

N° d'ordre : 538

50376  
1982  
165

50376  
1982  
165

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES**

par

Jean-Paul PARNEIX

**SUR L'ANISOTROPIE DIELECTRIQUE  
COMPLEXE DES NEMATIQUES EN LIAISON  
AVEC LA STRUCTURE MOLECULAIRE**



Soutenue le 25 février 1982 devant la Commission d'Examen

|                 |     |              |             |
|-----------------|-----|--------------|-------------|
| Membres du Jury | MM. | E. CONSTANT  | Président   |
|                 |     | H. GASPAROUX | Rapporteurs |
|                 |     | W.H. DE JEU  |             |
|                 |     | A. CHAPOTON  |             |
|                 |     | J. PROST     | Examineurs  |
|                 |     | J. BILLARD   |             |
|                 |     | J. ROBERT    |             |

Cette étude a été effectuée au Centre Hyperfréquences et Semiconducteurs\* de l'Université de LILLE I.

Monsieur le Professeur E.CONSTANT, qui dirige ce laboratoire, m'a toujours témoigné sa confiance au cours de ce travail. Il me fait l'honneur de présider la commission d'examen, je lui en suis très reconnaissant.

J'exprime mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur H.GASPAROUX du Centre P.Pascal de l'université de BORDEAUX, pour avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse.

Monsieur W.H. de JEU, de l'Université de GRONINGEN, a toujours manifesté de l'intérêt pour mes recherches dont il a bien voulu être rapporteur-qu'il trouve ici l'expression de toute ma reconnaissance.

Monsieur le Professeur J.BILLARD, m'a toujours témoigné la plus grande sympathie, je le remercie d'avoir porté à mes travaux une attention particulière.

Monsieur J.ROBERT a bien voulu faire partie de ce jury, qu'il en soit ici remercié.

Je suis très sensible à la présence de Jacques PROST, Maître de Recherches au Centre P.Pascal de l'Université de BORDEAUX. Avec toute mon amitié, je lui adresse mes remerciements pour sa collaboration fructueuse.

La direction de recherche de ce travail a été assurée par Monsieur A. CHAPOTON, Professeur à l'Université de LILLE I . Je tiens à lui exprimer ici toute ma reconnaissance pour l'aide efficace et amicale apportée à cette étude qui lui doit beaucoup.

Au cours de la préparation de cette thèse, j'ai apprécié la collaboration sympathique de D. DECOSTER, C. DRUON et J.M. WACRENIER. Je leur adresse tous mes remerciements.

Madame VANBREMEERSCH s'est chargée de la frappe du manuscrit. Je voudrais la féliciter ici pour la qualité du travail qu'elle a effectué.

Enfin, je terminerai cette page en exprimant, à tous mes collègues chercheurs, membres du personnel administratif, technique et de service, ma reconnaissance pour la sympathie qu'ils m'ont toujours témoignée.

SUR L'ANISOTROPIE DIELECTRIQUE  
COMPLEXE DES NEMATIQUES  
EN LIAISON AVEC LA  
STRUCTURE MOLECULAIRE

Une partie de ce travail a été effectuée dans le cadre d'une  
A.T.P. Matériaux " Transitions de Phase " accordée par le C.N.R.S. au Centre  
Hyperfréquences et Semi-conducteurs ( Décision 2185, années 1975 à 1977 )

# SOMMAIRE

## INTRODUCTION GENERALE

Bibliographie

## PREMIERE PARTIE :

### L'ANISOTROPIE DIELECTRIQUE DES NEMATIQUES

#### *INTRODUCTION*

#### CHAPITRE I : LE POTENTIEL MOLECULAIRE MODELE DU CHAMP MOYEN

- I.1 Etude phénoménologique
  - I.1.1 Symétrie et paramètre d'ordre*
  - I.1.2 Le potentiel moyen*
  - I.1.3 Fonction de distribution orientationnelle*
  - I.1.4 Critiques de l'étude phénoménologique*
- I.2 Modèle généralisé
  - I.2.1 Le potentiel binaire d'interaction*
  - I.2.2 Approximation du champ moyen*
- I.3 Nature des forces d'interaction . Choix d'une forme de potentiel

#### CHAPITRE II : L'ANISOTROPIE QUASI-STATIQUE

- II.1 Modèle généralisé de Kirkwood-Fröhlich : équations de base
- II.2 Expression générale des permittivités statiques en fonction des paramètres moléculaires
- II.3 Modèles simplifiés : choix d'une expression de l'anisotropie quasi-statique

#### CHAPITRE III : L'ANISOTROPIE DYNAMIQUE

- III.1 Relaxation diélectrique dans les systèmes anisotropes
- III.2 Calcul de la fonction d'autocorrélation microscopique
- III.3 Discussion, critique du modèle utilisé

*CONCLUSION DE LA PREMIERE PARTIE*

# DEUXIEME PARTIE :

## LES CONDITIONS EXPERIMENTALES

### INTRODUCTION

#### CHAPITRE IV : CELLULES DE MESURE ET DISPOSITIFS ASSOCIES

- IV.1 Les cellules de mesure
  - IV.1.1 *Cellule à constantes localisées*
  - IV.1.2 *Cellule à constantes distribuées*
  - IV.1.3 *Cellule guide d'ondes*
- IV.2 Les dispositifs de mesure
  - IV.2.1 *Les bancs de mesure*
  - IV.2.2 *Orientation des échantillons*
  - IV.2.3 *Mise en température des échantillons*

#### CHAPITRE V : SYSTEME AUTOMATIQUE DE MESURE DES PERMITTIVITES COMPLEXES D'UN ECHANTILLON ANISOTROPE A L'AIDE D'UN ANALYSEUR DE RESEAUX

- V.1 Le dispositif expérimental
- V.2 Cellule coaxiale court-circuitée
  - V.2.1 *Admittance d'entrée*
  - V.2.2 *Permittivité de l'échantillon*
  - V.2.3 *Remarques*
- V.3 Cellule à constantes distribuées
  - V.3.1 *Méthode utilisée*
  - V.3.2 *Facteur de forme*
  - V.3.3 *Critique de la méthode*

#### CHAPITRE VI : LES SUBSTANCES ETUDIEES

- VI.1 Structure moléculaire des substances mésogènes
- VI.2 Les nématiques étudiés : températures de transition

### CONCLUSION DE LA DEUXIEME PARTIE

## TROISIEME PARTIE :

### CARACTERISATION DIELECTRIQUE DES NEMATIQUES EN LIAISON AVEC LA STRUCTURE MOLECULAIRE

#### *INTRODUCTION*

#### CHAPITRE VII : ANISOTROPIE QUASI-STATIQUE ET STRUCTURE MOLECULAIRE

VII.1 Influence du groupement central

VII.2 Influence des chaînes latérales

*VII.2.1 Nature des chaînes latérales*

*VII.2.2 Longueur des chaînes latérales*

VII.3 Influence des noyaux

#### CHAPITRE VIII : ANISOTROPIE DYNAMIQUE ET STRUCTURE MOLECULAIRE

VIII.1 Influence du groupement central

VIII.2 Influence des chaînes latérales

*VIII.2.1 Nature des chaînes latérales*

*VIII.2.2 Longueur des chaînes latérales*

VIII.3 Influence des noyaux

#### CHAPITRE IX : ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

IX.1 Analyse qualitative

*IX.1.1 Régime quasi-statique*

*IX.1.2 Régime dynamique*

IX.2 Analyse quantitative du régime dynamique en phase nématique

#### *CONCLUSION DE LA TROISIEME PARTIE*

## QUATRIEME PARTIE :

### DETERMINATION DE L'ANISOTROPIE DIELECTRIQUE A PARTIR DE LA CONFIGURATION MOLECULAIRE

#### *INTRODUCTION*

#### CHAPITRE X : TENSEUR POLARISABILITE

X.1 Détermination du tenseur polarisabilité à partir de la structure moléculaire

*X.1.1 Modèle utilisé*

*X.1.2 Tenseur polarisabilité de la chaîne alkyl*

*X.1.3 Tenseur polarisabilité moléculaire*

X.2 Détermination du tenseur polarisabilité à partir des indices

#### CHAPITRE XI : MOMENTS DIPOLAIRES

XI.1 Détermination du moment dipolaire à partir de la structure moléculaire

XI.2 Détermination du moment dipolaire

*XI.2.1 Phase isotrope*

*XI.2.2 Phase nématique*

#### CHAPITRE XII : EVALUATION DE L'ANISOTROPIE DIELECTRIQUE

XII.1 Anisotropie statique

*XII.1.1 Choix du modèle*

*XII.1.2 Exemples de calculs*

XII.2 Anisotropie dynamique

#### *CONCLUSION DE LA QUATRIEME PARTIE*

## CONCLUSION GENERALE

---

Bibliographie

## BIBLIOGRAPHIE GENERALE

---

## ANNEXES

---

ANNEXE I    MODELE THEORIQUE DE NORDIO, RIGATTI, SEGRE.

ANNEXE II    UTILISATION DE LA METHODE DES DIFFERENCES FINIES  
              A LA CARACTERISATION DE LA CELLULE A CONSTANTES  
              DISTRIBUEES

ANNEXE III    METHODE DE CALCUL DU TENSEUR POLARISABILITE

ANNEXE IV    MOMENT DIPOLAIRE PERMANENT DE LA MOLECULE :  
              DIPOLES RIGIDES OU EN LIBRE ROTATION

## INTRODUCTION GENERALE

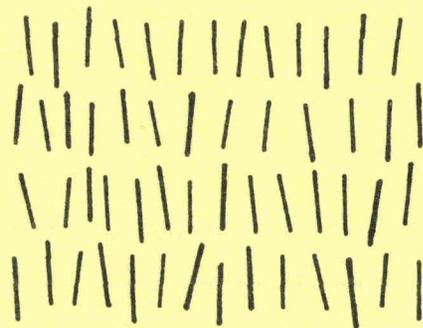
### LES CRISTAUX LIQUIDES

Les cristaux liquides thermotropes sont des substances qui présentent une phase intermédiaire ( ou mésophase ) entre la phase liquide et la phase cristalline dont ils possèdent respectivement la fluidité et un certain arrangement moléculaire. Les différents degrés d'ordre longue distance orientationnel ou translationnel permettent de définir deux grandes catégories de mésophases [1] : les nématiques et les smectiques.

Nous les avons représentés sur la figure suivante où les molécules, qui sont de forme allongée, sont schématisées par des bâtonnets.



Nématique



Smectique A

- La phase nématique est la moins ordonnée. Elle se caractérise par un ordre orientationnel du grand axe des molécules selon une direction commune, le directeur  $\vec{n}$ . Il existe une configuration particulière de cette phase, connue sous le nom de phase cholestérique où il apparaît une torsion de la direction d'orientation moyenne, donnant au système une structure en hélice. Cette configuration s'obtient soit à partir de molécules dissymétriques ( les molécules chirales ), soit par torsion mécanique du nématique ( le nématique " twisté " ).

- La phase smectique, enfin, qui se rapproche d'un cristal, fait apparaître en plus de l'ordre orientationnel du nématique, un ordre translationnel. Les molécules sont ici rangées dans des couches, le degré d'arrangement définissant différentes sortes de mésophases smectiques.

Certains composés peuvent présenter successivement plusieurs mésophases en fonction de la température. Ce polymorphisme peut-être très varié [2]. Il peut faire apparaître, en particulier, certaines phases rentrantes [3].

Les substances mésomorphes présentent une anisotropie des principaux paramètres physiques qui est à la base de leurs applications pratiques [4]. Cet aspect application ne fait l'objet d'un développement que depuis une vingtaine d'années, époque qui coïncide avec l'apparition des premiers dispositifs d'affichage par cristaux liquides. Plus récemment, sont apparus des dispositifs permettant d'envisager la réalisation d'écrans plats de télévision ou autres systèmes de visualisation [5]. Parallèlement à ces applications technologiques, qui ont donné lieu à de nombreuses mises au point bibliographiques [6], se sont développées une physique et une chimie originales de ces composés. Elles ont permis de mettre en évidence de nouvelles mésophases, comme, par exemple, certaines phases smectiques [7] dont l'existence théorique avait été, pour certaines, préalablement établie [8], ou encore des phases à molécules discoïdes [9]. Dans ce dernier cas, les molécules ont une configuration en forme de disque.

