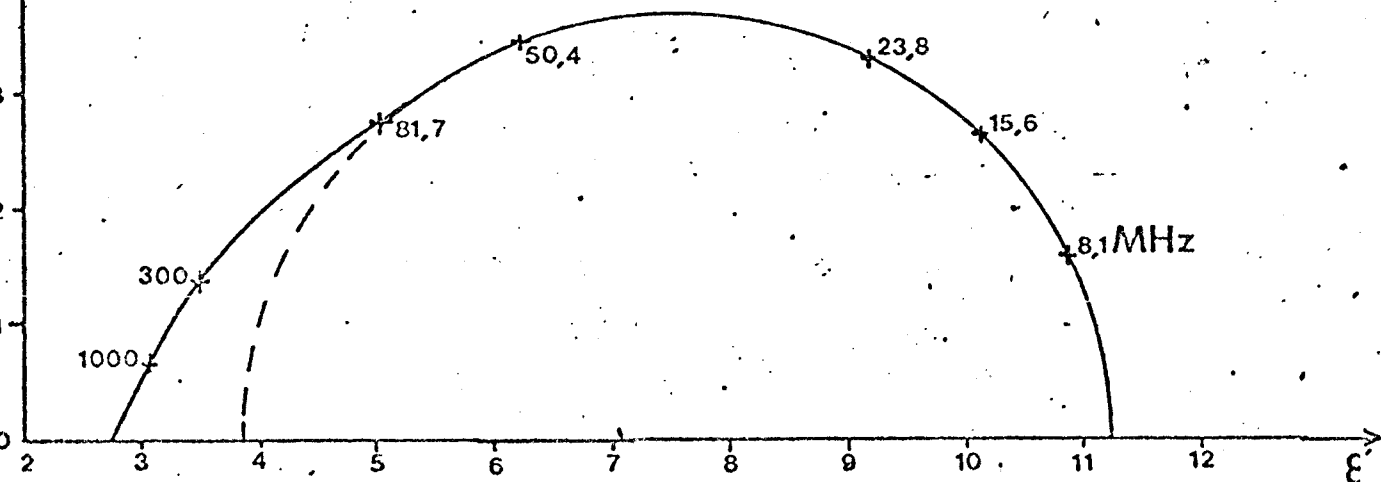


figure 9

$C_{6.40^{\circ}C}$