#### CARACTERISATION DIELECTRIQUE DES CRISTAUX LIQUIDES

---

Parmi différentes techniques permettant d'étudier les propriétés des cristaux liquides [1], la technique diélectrique a été jusqu'à présent peu utilisée, et la plupart du temps dans une gamme de fréquences très réduite, limitant ainsi les interprétations proposées. Seules, quelques équipes ont abordé des mesures hautes fréquences [10], mais ces mesures sont effectuées généralement pour quelques fréquences seulement, et souvent sur des échantillons non orientés. C'est pourquoi, bénéficiant de notre expérience à Lille dans le domaine des mesures diélectriques sur les liquides et les solides, nous avons ouvert au laboratoire une nouvelle direction de recherche avec l'étude à large bande de fréquences des propriétés diélectriques des mésomorphes. Les premiers résultats ont été obtenus avec des substances nématiques [11]. Par la suite, l'étude des smectiques a été entreprise au laboratoire [12].

Il nous a paru intéressant de développer ces mesures avec un grand nombre de substances de façon à rendre plus complètes les interprétations. Nous présentons dans ce mémoire les résultats concernant les substances nématiques. Ils essaient de répondre à un double objectif :

- d'une part, prévoir le plus quantitativement possible la valeur de l'anisotropie statique et dynamique. La mise en évidence de l'influence de différents paramètres moléculaires pourrait orienter de nouvelles synthèses.

- d'autre part, mettre en évidence des interactions particulières à ces composés permettant de mieux comprendre les mécanismes à l'origine de leur existence.

Nous avons séparé le mémoire en quatre parties distinctes que nous allons présenter brièvement.

Dans la première partie, nous rappelons les différents modèles théoriques développés pour décrire le comportement statique et dynamique des nématiques en présence d'un champ électrique. Nous discutons de leur validité après les avoir remis en forme, complétés et adaptés de façon à faire apparaître le plus clairement possible les spécificités des substances nématiques étudiées.

Dans la seconde partie, nous présentons l'ensemble des conditions expérimentales de ce travail. Nous décrivons tout d'abord les nouvelles techniques qu'il a été nécessaire de développer pour :

- mesurer l'anisotropie diélectrique, ce qui n'est pas réalisable avec les cellules classiques de type coaxial.

- utiliser un volume d'échantillon le plus faible possible, les substances n'étant disponibles qu'en petites quantités.

- disposer de mesures dans des gammes de fréquence et de température les plus larges.

Nous nous sommes attachés par ailleurs à rendre ces techniques les plus rapides possible par l'automatisation des mesures.

Les solutions que nous proposons aux différents problèmes posés sont originales tant sur le principe même de la mesure que sur le plan de la conception des cellules.

Nous présentons ensuite les différents nématiques étudiés. Le choix de ces substances a été effectué de façon à faire apparaître l'influence des groupements en fonction de leur nature et de leur position au sein de la structure moléculaire, par exemple :

- série homologue de cyanobiphényles pour la longueur de la chaîne alkyl, azoxybenzènes, tolane, benzoate pour la position du groupement, cycles hexane pour l'influence des noyaux.

Dans la troisième partie du mémoire sont regroupés les résultats obtenus en phase nématique dans les deux directions principales :

- en statique, en fonction de la température
- en dynamique, du continu à 26 GHz, à plusieurs températures.

Ces mesures sont complétées en phase isotrope.

Cette caractérisation, est, à notre connaissance, tout à fait nouvelle. Elle vient compléter en dynamique l'étude statique des permittivités des nématiques effectuée auparavant par W.H. de JEU [13]. L'ensemble de ces résultats sont discutés en fonction de la structure moléculaire. L'absorption observée en fonction de la fréquence est très caractéristique de ces composés. Les mécanismes sont attribués à différents mouvements de la molécule en liaison avec les composantes du moment dipolaire. A partir d'une interprétation quantitative, nous montrons qu'il est possible de déduire différents paramètres :

- composantes longitudinale et transversale du moment dipolaire, paramètre d'ordre etc... Ces valeurs comparées avec celles obtenues par d'autres méthodes.

La quatrième partie du mémoire décrit une procédure d'évaluation de l'anisotropie diélectrique des nématiques à partir de leur structure moléculaire. Elle nécessite la détermination du tenseur polarisabilité moléculaire ainsi que du moment dipolaire. Nous proposons une méthode d'évaluation de ces quantités utilisant le principe d'additivité. Les résultats sont comparés avec les valeurs expérimentales. Cette procédure, appliquée à des substances isotropes et nématiques, peut-être très facilement adaptée à d'autres substances mésomorphes.

Bibliographie

1 P.G. de GENNES

---

The Physics of Liquid Crystals, Oxford Univ Press ( 1974 )

2 voir par exemple :

D.DEMUS, H.DEMUS, H.ZASCHKE

---

Flüssige Kristalle in Tabellen, Leipzig ( 1976 )

NGUYEN HUU TINH

---

Thèse, Bordeaux ( 1978 )

3 P.E.CLADIS

---

Phys.Rev Lett., 35,48 ( 1975 )

F.HARDOUIN, G.SIGAUD, M.F.ACHARD, H.GASPAROUX

---

- Phys.Lett., 71 A,347 ( 1979 )

- Sol.State Comm-, 30,265 ( 1979 )

NGUYEN HUU TINH, F.HARDOUIN, C.DESTRADE, A.M.LEVELUT

---

J.Physique Lett., 43,33 ( 1982 )

4 W.H. de JEU

---

- "Physical Properties of Liquid Crystalline Materials",  
gordon and breach, New-York ( 1980 )

- Mol.Cryst.Liq.Cryst., 63,83 ( 1981 )

5 J.ROBERT

---

8<sup>th</sup> Int.Liq.Cryst.Conf., Bordeaux ( 1978 )

S.KOBAYASHI

---

3<sup>rd</sup> Liq.Cryst.Conf.Soc.Count. Budapest ( 1979 )

T.SASAKI

---

9<sup>th</sup> Int.Liq.Cryst.Conf., Kyoto ( 1980 ),

Mol.Cryst.Liq.Cryst., 63,281 ( 1981 )

6 voir par exemple :

L.M.BLINOV

---

Liquid Crystals:physical properties and their properties in application,Adv.Liq.Cryst.Res.and Appl., Pergamon Press New-York ( 1981 )

7 G.SIGAUD, F.HARDOUIN, M.F.ACHARD, H.GASPAROUX

---

J.Physique, Coll.40, C 3.356 ( 1979 )

F.HARDOUIN, G.SIGAUD, NGUYEN HUU TINH, M.F.ACHARD

---

J.Physique Lett.,42,L 63 ( 1981 )

8 J.PROST

---

- J.Physique, 40,581 ( 1979 )

- "Liquid Crystals 1,2 dim.order", Garmish-Partenkirchen, Springer Verlag, Berlin ( 1980 )

B.I.HALPERIN, D.R.NELSON

---

Phys.Rev.Lett., 41,121 ( 1978 )

R.J.BIRGENAU, J.D.LITSTER

---

J.Physique Lett., 39,399 ( 1978 )

9 S.CHANDRASEKHAR, B.K.SADASHIVA, K.A.SURESH

---

Pramana,9,471 ( 1977 )

C.DESTRADE, M.C.MONDON, J.MALTHETE

---

J.Physique, C<sub>3</sub>, 40,17 ( 1979 )

J.BILLARD, J.C.DUBOIS, NGUYEN HUU TINH, A.ZANN

---

Nouv.J.Chimie, 2,535 ( 1978 )

NGUYEN HUU TINH, C.DESTRADE, H.GASPAROUX

---

Phys.Lett., 72 A, 251 ( 1979 )

C.DESTRADE, NGUYEN HUU TINH, J.MALTHETE, J.JACQUES

---

Phys.Lett., 79A, 189 ( 1980 )

10 A.AXMANN

---

Z.Naturforsch., 21a , 615 ( 1966 )

M.DAVIES, R.MOUTRAN, A.H.PRICE, M.S.BEEVERS, G.WILLIAMS

---

J.Chem.Soc.II, 72,1447 ( 1976 )

A.BUKA, P.G.OWEN, A.H.PRICE

---

Mol.Cryst.Liq.Cryst, 51,273 ( 1979 )

J.K.MOSCICKI, X.P.NGUYEN, M.RACHWAŁSKA, S.URBAN, S.WROBEL, J.A.JANIK

---

Mol.Cryst.Liq.Cryst., 40,177 ( 1977 )

M.MASSALSKA-ARODZ, J.K.MOSCICKI, S.WROBEL

---

Acta Phys.Pol., A 384,443 ( 1980 )

H.KRESSE, D.DEMUS

---

Acta Phys.Pol. A 57,699 ( 1980 )

I.P.ZHUK, L.E.GOLOVICHEN

---

Acta Phys.Pol., A 55,575 ( 1979 )

V.N.TSVETKOV, E.I.POLUSHIN, A.P.KOVSHIK

---

Acta Phys.Pol., A 56, 871 ( 1979 )

11 J.P.PARNEIX, A.CHAPOTON, E.CONSTANT

---

J.Physique, 36, 1143 ( 1975 )

12 C.DRUON, J.M.WACRENIER

---

J.Physique, 38,47 ( 1977 )

13 W.H. de JEU

---

" Liquid Crystals " , Solid State Physics Suppl.,n°14,  
Academic Press, New-York ( 1978 )

P R E M I E R E P A R T I E

ANISOTROPIE DIELECTRIQUE DES NEMATIQUES

## *INTRODUCTION*

---

Dans cette première partie, nous nous proposons d'établir la relation entre une grandeur macroscopique qu'est l'anisotropie diélectrique d'une substance nématique et des grandeurs microscopiques qui tiennent compte de la nature et de la configuration des molécules qui composent cette substance. Ces grandeurs sont essentiellement le moment dipolaire et le tenseur polarisabilité.

Pour obtenir l'expression analytique de l'anisotropie, il nous faut rendre compte de la nature singulière des interactions à l'origine de l'existence de ces composés. En particulier, nous devons d'une part, définir le potentiel moléculaire auquel est soumis une molécule dans le champ de toutes les autres, et l'ordre orientationnel caractéristique de cette mésophase, et d'autre part, préciser la relation entre champ interne et champ appliqué. Pour cela, nous utilisons l'hypothèse classique du champ moyen et des considérations de symétrie de la mésophase nématique.

# CHAPITRE I : LE POTENTIEL MOLECULAIRE :

## MODELE DU CHAMP MOYEN

### I.1. Etude phénoménologique

-----

Dans ce paragraphe, nous allons décrire une théorie phénoménologique qui explique l'existence de la phase nématique comme un phénomène " ordre-désordre ". En utilisant les propriétés de symétrie de cette mésophase, elle permet de définir une expression du paramètre mesurant l'ordre moléculaire moyen, et d'obtenir, en fonction de ce paramètre, une expression du potentiel orientationnel que l'on obtient facilement en faisant l'approximation du champ moyen. Enfin, cette théorie nous permet de déduire la fonction de distribution orientationnelle ainsi que les principales fonctions thermodynamiques.

#### I.1.1. Symétrie et paramètre d'ordre

-----

Comme dans un liquide isotrope, dans un nématique, il n'existe pas d'ordre translationnel c'est à dire que les centres de gravité des molécules sont distribués au hasard dans tout le volume.

Par contre, il existe un ordre orientationnel illustré schématiquement sur la figure I.1.

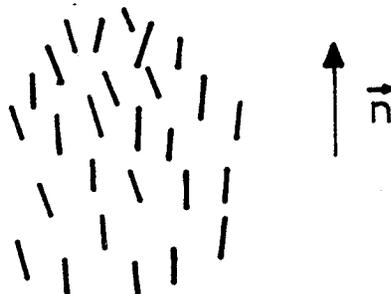


figure I.1

Les molécules qui sont de forme allongée sont schématisées par des bâtonnets. Elles tendent à s'aligner parallèlement les unes aux autres selon

un axe commun repéré par le directeur  $\vec{n}$ , qui coïncide avec l'axe optique de l'échantillon.

Pour rendre compte de la symétrie de cette mésophase, nous devons donc définir un paramètre qui caractérise l'ordre orientationnel des molécules dans cette phase, et qui doit s'annuler à la transition nématique-liquide isotrope où l'ordre orientationnel disparaît.

Considérons, à un instant donné, la position d'une molécule par rapport à un système d'axes liés au laboratoire, et dont l'axe Z coïncide avec le directeur  $\vec{n}$ . La molécule est représentée par un bâtonnet de grand axe (L), et dont l'orientation peut-être décrite par les trois angles d'Euler  $\theta, \phi$  et  $\psi$  selon la figure suivante.

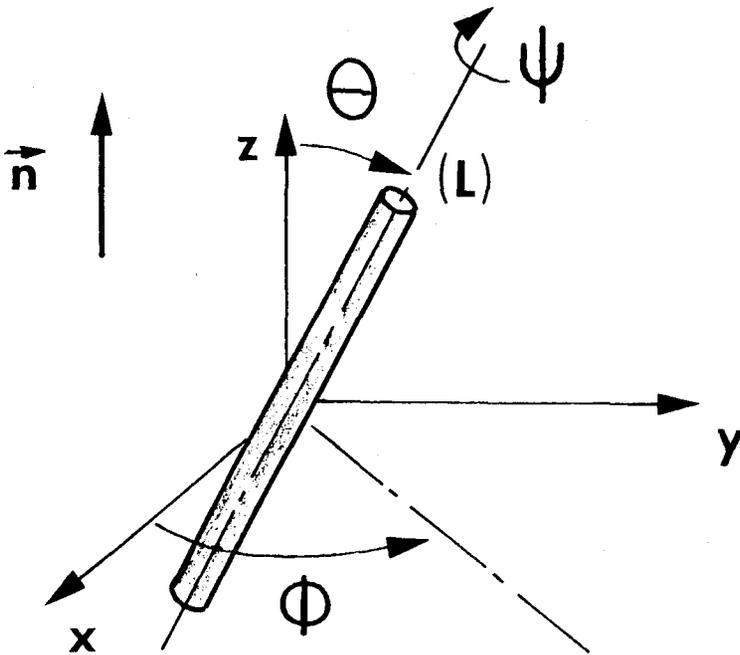


figure I.2

Si l'on suppose une symétrie cylindrique complète de la molécule autour de l'axe (L), ainsi qu'une symétrie de la phase autour du directeur  $\vec{n}$  il est évident que l'ordre orientationnel n'est fonction que de l'angle  $\theta$  [6]. Ainsi, un seul paramètre d'ordre permet de décrire la structure nématique.

Par analogie avec les matériaux ferromagnétiques on pourrait prendre pour ce paramètre la valeur moyenne de  $\cos \theta$  ( $\langle \cos \theta \rangle$ ) prise sur l'ensemble des molécules. En fait, pour un nématique, cette valeur moyenne est nulle car les états  $\vec{n}$  et  $-\vec{n}$  sont équivalents contrairement aux spins. Aussi, nous prendrons un paramètre S fonction de la valeur moyenne de  $\cos^2 \theta$  ( $\langle \cos^2 \theta \rangle$ ). Cette fonction doit être telle que  $S=1$  lorsque la phase est parfaitement ordonnée, et  $S = 0$  lorsque la phase est complètement désordonnée, soit :

crystal  $\longrightarrow \theta = 0 \longrightarrow \langle \cos^2 \theta \rangle = 1 \longrightarrow S = 1$

liquide

isotrope  $\longrightarrow \theta$  quelconque  $\longrightarrow \langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3 \longrightarrow S = 0$

Ces différentes conditions sont remplies si l'on prend  $S = \langle P_2 \rangle$  ou  $P_2$  est le polynome de Legendre du 2<sup>ième</sup> ordre:  $P_2 = \frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1)$ .  
Ainsi :

$$S = \langle P_2 \rangle = \frac{1}{2} \langle (3 \cos^2 \theta - 1) \rangle \quad (I.1.1)$$

La théorie doit nous permettre de déterminer cette valeur S, et, en particulier, son évolution avec la température,

### I.1.2. Le potentiel moyen

Ici encore, en utilisant les propriétés de symétrie de la phase nématique, nous pouvons trouver simplement une forme du potentiel moléculaire moyen. Pour l'instant, nous ne nous intéressons pas à la nature des forces qui créent ce potentiel.

Le potentiel  $U(\theta)$  doit satisfaire aux conditions suivantes :

\* pour une molécule,  $U$  doit être minimum pour  $\theta = 0$ , et maximum pour  $\theta = \frac{\pi}{2}$ .  $-P_2(\theta)$  est suffisant pour ces conditions. En effet :

$$\begin{aligned} \theta = 0 &\longrightarrow -P_2 = -1 \\ \theta = \frac{\pi}{2} &\longrightarrow -P_2 = +1/2 \end{aligned}$$

\* dans le champ des autres molécules,  $U$  doit être minimum lorsque la phase est parfaitement ordonnée et doit s'annuler pour la phase désordonnée. Aussi  $U(\theta)$  doit être proportionnel au paramètre d'ordre  $S = \langle P_2(\theta) \rangle$

\* enfin,  $U$  doit contenir un facteur indépendant de  $\theta$  rendant compte de l'amplitude des interactions inter-moléculaires.

Finalement,  $U(\theta)$  peut s'écrire :

$$U(\theta) = U_2 \cdot \langle P_2(\theta) \rangle \cdot P_2(\theta)$$

$$\text{avec } \begin{cases} P_2(\theta) = \frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1) \\ U_2 < 0 \end{cases} \quad (I.1.2)$$

I.1.3. fonction de distribution orientationnelle

Nous pouvons maintenant calculer la fonction de distribution orientationnelle normalisée qui est donnée par la relation:

$$f(\theta) = f_N(\theta)^{-1} \cdot e^{-\frac{U(\theta)}{kT}} \quad (I.1.3)$$

avec

$$f_N(\theta) = \int_0^{\pi/2} e^{-\frac{U(\theta)}{kT}} \sin\theta d\theta$$

où

$$\left\{ \begin{array}{l} k \text{ est la constante de Boltzmann} \\ T \text{ est la température absolue} \end{array} \right.$$

A partir de cette relation, nous pouvons faire deux remarques :

- la première est que l'intégration est effectuée dans l'intervalle  $\left[0, \frac{\pi}{2}\right]$  pour des raisons de symétrie déjà évoquées précédemment: symétrie autour de l'axe Z ; états (L) et -(L) équivalents.

- la deuxième est que U ( θ ) et donc f ( θ ) sont des fonctions paires de θ .

L'équation ( I.1.3. ) peut donc s'écrire en posant  $x = \cos \theta$

$$f(x) = f_N(x)^{-1} \cdot e^{-\frac{U(x)}{kT}} \quad (I.1.4)$$

avec

$$f_N(x) = \int_0^1 e^{-\frac{U(x)}{kT}} dx$$

Ainsi, à partir de l'expression de cette fonction de distribution orientationnelle, nous pouvons étudier la variation avec la température du paramètre d'ordre S.

$$S = \langle P_2(x) \rangle = \int_0^1 P_2(x) \cdot f(x) \cdot dx \quad (I.1.5)$$

soit:

$$S = \langle P_2 \rangle = \frac{\int_0^1 P_2 \cdot e^{-\frac{U_2}{kT}} \langle P_2 \rangle P_2 dx}{\int_0^1 e^{-\frac{U_2}{kT}} \langle P_2 \rangle P_2 dx}$$

L'équation ( I.1.5 ) est une équation " self-consistent " qui permet de déterminer l'évolution de  $\langle P_2 \rangle$  en fonction de T . Ceci s'obtient aisément à l'aide d'un calcul numérique.

Nous avons représenté sur la figure 1.3 le résultat de ce calcul en fonction de  $\frac{kT}{|U_2|} = \frac{T}{\lambda}$

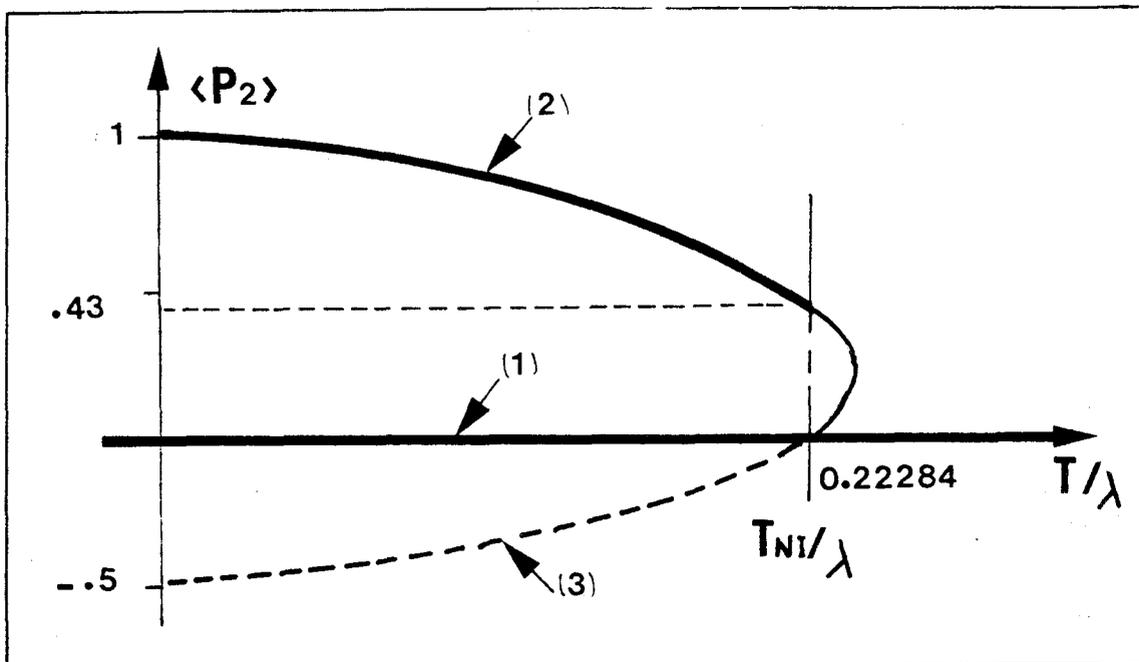


figure I.3

Trois solutions sont possibles :

-  $\langle P_2 \rangle = 0$  qui est toujours vérifiée et qui correspond à la phase isotrope (axe des abscisses (1) ).

Pour  $T/\lambda < 0.22284$ , il apparaît deux autres solutions :

- une solution  $\langle P_2 \rangle > 0$  ( courbe (2) en trait continu ), qui représente l'état nématique.

- une solution  $\langle P_2 \rangle < 0$  ( courbe (3) en pointillés ) qui représente une phase où les molécules s'orienteraient perpendiculairement au directeur  $\vec{n}$  sans ordre azimuthal  $\Phi$  ( voir figure I.2 )

Pour déterminer la stabilité de chacune de ces solutions, et ainsi savoir laquelle doit exister, il est alors nécessaire d'examiner les fonctions thermodynamiques, et en particulier, l'énergie libre qui s'écrit :

$$F = E - T \cdot S_E \quad ( I.1.6 )$$

- E est l'énergie interne qui est donnée par l'équation :

$$E = \frac{1}{2} N \langle U \rangle = \frac{1}{2} N \int_0^1 U(x) \cdot f(x) \cdot dx \quad ( I.1.7 )$$

où N est le nombre total de molécules

-  $S_E$  est l'entropie qui est donnée par la relation:

$$S_E = -N \cdot k \cdot \langle \ln(f(x)) \rangle \quad (I.1.8)$$

avec

$$\ln(f(x)) = \ln(f_N(x)) - \frac{U}{RT}$$

soit:

$$S_E = -N \cdot k \cdot \ln(f_N(x)) + \frac{N}{T} \langle U \rangle \quad (I.1.9)$$

Finalement, l'énergie libre peut s'écrire:

$$F = -\frac{1}{2} \cdot N \cdot \langle U \rangle - N \cdot k \cdot T \cdot \ln(f_N(x)) \quad (I.2)$$

Ainsi, pour chaque solution  $\langle P_2(x) \rangle$ , nous pouvons calculer l'énergie libre  $F$  en utilisant l'équation (I.2). Nous ne conservons que celle qui correspond à l'énergie libre minimum.

On montre numériquement que pour des températures inférieures à une température critique  $T_{NI}$ , la phase stable est la phase nématique. Au delà de cette température, la phase stable est la phase isotrope.  $T_{NI}$  représente donc la température de transition nématique-isotrope. Sa valeur numérique est donnée par la relation :

$$T_{NI} \sim 0.22 \lambda \quad (I.2.1)$$

A cette température, le paramètre d'ordre vaut :

$$S_{NI} = \langle P_2 \rangle_{NI} = 0.43$$

Ainsi, nous faisons apparaître une transition nématique-isotrope du 1<sup>er</sup> ordre. La variation d'entropie à  $T_{NI}$  est égale à 0.83 cal/mol°K.

#### I.1.4 critiques de l'étude phénoménologique

La critique essentielle que l'on peut faire à l'étude phénoménologique, si l'on met à part l'approximation du champ moyen, est qu'elle est basée uniquement sur des considérations de symétrie.

La théorie ignore la nature des interactions à l'origine de cette mésophase et la seule inconnue est le paramètre  $U_2$  mesurant l'amplitude du potentiel moléculaire. De ceci, il résulte que les variations du paramètre d'ordre avec la température, ou de la variation d'entropie à la transition nématique-liquide isotrope sont nécessairement des propriétés universelles de ces substances.

On ne peut alors tenir compte des disparités inévitables dans les interactions intermoléculaires suivant la nature chimique de ces composés.