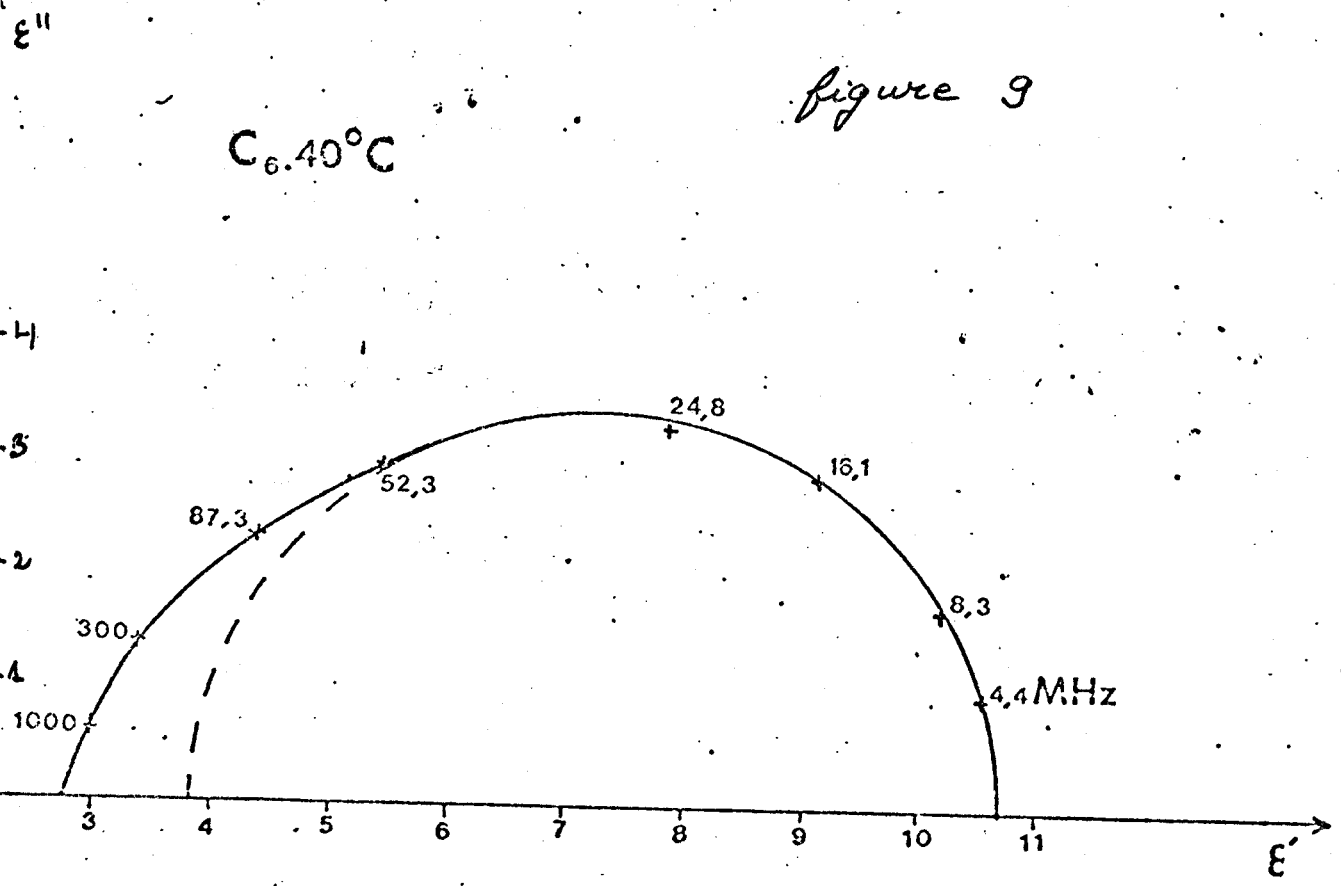
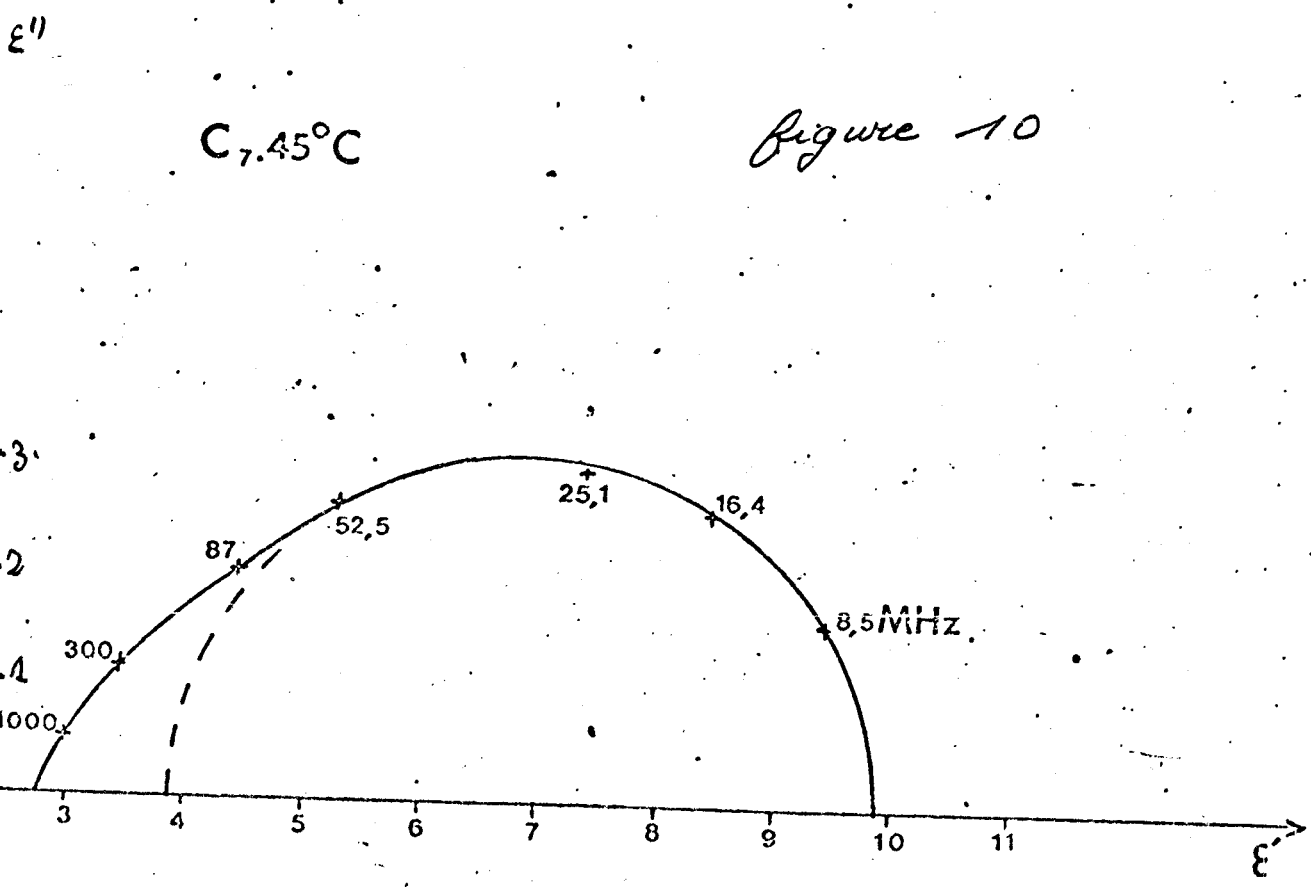