Enfin, puisque l'on ne fait pas intervenir, dans le modèle, un ordre translationnel, l'étude phénoménologique ne traite pas les transitions cristal-nématique ou smectique-nématique.

Nous devons toutefois souligner la grande simplicité de ce modèle, et, comme nous le verrons plus loin, le fait qu'il conduit, de façon surprenante, à des résultats théoriques en très bon accord avec l'expérience[5].

## I.2. Modèle généralisé

Comme dans le modèle précédent, nous ne nous intéressons ici qu'à la forme générale du potentiel d'interaction. Nous ne faisons pas intervenir la nature des forces à l'origine de ce potentiel.

Nous faisons également l'approximation du champ moyen, c'est à dire que nous ignorons les fluctuations avec le temps des forces d'interaction

### I.2.1. le potentiel binaire d'interaction

Considérons deux molécules à symétrie axiale dont les positions respectives sont fixées par les angles d'Euler  $(\alpha_i, \beta_i, \gamma_i)$  comme le montre la figure I.4

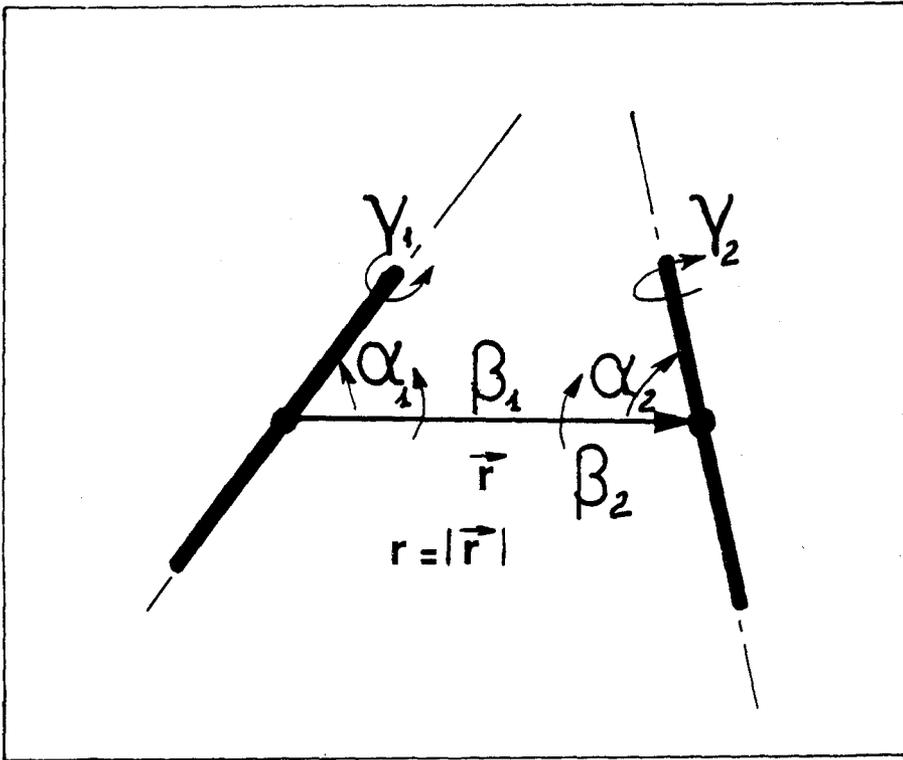


figure I.4

Les molécules étant supposées être symétriques autour de leur grand axe ( $L_i$ ), le potentiel doit être indépendant des angles  $\gamma_i$  [6]. Ainsi, les angles  $(\alpha_i, \beta_i)$  sont les angles polaires, l'axe polaire étant constitué par l'axe commun joignant les centres de gravité des deux molécules. Sur cet axe,  $r = |\vec{r}|$  mesure la distance entre ces deux centres de gravité.

Le potentiel binaire d'interaction  $V_{12}$  est donc fonction de cinq coordonnées  $r, \alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2$ . En fait, par raison de symétrie, il est évident que  $V_{12}$  ne sera fonction que de  $(\beta_1 + \beta_2)$ , et non de  $\beta_1$  et  $\beta_2$  séparément.

Nous pouvons alors écrire le potentiel binaire sous la forme générale de Pople [1] :

$$V_{12} = \sum_{l_1=0}^{\infty} \sum_{l_2=0}^{\infty} \sum_m L_{l_1 l_2}^m(r) \cdot Y_{l_1}^{m_1}(\alpha_1, \beta_1) \cdot Y_{l_2}^{m_2}(\alpha_2, \beta_2) \quad (I.2.2)$$

où  $Y_{lm}$  sont les harmoniques sphériques données par la relation

$$Y_{\ell}^m = \left[ (2\ell+1) \cdot \frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot P_{\ell}^m(\cos\alpha) \cdot e^{\sqrt{m}\beta} \quad (I.2.3)$$

Les  $P_{\ell}^m(\cos\alpha)$  sont les polynômes associés de l'ère espèce de Legendre définis par :

$$P_{\ell}^m(x) = (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}} \cdot \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} (P_{\ell}(x)) \quad (I.2.4)$$

avec  $x = \cos\alpha$

Le développement (I.2.2) du potentiel binaire est particulièrement intéressant dans la mesure où il sépare les dépendances en distance et en orientation. Tous les types d'interaction entre molécules axialement symétriques y sont implicitement contenus par l'intermédiaire des termes  $U_{l_1 l_2}^m(r)$  fonction de la distance intermoléculaire  $r$ . Ces termes décroissent rapidement lorsque les  $l_1, l_2$  augmentent. On peut voir en particulier que si la molécule est complètement symétrique (états (L) et (L) équivalents), seules les valeurs paires de  $l_1$  et  $l_2$  interviennent

$$\begin{array}{l} \alpha_1 \longrightarrow \pi - \alpha_1 \\ \beta_1 \longrightarrow \pi + \beta_1 \end{array} \longrightarrow V_{12} \text{ inchangé}$$

On élimine dans ce cas particulier des interactions de type dipole-dipole par exemple.

### I.2.2. approximation du champ moyen

Pour pouvoir obtenir une expression analytique du potentiel qui soit exploitable, il est nécessaire d'effectuer des hypothèses simplificatrices. Ici encore, nous allons faire l'hypothèse du champ moyen des forces intermoléculaires agissant sur une molécule donnée pour l'orienter selon le directeur  $\vec{n}$ . Avec cette hypothèse, nous négligeons les forces à courte distance, et les fluctuations des forces d'interaction avec le temps.

Pour effectuer cette moyenne simplement, nous devons opérer un changement d'axes de façon à exprimer le potentiel  $V_{12}$  dans les axes propres du nématique selon le schéma de la figure I.5

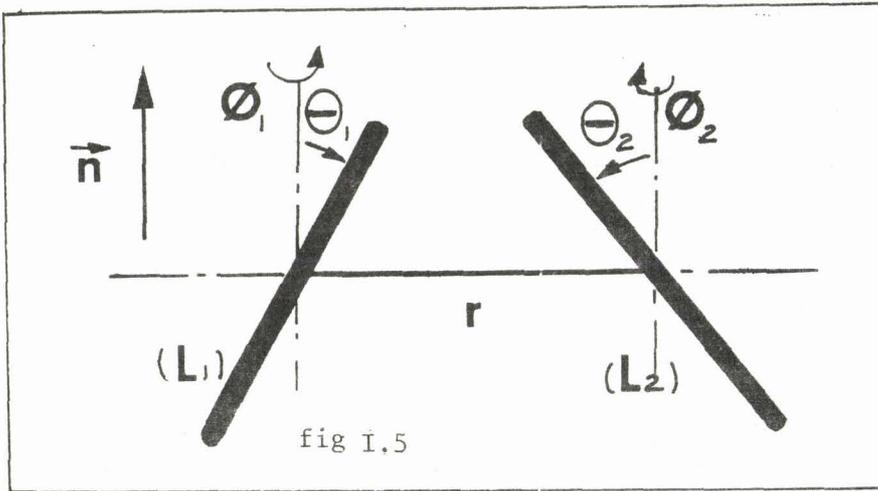


fig I,5

La direction du directeur  $\vec{n}$  est choisie comme axe polaire. Ainsi les angles  $\Theta_i, \Phi_i$  représente les angles polaires permettant de positionner les axes moléculaires  $(L_i)$ .

Ce changement d'axes n'affecte que les harmoniques sphériques dont nous obtenons la nouvelle expression en utilisant la relation [ 2 ] :

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \sum_p D_{pm}^l \cdot Y_l^p(\alpha, \beta) \quad (I.2.5)$$

où les  $D_{pm}^l$  sont les éléments des matrices de Wigner

Ainsi, dans ce système d'axe, le potentiel binaire peut s'écrire:

$$V_{12} = \sum_{l_1, l_2, m} \sum_{p, q} U_{l_1 l_2}^m(r) \cdot Y_{l_1}^p(\Theta_1, \Phi_1) \cdot Y_{l_2}^{q*}(\Theta_2, \Phi_2) \cdot D_{pm}^{l_1} \cdot D_{qm}^{l_2*} \quad (I.2.6)$$

Pour obtenir une expression simple du potentiel agissant sur une molécule dans l'approximation du champ moyen, il faut opérer trois moyennes:

- une moyenne sur toutes les orientations du vecteur intermoléculaire  $\vec{r}$
  - une moyenne sur toutes les orientations de la molécule 2
  - une moyenne sur toutes les valeurs du module  $r$  de la distance intermoléculaire
- moyenne sur les orientations de  $\vec{r}$

Pour cette moyenne, les valeurs  $r, \Theta_i, \Phi_i$  sont constantes, ce qui implique que la moyenne ne doit être effectuée que sur les matrices de Wigner de changement de coordonnées. Nous devons calculer la moyenne  $\langle D_{pm}^{l_1} \cdot D_{qm}^{l_2*} \rangle$ . Pour faire ce calcul, nous allons effectuer l'approximation d'une distribution à symétrie sphérique du vecteur  $\vec{r}$ . Dans ces conditions nous obtenons :

$$\langle D_{pm}^{l_1} \cdot D_{qm}^{l_2*} \rangle = \delta_{l_1 l_2} \delta_{p q} \cdot (2l+1)^{-1} \quad (I.2.7)$$

où  $\delta$  est l'indice de Kronecker

Les seuls termes non nuls sont tels que

$$l_1 = l_2 = l \quad \text{et} \quad p = q$$

Ainsi, nous obtenons :

$$\langle V_{12} \rangle_{\vec{r}} = \sum_{l,p,m} L_{ll}^m(r) \cdot (2l+1)^{-1} \cdot Y_l^p(\theta_1, \phi_1) \cdot Y_l^{p*}(\theta_2, \phi_2) \quad (\text{I.2.8})$$

L'approximation de la symétrie sphérique qui peut-être une approximation sévère compte tenu de la symétrie cylindrique de la molécule, à l'avantage de conduire à des calculs simples. L'adoption d'une symétrie cylindrique, peut-être plus appropriée, conduit à des résultats difficilement exploitables. Son influence sur le calcul de  $\langle V_{12} \rangle$  a été discutée par Humphries et al. [3].

- moyenne sur les orientations de la molécule 2

---

Ici,  $r, \theta_1, \phi_1$  sont des constantes, aussi la moyenne sur  $V_{12}$  ne va faire intervenir que la moyenne sur les harmoniques sphériques  $Y_l^{p*}(\theta_2, \phi_2)$  dont le calcul s'effectue en utilisant la relation suivante :

$$\langle Y_l^{p*}(\theta_2, \phi_2) \rangle = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_l^{p*}(\theta_2, \phi_2) \cdot f(\theta_2) \cdot \sin\theta_2 \cdot d\theta_2 \cdot d\phi_2 \quad (\text{I.2.9})$$

où  $f(\theta_2)$  est la fonction de distribution orientationnelle qui n'est fonction que de  $\theta$  à cause de la symétrie axiale autour du directeur  $\vec{n}$ .

En utilisant les relations (I.2.3) et (I.2.4) définissant les harmoniques sphériques, nous voyons que les intégrales précédentes s'annulent sauf pour  $p=0$ . Dans ce cas, nous avons :

$$Y_l^{0*} = Y_l^0 = P_l = (2l+1)^{1/2} \cdot P_l$$

Nous obtenons donc :

$$\langle Y_l^{p*}(\theta_2, \phi_2) \rangle = \delta_{p0} \cdot (2l+1)^{1/2} \cdot \langle P_l \rangle \quad (\text{I.3})$$

avec

$$\langle P_l \rangle = \int_0^1 P_l(x) \cdot f(x) \cdot dx$$

et

$$x = \cos\theta$$

Pour  $P=0$ ,  $Y_e^P(\theta_1, \phi_1) = (2l+1)^{1/2} \cdot P_l(\theta_1)$

ainsi,

$$\langle \langle V_{12} \rangle_r \rangle_{(\theta_2, \phi_2)} = \sum_{l,m} U_{ll}^m(r) \cdot P_l \cdot \langle P_l \rangle \quad (\text{I.3.1})$$

- moyenne sur les distances intermoléculaires r

Cette moyenne a une influence uniquement sur les coefficients  $U_{ll}^m(r)$ . On peut écrire :

$$\langle U_{ll}^m(r) \rangle = \frac{1}{\rho} \int U_{ll}^m(r) \cdot n(r) \cdot dr \quad (\text{I.3.2.})$$

où  $n(r)$  est la fonction de distribution des distances entre deux molécules et  $\rho$  la densité. Ainsi

$$\langle \langle \langle V_{12} \rangle_r \rangle_{(\theta_2, \phi_2)} \rangle_r = \sum_{l,m} \langle U_{ll}^m(r) \rangle \cdot P_l \cdot \langle P_l \rangle \quad (\text{I.3.3.})$$

que l'on écrira sous la forme générale finale :

$$U(\theta) = \sum_l U_l \cdot P_l \cdot \langle P_l \rangle \quad (\text{I.3.4})$$

avec 
$$U_l = \sum_m \langle U_{ll}^m(r) \rangle$$

Sur cette relation, nous pouvons faire plusieurs remarques:

- le potentiel étant défini à une constante près, nous pouvons éliminer la constante correspondant à  $l=0$

- dans le cas particulier où les états  $(L)$  et  $(-L)$  sont équivalents le développement (I.3.4) ne contiendra que des termes pairs. Ceci se présentera si nous négligeons les interactions dipole-dipole. Dans ce cas, le premier terme de degré 2 du développement correspond au potentiel obtenu par l'étude phénoménologique et donnée par la relation (I.1.2). La bonne concordance de l'étude phénoménologique avec l'expérience résulte dans la convergence rapide avec  $l$  du développement (I.3.4) du potentiel binaire.

La relation (I.3.4) nous permet alors de calculer les  $\langle p_{1z} \rangle$ , en utilisant un système d'équations " self-consistent " de la forme :

$$\langle P_e \rangle = \frac{\int_0^1 P_e(x) \cdot e^{-\frac{U(x)}{kT}} \cdot dx}{\int_0^1 e^{-\frac{U(x)}{kT}} \cdot dx} \quad (I.3.5)$$

### I.3 Nature des forces d'interaction / choix d'une forme de potentiel

---

La nature des forces d'interaction est contenue dans l'expression des termes d'amplitude  $U_1$  donnés par la relation générale :

$$U_1 = \frac{1}{m} \left( \langle U_{\ell\ell}^m(r) \rangle \right) \quad (I.3.6)$$

Différentes théories ont été développées sur l'origine de ces forces, et de la prépondérance de certaines d'entre-elles par rapport aux autres qui explique l'existence de la phase nématique.

La première à conduire à des prévisions théoriques, en bon accord avec l'expérience a été celle de Maier et Saupe [4] .

Leur modèle utilise la seule contribution des forces attractives de dispersion ( dipole induit-dipole induit ) entre molécules de forme allongée, ainsi que les considérations de symétrie que nous avons vues pour l'étude phénoménologique. Il conduit à une expression du potentiel nématique de la forme :

$$U(\theta) = -\frac{A}{V^2} \cdot \langle P_2 \rangle \cdot P_2 \quad (I.3.7)$$

où  $V$  est le volume molaire et  $A$  une constante proportionnelle au carré de l'anisotropie de polarisabilité moléculaire  $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ ,  $\alpha_{\parallel}$  est la polarisabilité selon l'axe (L) et  $\alpha_{\perp}$  la polarisabilité selon un axe transverse. Ceci entraîne que la température de transition nématique-isotrope  $T_{NI}$ , donnée par la relation (I.2.1) de l'étude phénoménologique est également proportionnelle au carré de  $\Delta\alpha$ .

$$T_{NI} = k_{NI} \cdot (\Delta\alpha)^2 \quad (I.3.8)$$

où  $k_{NI}$  est une constante.

Nous revenons sur ce résultat par la suite. Nous pouvons toutefois noter que la valeur de  $k_{NI}$  calculée à l'aide de la relation ( I.3.8 ) est sensiblement plus faible que la valeur que l'on peut obtenir expérimentalement [7].

Un autre modèle théorique a été développé par Humphries, James et Luckhurst [3] qui traitent le problème numériquement. Utilisant les deux premiers termes pairs du développement ( I.3.4 ), ils supposent une variation en volume en  $V^{-\gamma}$ , où  $\gamma$  est une constante qui est ajustée pour retrouver les résultats expérimentaux. Dans certaines conditions, cette théorie permet de rendre compte de certaines anomalies de la théorie de Maier, Saupe.

L'inconvénient de l'approche du champ moyen résulte dans l'indétermination sur la nature des termes  $U_1$ , et en conséquence sur la variation en volume du potentiel. Il apparaît qu'il n'est pas satisfaisant de compliquer la forme du potentiel, et d'introduire des paramètres multiples. Nous pensons qu'une approche différente du problème posé permettrait de mieux expliquer les résultats expérimentaux. Une telle approche est actuellement développée au laboratoire [8]. Le modèle utilise un potentiel de la forme de celui de Pople ( I.2.2 ), en y introduisant à la fois les forces de dispersion et les forces stériques entre molécules voisines. Un calcul numérique permet alors de faire apparaître les principales propriétés de la phase nématique, comme d'autres phases comme les phases smectiques, en introduisant un ordre translationnel. Le modèle permet par ailleurs d'étudier les fluctuations au cours du temps de ces propriétés ainsi que diverses grandeurs thermodynamiques. En attendant de pouvoir l'exploiter quantitativement nous avons utilisé un potentiel de type Maier-Saupe donné par la relation ( I.3.7 ). Cette expression, la plus simple possible, rend compte avec une bonne approximation, des résultats obtenus. L'influence des termes d'ordre différent de l'ordre de 2 dans le développement ( I.3.4 ) plus général explique certaines anomalies observées.

## CHAPITRE II : ANISOTROPIE QUASI STATIQUE

### II.1. Modèle généralisé de Kirkwood-Fröhlich : équations de base

Nous allons exprimer ici les composantes  $\epsilon_\lambda$  ( $\lambda = //$  ou  $\perp$ ) du tenseur permittivité diélectrique du nématique. Pour cela, nous suivrons la méthode de Bordewijk [9] qui a étendu, au cas des liquides anisotropes, les théories de Kirkwood et Fröhlich.

Nous considérons suivant Fröhlich [10], une sphère macroscopique de volume  $v$  dans le diélectrique, qui est traité comme un continuum, de permittivité anisotrope  $\epsilon_\lambda$ . Dans cette sphère, les  $n$  molécules sont remplacées par des dipôles ponctuels ayant les mêmes interactions avec les autres dipôles que les molécules avaient. La polarisabilité des molécules est traduite sous la forme d'un continuum remplissant toute la sphère de permittivité anisotrope  $\epsilon^\infty_\lambda$ . Nous supposons que les axes principaux des deux tenseurs  $\epsilon$  et  $\epsilon^\infty$  coïncident. Ainsi, la polarisation de la sphère se décompose en deux parties : une polarisation induite dans le continuum de permittivité  $\epsilon^\infty$  et une polarisation d'orientation donnée par la densité de dipôles dans la cavité (sphère vide).

Nous allons traduire mathématiquement ces hypothèses. Si l'on appelle  $M_\lambda$  le moment total de la sphère dans la direction  $\lambda$ , nous pouvons écrire [11] :

$$(\epsilon_\lambda - 1) = \frac{4\pi}{v} \cdot \left( \frac{\partial \langle M_\lambda \rangle}{\partial E_\lambda} \right)_0 \quad (\text{II.1.1.})$$

L'indice 0 indique que le champ appliqué est nul.  $E_\lambda$  est la composante selon  $\lambda$  du champ de Maxwell. La valeur moyenne  $\langle M_\lambda \rangle$  s'obtient en utilisant la distribution de Boltzmann par la relation classique :

$$\langle M_\lambda \rangle = \frac{\int M_\lambda \cdot e^{-\frac{U}{kT}} \cdot dx}{\int e^{-\frac{U}{kT}} \cdot dx} \quad (\text{II.1.2.})$$

(\*) Nous utilisons le terme "quasi-statique" pour indiquer que la fréquence du champ électrique appliqué devra être assez faible pour que ne puissent apparaître de phénomènes de relaxation, mais aussi assez élevée pour éviter les problèmes de conductivité.

où  $\int dx$  indique que l'intégration est effectuée sur toutes les configurations, et  $U$  est l'énergie potentielle totale. En supposant, par raison de symétrie, que  $\langle M_\lambda \rangle_0$  est nul, nous obtenons en différentiant l'équation ( II.1.2.) :

$$\left( \frac{\partial \langle M_\lambda \rangle}{\partial E_\lambda} \right)_0 = \left\langle \frac{\partial M_\lambda}{\partial E_\lambda} \right\rangle_0 - \frac{1}{kT} \langle M_\lambda \cdot \frac{\partial U}{\partial E_\lambda} \rangle \quad (\text{II.1.3.})$$

Le premier terme du second membre de cette expression fait apparaître la polarisation induite par le champ de Maxwell dans la sphère de permittivité  $\epsilon^\infty$ . Si l'on appelle  $E^F$  ( champ de Fröhlich ), le champ créé par  $E$  dans la sphère, nous avons :

$$\left\langle \frac{\partial M_\lambda}{\partial E_\lambda} \right\rangle_0 = \left\langle \frac{\partial M_\lambda}{\partial E_\lambda^F} \right\rangle_0 \cdot \left( \frac{\partial E_\lambda^F}{\partial E_\lambda} \right) \quad (\text{II.1.4.})$$

Nous calculons le champ  $E$  dans le continuum  $\epsilon^\infty$  en utilisant un calcul électrostatique classique [11]. Pour pouvoir appliquer l'équation de Laplace, la sphère de rayon  $a$  est transformée en un ellipsoïde dont les axes principaux coïncident avec les directions propres des tenseurs permittivités et qui sont donnés par  $\frac{a}{\epsilon_\lambda^{1/2}}$ . Ainsi, nous obtenons :

$$E_\lambda^F = E_\lambda \cdot \frac{\epsilon_\lambda}{\epsilon_\lambda + (\epsilon_\lambda^\infty - \epsilon_\lambda) \cdot \Omega_\lambda^E} \quad (\text{II.1.5.})$$

où  $\Omega_\lambda^E$  est le facteur de dépolarisation fonction des valeurs principales du tenseur permittivité  $\epsilon$  selon l'axe  $\lambda$ . Il est donné par :

$$\Omega_\lambda^E = \frac{a^3}{2\epsilon_{\parallel}^2 \cdot \epsilon_\perp} \cdot \int_0^\infty \left( s + \frac{a^2}{\epsilon_\lambda} \right)^{-1/2} \cdot R \cdot ds \quad (\text{II.1.6.})$$

avec 
$$R = \left( s + \frac{D^2}{\epsilon_{\parallel}} \right)^{-1} \cdot \left( s + \frac{D^2}{\epsilon_{\perp}} \right)^{-1/2}$$

Le calcul de l'intégrale précédente permet d'obtenir [9] :

$$\begin{cases} \Omega_{\parallel}^{\epsilon} = (1 + \kappa^2) \cdot (1 - \kappa \cdot F(1/\kappa)) \\ \Omega_{\perp}^{\epsilon} = \frac{1}{2} \cdot (1 - \Omega_{\parallel}^{\epsilon}) \end{cases} \quad (\text{II.1.7.})$$

La fonction  $F(1/\kappa)$  dépend du signe de l'anisotropie  $\Delta\epsilon$ .

$$\Delta\epsilon > 0 \quad ; \quad F(1/\kappa) = \text{Arctg} \frac{1}{\kappa}$$

$$\Delta\epsilon < 0 \quad ; \quad F(1/\kappa) = \text{Ln} \frac{1+\kappa}{1-\kappa}$$

avec 
$$\kappa = \left( \frac{\Delta\epsilon}{\epsilon_{\perp}} \right)^{-1/2}$$

Ainsi, l'équation (II.1.4.) peut s'écrire :

$$\left\langle \frac{\partial M_{\lambda}}{\partial E_{\lambda}} \right\rangle_0 = \frac{\epsilon_{\lambda}^{\infty} - 1}{4\pi} \cdot \sigma \cdot \frac{\epsilon_{\lambda}}{\epsilon_{\lambda} + (\epsilon_{\lambda}^{\infty} - \epsilon_{\lambda}) \cdot \Omega_{\lambda}^{\epsilon}} \quad (\text{II.1.8.})$$

soit en reportant dans (II.1.3.), nous obtenons :

$$\frac{(\epsilon_{\lambda} - \epsilon_{\lambda}^{\infty}) [\epsilon_{\lambda} + (1 - \epsilon_{\lambda}) \cdot \Omega_{\lambda}^{\epsilon}]}{\epsilon_{\lambda} + (\epsilon_{\lambda}^{\infty} - \epsilon_{\lambda}) \cdot \Omega_{\lambda}^{\epsilon}} = - \frac{4\pi}{\sigma \cdot RT} \left\langle M \frac{\partial U}{\partial E_{\lambda}} \right\rangle_0 \quad (\text{II.1.9.})$$

Le deuxième terme du second membre de l'équation (II.1.3.)  $(-\frac{1}{kT} \langle M_\lambda \frac{\partial U}{\partial E_\lambda} \rangle_0)$  ne fait intervenir que la polarisation d'orientation des  $n$  dipôles ponctuels placés dans la cavité sphérique vide. Il fait apparaître la différentielle  $(\frac{\partial U}{\partial E_\lambda})_0$  dont le calcul s'effectue de la même façon que pour un liquide isotrope [11].