figure 10

$C_{7.45^{\circ}C}$



ν_0
MHz

figure 12

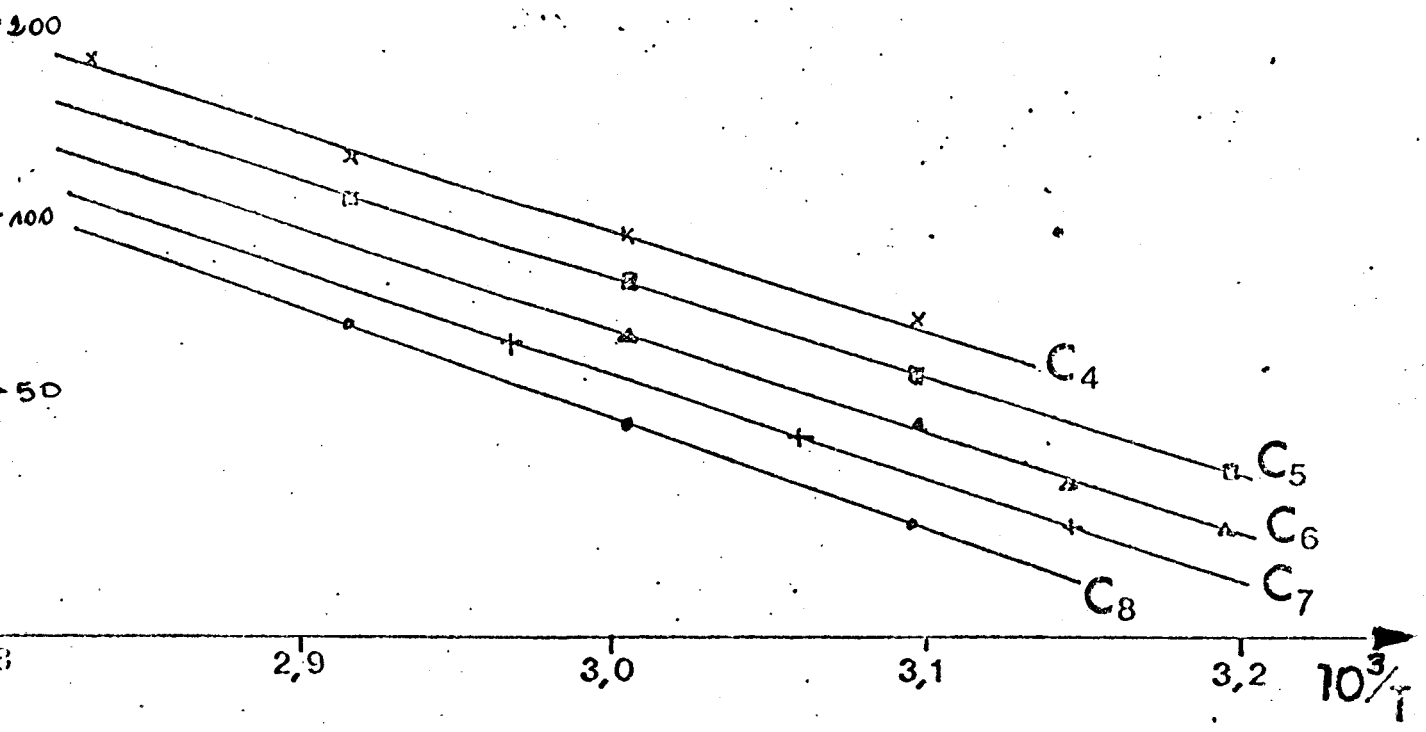
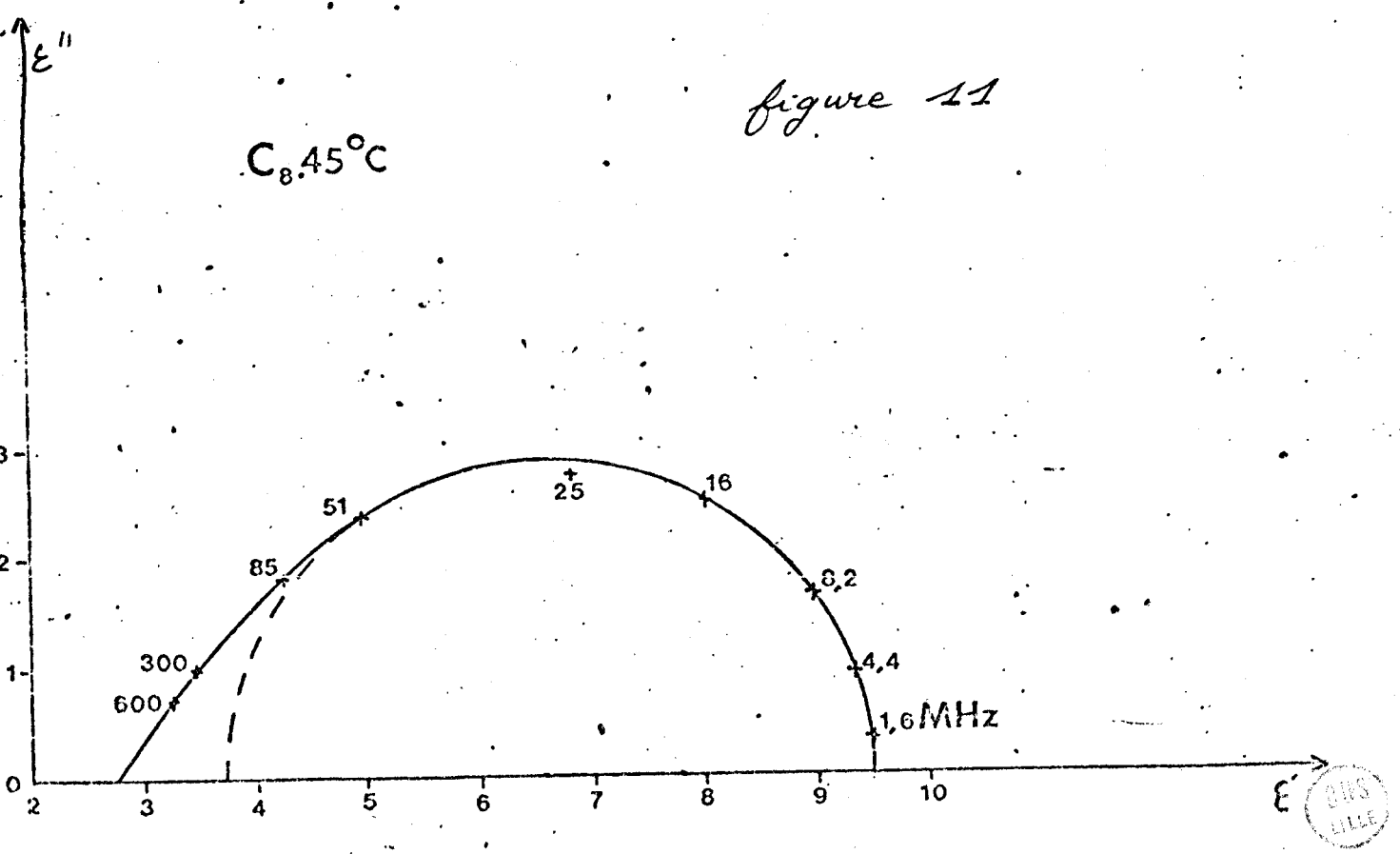