Dans l'expression de l'énergie potentielle, on ne doit tenir compte que de l'énergie électrique qui est l'énergie d'un système de dipôles dans une cavité sphérique sur laquelle s'exerce le champ de Maxwell  $E$  et qui est placée dans le continuum de permittivité anisotrope  $\epsilon$ . Ce calcul permet d'obtenir dans la direction  $\lambda$  :

$$\left( \frac{\partial U}{\partial E_\lambda} \right)_0 = - \frac{\partial E_\lambda^c}{\partial E_\lambda} \cdot M_\lambda \quad (\text{II.2.0.})$$

où  $E_\lambda^c$  est la composante selon  $\lambda$  du champ de cavité qui s'obtient en faisant  $\epsilon_\lambda^\infty = 1$  dans l'expression (II.1.5.)

Ainsi l'équation (II.1.9.) devient :

$$\frac{(\epsilon_\lambda - \epsilon_\lambda^\infty) \cdot [\epsilon_\lambda + (1 - \epsilon_\lambda) \cdot \Omega_\lambda^E]^2}{\epsilon_\lambda \cdot [\epsilon_\lambda + (\epsilon_\lambda^\infty - \epsilon_\lambda) \cdot \Omega_\lambda^E]} = \frac{4\pi}{kT \cdot \sigma} \cdot \langle M_\lambda^2 \rangle_0 \quad (\text{II.2.1.})$$

Pour un liquide isotrope,  $\Omega_\lambda^E$  est égal à  $1/3$  et l'équation (II.2.1.) se réduit à l'équation classique de Kirkwood-Fröhlich.

Il s'agit maintenant de calculer  $\langle M_\lambda^2 \rangle_0$ . Ce calcul nécessite la connaissance de la relation entre le champ électrique interne qui agit effectivement sur la molécule et le champ électrique appliqué. Pour cela, nous devons effectuer certaines approximations que nous allons examiner maintenant.

II.2. Expression générale des permittivités statiques en fonction  
 -----  
 des paramètres moléculaires  
 -----

Nous utiliserons dans ce paragraphe la notation tensorielle sans l'indiquer explicitement pour ne pas alourdir les équations. Il suffit simplement de noter que toutes les grandeurs utilisées sont d'ordre 3 .

Ainsi, le moment  $M^0$  de la sphère en l'absence de champ de cavité peut s'écrire :

$$M^0 = \sum_i m_i^0 \quad (\text{II.2.2.})$$

ou  $m_i^0$  est le dipole  $i$  dans la cavité sphérique. Il est constitué d'une partie permanente  $\mu_i$  et d'une partie induite  $p_i^0$  telles que :

$$m_i^0 = \mu_i + p_i^0 \quad (\text{II.2.3.})$$

Le moment induit  $p_i^0$  ne dépend que des  $(n-1)$  dipôles  $m_j$  dans la cavité et du tenseur polarisabilité  $\alpha_i$  de la molécule représentée par le dipole ponctuel  $i$ . Pour des molécules linéairement polarisables, nous obtenons:

$$p_i^0 = -\alpha_i \cdot \sum_{j \neq i} E_{ij} = -\alpha_i \cdot \sum_{j \neq i} T_{ij} \cdot m_j \quad (\text{II.2.4.})$$

où  $E_{ij}$  est le champ créé par le dipole  $m_j$  . Les tenseurs  $T_{ij}$  sont appelés tenseurs d'interaction dipole-dipole.

Avec la relation (II.2.4.), nous pouvons alors développer, de proche en proche, l'équation ( II.2.3. ) en exprimant successivement les  $m_j$ .

Nous obtenons ainsi :

$$m_i^0 = \mu_i - \alpha_i \cdot \sum_{j \neq i} T_{ij} \cdot \left[ \mu_j - \alpha_j \cdot \sum_{k \neq j} T_{jk} \left[ \mu_k + \dots \right] \right] \quad (\text{II.2.5.})$$

Les dipôles dans la cavité étant identiques, nous pouvons écrire l'équation précédente en réarrangeant les indices :

$$m_i^0 = \left[ I - \sum_j \alpha_j \cdot T_j^i + \sum_{j,k} \alpha_k \cdot T_k^j \cdot \alpha_j \cdot T_j^i + \dots \right] \cdot \mu_i \quad (\text{II.2.6.})$$

où I est le tenseur unité.

Nous pouvons écrire cette relation sous la forme suivante :

$$m_i^0 = \mu_i \cdot \sum_j A_{ji} \quad (\text{II.2.7.})$$

où la matrice  $A_{ji}$  est la matrice transposée de la matrice  $A_{ij}$  définie par la relation :

$$\sum_j A_{ij} = \left[ I - \sum_j \alpha_j \cdot T_j^i + \sum_{j,k} \alpha_k \cdot T_k^j \cdot \alpha_j \cdot T_j^i + \dots \right] \quad (\text{II.2.8.})$$

Finalement, le moment total de la sphère s'écrit :

$$M^0 = \sum_i \left( \mu_i \cdot \sum_j A_{ji} \right) \quad (\text{II.2.9.})$$

Le calcul se ramène, en fait, au calcul du tenseur  $\sum_j A_{ji}$ . Nous allons l'effectuer en exprimant l'accroissement des dipôles par le champ de cavité  $E_c$  ( donc lorsque l'on applique un champ extérieur ) de deux façons différentes.

$$\Delta p_i = m_i - m_i^0 = \alpha_i \cdot \sum_j A_{ji} \cdot E^c \quad (\text{II.3.0.})$$

en utilisant la relation ( II.1.5. ) avec  $\epsilon^\infty = 1$ , nous pouvons exprimer  $\Delta p_i$  en fonction du champ dans le continuum diélectrique entourant la cavité, et de permittivité anisotrope  $\epsilon$ . Soit :

$$\Delta p_i = \alpha_i \cdot \sum_j A_{ji} \cdot \frac{\epsilon}{\epsilon + (I - \epsilon) \cdot \Omega \epsilon} \cdot E \quad (\text{II.3.1.})$$

L'autre façon d'exprimer cet accroissement  $\Delta_{pi}$  est d'utiliser la relation semi-empirique, établie par De Jeu, Borde wijk [ 12 ] , entre le champ interne  $E^i$  qui s'exerce effectivement sur la molécule  $i$  et le champ de Fröhlich  $E^F$  qui est le champ macroscopique dans le continuum de permittivité anisotrope  $\epsilon^\infty$  . Cette expression à la forme linéaire suivante :

$$E^i = K \cdot E^F \quad (II.3.2.)$$

où  $K$  est un tenseur appelé tenseur champ local. En supposant que la molécule a la forme d'un ellipsoïde de grand axe  $2l$  et de petit axe  $2t$ , les composantes de ce tenseur selon ces deux axes sont données par :

$$\begin{cases} K_l = \frac{1}{1 - 4\pi \cdot N \cdot \alpha_l \cdot \Omega_l} \\ K_t = \frac{1}{1 - 4\pi \cdot N \cdot \alpha_t \cdot \Omega_t} \end{cases} \quad (II.3.3.)$$

où  $N$  est le nombre total de molécules dans le diélectrique.  $\alpha_l$  et  $\alpha_t$ , sont les composantes longitudinale et transversale du tenseur polarisabilité de la molécule. Enfin, les facteurs de forme  $\Omega_i$  sont donnés par les relations [ 13 ] :

$$\Omega_i = \frac{\rho t^2}{2} \int_0^\infty \frac{1}{(s+i^2)^2} \cdot R \cdot ds$$

avec

$$\begin{cases} i = l, t \\ R = (s+t^2)^{-1} \cdot (s+l^2)^{-1/2} \end{cases} \quad (II.3.4.)$$

Ils s'obtiennent en utilisant des relations :

$$\begin{cases} \Omega_l = (1-e^2) \left[ 1 - \frac{1}{2} e \cdot \ln \frac{1+e}{1-e} \right] \\ \Omega_t = \frac{1}{2} (1 - \Omega_l) \end{cases} \quad e^2 = \frac{l^2}{l^2 - t^2} \quad (II.3.5.)$$

Pour une cavité sphérique  $\Omega_i = 1/3$  et des molécules ayant une polarisabilité isotrope, nous retrouvons l'équation de Lorentz pour le champ interne [11] :

$$E^i = \frac{\epsilon^\infty + 2}{3} \cdot E^F \quad (\text{II.3.6.})$$

La relation semi-empirique (II.3.2.) résulte d'une observation expérimentale concernant les nématiques [14]. On observe, en effet, pour ces composés que la dispersion  $(\Delta n^2 = (n_{\parallel}^2 - n_{\perp}^2) \sim \Delta \epsilon^\infty)$  est proportionnelle à l'anisotropie de susceptibilité magnétique  $(\Delta \chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp})$ , et, aussi, au paramètre d'ordre  $S$ . On peut montrer [12] qu'il est alors nécessaire que la relation (II.3.2.) soit vérifiée.

Compte tenu de cette relation, nous pouvons maintenant exprimer l'accroissement  $\Delta p_i$  dû au champ de Fröhlich par la relation :

$$\Delta p_i = \alpha_i \cdot K_i \cdot E^F \quad (\text{II.3.7.})$$

soit en utilisant la relation (II.1.5.), nous obtenons :

$$\Delta p_i = \alpha_i \cdot K_i \cdot \frac{\epsilon}{\epsilon + (\epsilon^\infty - \epsilon) \cdot \Omega^E} \cdot E \quad (\text{II.3.8.})$$

d'où l'on peut déduire, en utilisant l'équation (II.3.1.) :

$$\sum_j A_{ji} = K_i \cdot \frac{\epsilon + (1 - \epsilon) \cdot \Omega^E}{\epsilon + (\epsilon^\infty - \epsilon) \cdot \Omega^E} \quad (\text{II.3.9.})$$

Avec la relation (II.2.9.), nous obtenons pour le moment total de la sphère dans la direction  $\lambda$  :

$$M_\lambda^0 = \left( \sum_i \mu_i \cdot K_i \right) \cdot \frac{\epsilon_\lambda + (1 - \epsilon_\lambda) \cdot \Omega_\lambda^E}{\epsilon_\lambda + (\epsilon_\lambda^\infty - \epsilon_\lambda) \cdot \Omega_\lambda^E} \quad (\text{II.4.0.})$$

En reportant cette expression dans l'équation générale (II.2.1.) obtenue au paragraphe précédent, nous en déduisons :

$$\frac{(\epsilon_\lambda - \epsilon_\lambda^\infty) [\epsilon_\lambda + (\epsilon_\lambda^\infty - \epsilon_\lambda) \cdot \Omega_\lambda^E]}{\epsilon_\lambda} = \frac{4\pi}{RT \cdot \sigma} \cdot \left\langle \left( \sum_i \mu_i \cdot K_i \right)_\lambda^2 \right\rangle \quad (\text{II.4.1.})$$

Le terme dans le second membre de l'équation (II.4.1.) n'est fonction que des paramètres moléculaires ( moment permanent  $\mu$ , polarisabilités  $\alpha_l, \alpha_t$ , et dimensions géométriques  $\Omega_l, \Omega_t$  ). Il ne reste plus qu'à effectuer la moyenne de ce terme dans la direction  $\lambda$  ce qui va faire intervenir le paramètre d'ordre S .