figure 11



URS
FILE

directement reliées aux énergies d'activation E_a dont nous donnons les valeurs. Une détermination rapide de f_c est obtenue en traçant les courbes $f\varepsilon''(\varepsilon')$ et $\frac{\varepsilon''}{f}(\varepsilon')$; en effet, dans le cas d'un Debye pur, nous avons les relations suivantes :

$$f\varepsilon'' = f_c (\varepsilon_0 - \varepsilon')$$

$$\frac{\varepsilon''}{f} = \frac{1}{f_c} (\varepsilon' - \varepsilon_\infty)$$

f étant la fréquence, ε_0 et ε_∞ respectivement les permittivités à fréquences nulle et infinie.

Les données relatives au cas $n=8$ sont dues à ORUON [II]

Lorsqu'on augmente la longueur de la chaîne alkyli, on observe que :

- * ε_0 diminue
- * f_c diminue à température constante
- * ε''_{max} diminue
- * E_a reste constante et égale à environ 0,42 eV
- * ε_∞ reste constant
- * l'amplitude de l'absorption excédentaire ne présente pas de variations sensibles.

V.4 Interprétation des résultats :

Les domaines basses fréquences, de type Debye, peuvent être considérés comme étant dus à la réorientation dans le champ électrique, du moment dipolaire permanent de la molécule. Celui-ci est, dans tous les cas, approximativement égal à 4,7 Debye ; il est consti-

due par :

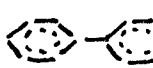
- 4,3 D porté par le groupement $C \equiv N$
- 0,4 D du à la chaîne alkyl.

Sont les valeurs des moments, calculés à partir de la formule classique d'Ondager :

$$\mu = \frac{9kT\epsilon_0}{N} \frac{(\epsilon_{00} - \epsilon_{\infty})(2\epsilon_{00} + \epsilon_{\infty})}{\epsilon_{00}(\epsilon_{00} + 2)^2}$$

sont nettement inférieures. En effet, à 50°C on trouve :

n	4	5	6	7	8
$\mu_{app}(D)$	2,54	2,55	2,55	2,41	2,47

Ceci peut s'expliquer par l'existence de phénomènes coopératifs importants. Cette hypothèse est confirmée par le fait que ϵ_{00} augmente légèrement à température croissante, contrairement à la grande majorité des liquides. Différents auteurs [V] interprètent cet effet (déjà obtenu avec un nématique comportant un groupe cyano substitué à un hydrogène d'un moyau benzénique) comme caractéristique de composés qui s'associent avec leurs diéoles antiparallèles, cette association devenant plus importante à basse température. On peut, de plus, raisonnablement avancer que le groupement -CN en est la cause, μ_{app} ne variant quasiment pas avec la longueur de la chaîne alkyl.

La diminution de f_c et de l'amplitude du domaine quand n augmente pourrait être prévue par des

considérations d'ordre stérique : un encombrement plus important doit limiter les possibilités de mouvement des molécules.

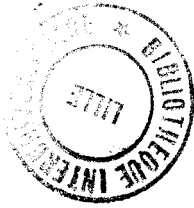
Quant à l'absorption excédentaire observée en moyenne fréquence, l'incertitude des mesures ne permet pas une interprétation catégorique : on peut toutefois penser que son origine réside dans des mouvements intramoléculaires, de libration de la chaîne alkyl, bien que l'amplitude du domaine semble un peu trop grande pour être due aux $0,4 D$ portés par cette chaîne. Des études ultérieures du spectre diélectrique de ces produits en dilution devraient préciser ces phénomènes.

Enfin, cette étude en phase isotrope, ne laisse entrevoir aucune différence flagrante entre ces produits. On ne peut donc rien présager de l'existence ou non de phases mésomorphes. Il semble que seule la longueur de la molécule justifie leur apparition.

Conclusion.

Dans ce travail, nous avons décrit, la réalisation, entre 2 et 18 GHz, d'une cellule de mesure qui accroît nos possibilités d'études des phénomènes de relaxation diélectrique dans les corps anisotropes. Elle va permettre, avec l'apport d'une autre cellule haute température, déjà conçue, couvrant la gamme 1 Hz - 1 GHz, de caractériser des phases mésomorphes qui n'apparaissent que vers 90 à 110°C.

Nous disposons actuellement de plusieurs séries de ce type, et leur étude devrait conduire à une explication globale de l'apparition de ces phases, explication esquissée grâce aux résultats obtenus ici sur les cyanobiphényles.



References

[I] D. LIPPENS et al. 3^e cycle. Contribution à l'étude des mécanismes d'absorption diélectrique dans quelques matériaux polymériques. (20 juin 1978)

[II] J.P. FRAVIER. R. CHARPOTON. Dependence of the anisotropy of molecular polarizability on alkyl chain length in nematic homologous dyes. *Acta Physica Polonica* Vol 54, n° 5 (1978)

[III] C. DROON. J.M. WILKINSON. *Ann. Phys.* 1978, v. 3, pp 199-202. A study of dielectric relaxation in n -octyl p'-cyanobiphenyl. Evidence of associations among molecules.

[IV] A. LEBRON, Rapport interne du Laboratoire de spectro-métrie des solides, Université de Lille (1965)

[V] H.E. GREEN. The numerical solution of some empirical transmission-line problems. *IEEE Transactions on Micro Wave Theory and Techniques*, MTT, 13, 5.

[VI] W. H. DE JEU, *Solid State Physics* Vol 34 (1978) (F. Seitz, D. Turnbull and H. Ehrenreich, eds) Academic Press.