Nous pouvons introduire à ce niveau, les moments moléculaires  $(\mu_d)_i$  analogues aux moments introduits par Fröhlich dans le cas des liquides [11] . Ils sont donnés par la relation :

$$(\mu_d)_i = \mu_i \cdot K_i \quad (\text{II.4.2.})$$

soit

$$\begin{cases} \mu_{dl} = \frac{\mu_l}{1 - 4\pi \cdot N \cdot \alpha_l \cdot \Omega_l} \\ \mu_{dt} = \frac{\mu_t}{1 - 4\pi \cdot N \cdot \alpha_t \cdot \Omega_t} \end{cases} \quad (\text{II.4.3.})$$

Ces moments sont fixes dans un système de coordonnées lié à la molécule, ils permettent d'écrire :

$$\left\langle \left( \sum_i \mu_i \cdot K_i \right)_\lambda^2 \right\rangle = \left\langle \left( \sum_i (\mu_d)_i \right)_\lambda^2 \right\rangle \quad (\text{II.4.4.})$$

Les molécules dans la sphère étant supposées identiques, nous pouvons écrire :

$$\left\langle \left( \sum_i (\mu_d)_i \right)_\lambda^2 \right\rangle = n \cdot \left\langle (\mu_d)_i \right\rangle \cdot \left\langle \sum_i (\mu_d)_i \right\rangle \quad (\text{II.4.5.})$$

Soit en faisant intervenir dans les deux directions principales des facteurs de corrélation de Kirkwood définis par [11] :

$$g_{\lambda} = \sum_{j=1 \neq i}^n \langle \cos \theta_{ij} \rangle_{\lambda} \quad (\text{II.4.6.})$$

où  $\theta_{ij}$  est l'angle entre les axes des dipôles  $i$  et  $j$ . Au premier ordre, on peut écrire :

$$g_{\lambda} = 1 + n \cdot \langle \cos \theta_{ij} \rangle_{\lambda} \quad (\text{II.4.7.})$$

d'où l'équation (II.4.5.) devient :

$$\left\langle \left( \sum_i (\mu_d)_i \right)^2 \right\rangle_{\lambda} = n \cdot g_{\lambda} \cdot \langle \mu_d^2 \rangle_{\lambda} \quad (\text{II.4.8.})$$

Finalement, l'équation générale (II.4.1.) devient :

$$\frac{(\epsilon_{\lambda} - \epsilon_{\lambda}^{\infty}) [\epsilon_{\lambda} + (\epsilon_{\lambda}^{\infty} - \epsilon_{\lambda}) \Omega_{\lambda}^E]}{\epsilon_{\lambda}} = \frac{4\pi \cdot N}{kT} \cdot g_{\lambda} \cdot \langle \mu_d^2 \rangle_{\lambda} \quad (\text{II.4.9.})$$

$\lambda = //, \perp$

où  $N$  est la densité dipolaire

Les valeurs moyennes  $\langle \mu_d^2 \rangle$  s'obtiennent facilement en utilisant la distribution de Boltzman [15]. Au premier ordre, elles sont données par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle \mu_d^2 \rangle_{//} = \frac{\mu_d^2}{3} \cdot (1 + 2S) + \frac{\mu_d^2}{3} \cdot (1 - S) \\ \langle \mu_d^2 \rangle_{\perp} = \frac{\mu_d^2}{3} \cdot (1 - S) + \frac{\mu_d^2}{3} \cdot \left(1 + \frac{S}{2}\right) \end{array} \right. \quad (\text{II.5.0.})$$

En phase isotrope, le paramètre d'ordre  $S$  est nul et  $\Omega^E = 1/3$ . Avec l'équation de Lorentz ( II.3.6. ) pour le champ interne, la relation ( II.4.9. ) se réduit à l'équation classique de Kirkwood-Fröhlich pour les liquides :

$$\frac{(\epsilon - \epsilon_\infty) \cdot (2\epsilon + \epsilon_\infty)}{\epsilon \cdot (\epsilon_\infty + 2)^2} = \frac{4\pi \cdot N}{9kT} \cdot g \cdot \mu^2 \quad (\text{II.5.1.})$$

### II.3. Modèles simplifiés : choix d'une expression de l'anisotropie

#### ----- quasi-statique -----

L'expression générale ( II.4.9 ) du paragraphe précédent, représente une solution quasi exacte du calcul des permittivités statiques de substances anisotropes telles que les nématiques. Le calcul effectué nous permet de mieux comprendre la nature des problèmes propres à ces composés, et en particulier le problème difficile du champ interne. Il est généralisé au cas des champs fonction du temps dans le prochain chapitre, ce qui nous permet d'étudier le comportement dynamique des nématiques. Nous utilisons aussi l'équation ( II.4.9 ) dans l'exploitation des résultats expérimentaux, en déduisant différents paramètres moléculaires tels que: moments dipolaires, polarisabilités, paramètres d'ordre ou facteurs de corrélation.

L'expression ( II.4.9 ), par contre, ne peut-être utilisée simplement pour évaluer l'anisotropie quasi-statique  $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$  à partir des paramètres moléculaires. Il est alors préférable d'utiliser des modèles moins rigoureux mais qui permettent une évaluation grossière mais rapide de cette anisotropie.

Le modèle le plus simple et le plus connu est celui de Maier et Meier [16], qui ont étendu au cas des nématiques la théorie d'Onsager des liquides isotropes [17]. Il conduit à des permittivités statiques

dans les deux directions principales données par les relations [18] :

$$(\epsilon_{\lambda}-1) = 4\pi.N.h.F. \left\{ \langle \alpha \rangle_{\lambda} + \frac{F}{kT} \cdot \langle \mu^2 \rangle_{\lambda} \right\} \quad (\text{II.5.2.})$$

où h et F sont les facteurs de cavité et de réaction de la théorie d'Onsager. Ce sont des quantités scalaires correctives que l'on évalue en utilisant les relations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} h = \frac{3\bar{\epsilon}}{2\bar{\epsilon}+1} \\ F = \frac{(2\bar{\epsilon}+1) \cdot (\bar{\epsilon}^{\infty}+2)}{3 \cdot (2\bar{\epsilon} + \bar{\epsilon}^{\infty})} \end{array} \right. \quad (\text{II.5.3.})$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{\epsilon} = \epsilon_{is} = \frac{\epsilon_{\parallel} + 2\epsilon_{\perp}}{3} \\ \bar{\epsilon}^{\infty} = \epsilon_{is}^{\infty} = \frac{\epsilon_{\parallel}^{\infty} + 2\epsilon_{\perp}^{\infty}}{3} \end{array} \right.$$

Les moyennes statistiques de l'équation (II.5.2.) peuvent être déterminées simplement en fonction des paramètres moléculaires avec les relations :

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle \alpha \rangle_{\parallel} = \alpha + \frac{2}{3} \cdot \Delta\alpha \cdot S \\ \langle \alpha \rangle_{\perp} = \alpha - \frac{1}{3} \cdot \Delta\alpha \cdot S \end{array} \right. \quad (\text{II.5.4.})$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha = \frac{\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}}{3} \\ \Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} \end{array} \right.$$

$$\text{et } \begin{cases} \langle \mu^2 \rangle_{\parallel} = \frac{\mu_e^2}{3} \cdot (1+2S) + \frac{\mu_t^2}{3} \cdot (1-S) \\ \langle \mu^2 \rangle_{\perp} = \frac{\mu_e^2}{3} \cdot (1-S) + \frac{\mu_t^2}{3} \cdot \left(1 + \frac{S}{2}\right) \end{cases} \quad (\text{II.5.5.})$$

Nous obtenons ainsi une expression de l'anisotropie quasi-statique donnée par la relation :

$$\Delta \epsilon = 4\pi N \cdot h \cdot F \cdot \left\{ \Delta \alpha - F \cdot \frac{\mu^2}{2kT} \cdot (1 - 3 \cos^2 \beta) \right\} \cdot S \quad (\text{II.5.6.})$$

$$\text{avec } \begin{cases} \mu^2 = \mu_e^2 + \mu_t^2 \\ \cos \beta = \frac{\mu_e}{\mu} \end{cases}$$

Pour une substance non polaire ( $\mu = 0$ ), les équations de Maier et Meier se réduisent à la formule de Vuks [79] :

$$\alpha_{\lambda} = \frac{3}{4\pi N} \cdot \frac{\epsilon_{\lambda} - 1}{\bar{\epsilon} + 2} \quad (\text{II.5.7})$$

### CHAPITRE III : ANISOTROPIE DYNAMIQUE

Dans ce chapitre, nous allons étudier le comportement en fonction de la fréquence de la permittivité des nématiques dans les deux directions principales de mesure : champ appliqué respectivement parallèle ou perpendiculaire au directeur.

Nous suivons les mêmes hypothèses qu'au chapitre précédent dont nous empruntons de nombreux résultats. Ces résultats que nous avons établis en statique sont aisément étendus ici au cas dynamique.

Nous montrons que le calcul se ramène à la détermination de la fonction d'autocorrélation microscopique qui est effectuée à l'aide de la méthode développée dans le cas des cristaux liquides par Nordio, Rigatti, Segre [19,20], et qui utilise le formalisme des matrices de Wigner. Cette méthode qui n'est pas fondamentalement différente de celle de Martin, Maier et Saupe [21] permet toutefois d'utiliser le potentiel moléculaire sous la forme plus générale de l'équation(I.3.4) établie au premier chapitre, et que nous rappelons :

$$U(\theta) = \sum_{\ell} U_{\ell} \cdot P_{\ell} \cdot \langle P_{\ell} \rangle$$

$\ell$  pair, non nul

Dans ce calcul, nous supposons la molécule rigide. Nous examinons qualitativement en fin de chapitre l'influence des mouvements intramoléculaires.

#### III.1 Relaxation diélectrique dans les systèmes anisotropes

Considérons à l'intérieur du diélectrique une sphère macroscopique de volume  $v$ . Dans cette sphère, nous remplaçons les  $n$  molécules

par n dipôles ponctuels qui créent la polarisation d'orientation. La polarisation induite est créée par un continuum  $\epsilon^\infty$  remplissant totalement la sphère. Nous allons donc calculer l'évolution avec le temps de la quantité  $\langle M(t) \rangle$ , valeur moyenne du moment total de la sphère dans la direction du champ appliqué  $E(t)$ .

Si nous supposons que cette valeur moyenne à l'équilibre est nulle, c'est à dire que nous éliminons les substances ferroélectriques, nous pouvons écrire [22] :

$$\langle M(t) \rangle = - \frac{1}{kT} \int_0^\infty E(t-t) \cdot \dot{\phi}(t) dt \quad (\text{III.1.1})$$

où  $\phi(t) = \langle M(0) \cdot M(t) \rangle$

est la fonction d'autocorrelation du moment électrique total de la sphère.

Cette équation est à la base de l'étude du comportement dynamique des permittivités des substances diélectriques.

Lorsque le champ appliqué est un champ sinusoïdal de pulsation  $\omega$ , nous pouvons réécrire l'équation (III.1.1) en utilisant la transformée de Fourier-Laplace de la fonction  $(-\dot{\phi}(t))$  sous la forme :

$$\langle M(t) \rangle = \frac{E(t)}{kT} \cdot \mathcal{L}[-\dot{\phi}(t)] \quad (\text{III.1.2})$$

avec

$$\begin{cases} E(t) = E_0 \cdot e^{j\omega t} \\ \mathcal{L}[-\dot{\phi}(t)] = \int_0^\infty [-\dot{\phi}(t)] \cdot e^{-j\omega t} dt \end{cases}$$

Comme au chapitre précédent, nous allons séparer la polarisation totale de la sphère en deux contributions :

- la polarisation induite par le continuum de permittivité  $\epsilon(\omega)$  (fonction ici de la pulsation  $\omega$ ) entourant la sphère constituée d'un continuum de permittivité  $\epsilon^\infty$  ( $\epsilon^\infty = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \epsilon(\omega)$ ).

- la polarisation des n dipôles ponctuels, non polarisables par le continuum extérieur, remplissant la sphère vide.

Cette séparation qui suppose le système linéaire peut s'écrire en terme de moment :

$$\begin{aligned} \langle M(t) \rangle &= \frac{\epsilon(\omega) - 1}{4\pi} \cdot \mathcal{J} \cdot E(t) \\ &= \langle M(t) \rangle_{\text{ind.}} + \langle M(t) \rangle_{\text{orient.}} \end{aligned} \quad (\text{III.1.3})$$

La première contribution se calcule aisément en utilisant l'équation ( II.1.8 ). Dans la direction du champ appliqué ( nous supprimons l'indice  $\lambda$  pour alléger l'écriture ) . Nous obtenons :

$$\langle M(t) \rangle_{\text{ind.}} = \frac{\mathcal{J}}{4\pi} \cdot (\epsilon^\infty - 1) \cdot \frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon(\omega) + [\epsilon^\infty - \epsilon(\omega)] \Omega_{\epsilon}^{\epsilon}} \cdot E(t) \quad (\text{III.1.4})$$

Soit en reportant dans l'équation ( III.1.3 )

$$\frac{(\epsilon(\omega) - \epsilon^\infty) [\epsilon(\omega) + (1 - \epsilon(\omega)) \Omega_{\epsilon}^{\epsilon}]}{\epsilon(\omega) + (\epsilon^\infty - \epsilon(\omega)) \Omega_{\epsilon}^{\epsilon}} \cdot E(t) = \frac{4\pi}{\mathcal{J}} \cdot \langle M(t) \rangle_{\text{orient.}} \quad (\text{III.1.5})$$

La deuxième contribution peut se calculer à l'aide de l'équation ( III.1.2 ) où  $\Phi(t)$  sera la fonction d'autocorrelation correspondant aux  $n$  dipôles dans la sphère. De plus, le champ électrique que l'on doit considérer est le champ de cavité  $E^c(t)$  qui s'exprime en fonction du champ extérieur par la relation ( II.1.5 ) avec  $\epsilon^\infty = 1$ , soit :

$$E^c(t) = E(t) \cdot \frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon(\omega) + (1 - \epsilon(\omega)) \cdot \Omega_{\epsilon}^{\epsilon}} \quad (\text{III.1.6})$$

Nous retrouvons une équation analogue à l'équation ( II.2.1 ) de Kirkwood-Fröhlich en statique. Dans la direction  $\lambda$  du champ appliqué  $E(t)$ , elle s'écrit :

$$\frac{(\epsilon(\omega) - \epsilon^\infty) [\epsilon(\omega) + (1 - \epsilon(\omega)) \Omega_{\epsilon}^{\epsilon}]^2}{\epsilon(\omega) \cdot [\epsilon(\omega) + (\epsilon^\infty - \epsilon(\omega)) \cdot \Omega_{\epsilon}^{\epsilon}]} = \frac{4\pi}{\mathcal{J}kT} \cdot \mathcal{J} \left[ \dot{\Phi}(t)_{\text{orient.}} \right] \quad (\text{III.1.7})$$

On élimine le volume de la sphère  $v$  en écrivant cette équation en statique, ou nous retrouvons l'équation ( II.2.1 ). Ainsi, en utilisant la fonction d'autocorrélation normalisée  $\phi(t)$ .

$$\phi(t) = \frac{\langle M(0) \cdot M(t) \rangle_{\text{orient.}}}{\langle M(0) \cdot M(0) \rangle} \quad (\text{ III.1.8 })$$

nous obtenons finalement dans la direction du champ appliqué  $E_\lambda(t)$  :

$$\begin{aligned} & \frac{(\epsilon - \epsilon^\infty)}{(\epsilon_0 - \epsilon^\infty)} \cdot \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \cdot \frac{[\epsilon + (1 - \epsilon)\Omega^\epsilon]^2}{[\epsilon_0 + (1 - \epsilon_0)\Omega^{\epsilon_0}]^2} \cdot \frac{[\epsilon_0 + (\epsilon^\infty - \epsilon_0)\Omega^{\epsilon_0}]}{[\epsilon + (\epsilon^\infty - \epsilon)\Omega^\epsilon]} \\ & = \alpha \left[ -\dot{\phi}(t) \right] \end{aligned}$$

( III.1.9 )

En reprenant le même raisonnement qu'au chapitre précédent et la forme semi-empirique de De Jeu, Bordewijk donnée par l'équation ( III.3.2 ), nous pouvons alors écrire l'équation ( III.1.9 ) en utilisant les fonctions de corrélation microscopiques sous la forme :

$$\begin{aligned} & \frac{(\epsilon(\omega) - \epsilon^\infty)}{(\epsilon_0 - \epsilon^\infty)} \cdot \frac{[\epsilon(\omega) + (\epsilon^\infty - \epsilon(\omega))\Omega_\omega^\epsilon] \cdot \epsilon_0}{[\epsilon_0 + (\epsilon^\infty - \epsilon_0)\Omega_0^\epsilon] \cdot \epsilon(\omega)} \quad (\text{ III.2. }) \\ & = \alpha \left\{ \frac{-\frac{d}{dt} \left( \langle (\mu_d)_i \sum_j (\mu_d)_j(t) \rangle \right)}{\langle (\mu_d)_i \sum_j (\mu_d)_j \rangle} \right\} \end{aligned}$$

ou les  $\mu_d$  sont donnés par l'équation ( II.4.2 ) :

$$(\mu_d)_i = \mu_i \cdot K_i$$

Si l'on ignore en première approximation, les cross-corrélations, l'équation ( III.2 ) se réduit à l'expression finale :

$$\frac{(\mathcal{E}(\omega) - \mathcal{E}^\infty)}{(\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}^\infty)} \cdot \frac{[\mathcal{E}(\omega) + (\mathcal{E}^\infty - \mathcal{E}(\omega)) \cdot \Omega_\omega^\mathcal{E}]}{[\mathcal{E}_0 + (\mathcal{E}^\infty - \mathcal{E}_0) \cdot \Omega_0^\mathcal{E}]} \cdot \frac{\mathcal{E}_0}{\mathcal{E}(\omega)} = \alpha [-\dot{\psi}(t)] \quad (\text{III.2.1})$$

avec 
$$\psi(t) = \frac{\langle \mu_d(0) \cdot \mu_d(t) \rangle}{\langle (\mu_d(0))^2 \rangle}$$

Nous retrouvons le résultat de Luckhurst, Zannoni [ 23 ] pour  $K_1 = 1$  ( $\epsilon^\infty = 1$ ) et l'équation de Glarum et Cole [24,25] en faisant les hypothèses tout aussi irréalistes  $\epsilon^\infty = \epsilon(\omega)$  et  $\Omega_0^\mathcal{E} = \frac{1}{3}$  (cavité sphérique) pour obtenir :

$$\frac{\mathcal{E}(\omega) - \mathcal{E}^\infty}{\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}^\infty} \cdot \frac{3\mathcal{E}_0}{2\mathcal{E}_0 + \mathcal{E}(\omega)} = \alpha \left[ -\frac{\langle \mu(0) \cdot \mu(t) \rangle}{\langle \mu_0^2 \rangle} \right] \quad (\text{III.2.2})$$

Nous voyons qu'il est préférable d'utiliser l'équation ( III.2.1 ). Il est toutefois possible de simplifier encore cette expression en écrivant comme pour les liquides que le facteur correctif est peu différent de 1, soit :

$$\frac{1 + (\kappa(\omega) - 1) \cdot \Omega_\omega^\mathcal{E}}{1 + (\kappa(0) - 1) \cdot \Omega_0^\mathcal{E}} \sim 1 \quad (\text{III.2.3})$$

avec 
$$\kappa(\omega) = \frac{\mathcal{E}(\infty)}{\mathcal{E}(\omega)}$$

Nous arrivons alors à l'équation bien connue pour les liquides, dans la direction  $\lambda$  :

$$\frac{\mathcal{E}_\lambda^\omega - \mathcal{E}_\lambda^\infty}{\mathcal{E}_\lambda^0 - \mathcal{E}_\lambda^\infty} = \alpha [-\dot{\psi}_\lambda(t)] \quad (\text{III.2.4})$$

Dans tous les cas, le calcul se ramène au calcul de  $\Phi_\lambda(t)$

### III.2 Calcul de la fonction d'autocorrélation microscopique

---

Considérons une molécule à laquelle est lié le système d'axes  $(l, t, v)$ ,  $l$  étant choisi selon l'axe longitudinal de la molécule. Le moment dipolaire dans ce système a pour composantes  $\mu_l$ ,  $\mu_t$  et  $\mu_v$ .

Les composantes du moment instantané  $\mu(t)$  dans un système d'axes  $x, y, z$  lié au laboratoire ( $z$  choisi selon le directeur  $\vec{n}$ ) s'écrit à l'aide des matrices rotation de Wigner évoquée au chapitre premier. Les relations de transformation selon  $z$  et  $x$  sont les suivantes [2] :

$$\begin{cases} \mu_z(t) = \sum_P (-1)^P \cdot D_{0,-P}^1(t) \cdot \mu'^{(1,P)} \\ \mu_x(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_P (-1)^P \cdot [D_{-1,-P}^1(t) - D_{1,-P}^1(t)] \cdot \mu'^{(1,P)} \end{cases}$$

( III.2.5 )

Les termes  $\mu'^{(1,P)}$  sont les composantes du tenseur irréductible représentant le moment dipolaire. Elles sont données par :

$$\begin{cases} \mu'^{(1,0)} = \mu_l \\ \mu'^{(1,\pm 1)} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (\mu_t \pm i\mu_v) \end{cases} \quad \text{( III.2.6 )}$$

Le calcul de la fonction de corrélation du moment dipolaire se ramène ainsi au calcul des fonctions de corrélation des matrices de Wigner du premier ordre de la forme :

$$\langle D_{lm}^1(0) \cdot D_{lm}^{1*}(t) \rangle$$

Il est effectué en supposant un processus de diffusion lorsque les molécules sont soumises au potentiel nématique dont la forme analytique est donnée par le développement ( I.3.4 ). En annexe I, nous montrons que ces fonctions de corrélation peuvent se mettre sous la forme d'une somme d'exponentielles décroissantes

$$\langle D_{lm}^1(0) \cdot D_{lm}^{1*}(t) \rangle = \sum_k A_{lm}^k e^{-\frac{t}{\tau_{lm}^k}} \quad (\text{III.2.7})$$

Nous déduisons alors à l'aide des relations ( III.2.5 ) les fonctions de corrélation du moment dipolaire  $\mu$  dans les deux directions principales (  $z = //$ ,  $x = \perp$  ). En supposant pour simplifier les molécules axialement symétriques (  $\mu_x = \mu_y$  ), ces fonctions sont les suivantes :

$$\left\{ \begin{aligned} \langle \mu_{//}(0) \cdot \mu_{//}(t) \rangle &= \langle D_{00}^1(0) \cdot D_{00}^1(t) \rangle \mu_{\ell}^2 + \langle D_{01}^1(0) \cdot D_{01}^{1*}(t) \rangle \mu_t^2 \\ \langle \mu_{\perp}(0) \cdot \mu_{\perp}(t) \rangle &= \langle D_{10}^1(0) \cdot D_{10}^{1*}(t) \rangle \mu_{\ell}^2 + \langle D_{11}^1(0) \cdot D_{11}^{1*}(t) \rangle \mu_t^2 \end{aligned} \right. \quad (\text{III.2.8})$$

Ces expressions sont intéressantes car elles permettent de séparer les contributions de chacune des composantes  $\mu_{\perp}$  et  $\mu_t$  du moment dipolaire  $\mu$  sur l'absorption diélectrique observée. Les constantes  $\tau_{lm}^k$  représentent les temps de corrélation de chaque mécanisme élémentaire responsable des domaines d'absorption dont l'amplitude est directement proportionnelle aux coefficients  $A_{lm}^k$ .

En fait, dans les relations ( III.2.8 ), nous devons faire intervenir les composantes du moment effectif moléculaire  $\mu_d$  calculées à l'aide de l'équation ( II.4.2 ). Ainsi les fonctions de corrélation  $\phi_{\lambda}(t)$  dans chaque direction  $\lambda$  sont données finalement par les relations :

$$\left\{ \begin{aligned} \phi_{//}(t) &= \frac{\langle D_{00}^1(0) \cdot D_{00}^{1*}(t) \rangle}{\langle \mu_d(0) \cdot \mu_d(0) \rangle_{//}} \mu_{d\ell}^2 + \frac{\langle D_{01}^1(0) \cdot D_{01}^{1*}(t) \rangle}{\langle \mu_d(0) \cdot \mu_d(0) \rangle_{//}} \mu_{dt}^2 \\ \phi_{\perp}(t) &= \frac{\langle D_{10}^1(0) \cdot D_{10}^{1*}(t) \rangle}{\langle \mu_d(0) \cdot \mu_d(0) \rangle_{\perp}} \mu_{d\ell}^2 + \frac{\langle D_{11}^1(0) \cdot D_{11}^{1*}(t) \rangle}{\langle \mu_d(0) \cdot \mu_d(0) \rangle_{\perp}} \mu_{dt}^2 \end{aligned} \right. \quad (\text{III.2.9})$$

avec

$$\left\{ \begin{aligned} \mu_{di} &= \mu_i \cdot K_i \\ K_i &= (1 - 4\pi N \alpha_i \Omega_i)^{-1} \end{aligned} \right. \quad i = \ell, t$$

Les fonctions de corrélation à l'instant  $t=0$  ( $\langle \mu_d(0) \cdot \mu_d(0) \rangle_\lambda$ ) s'obtiennent à partir de l'expression générale ( II.4.9 ) donnant la permittivité statique dans chaque direction de mesure. Si l'on suppose que  $g_\lambda = 1$ , nous obtenons donc :

$$\langle \mu_d(0) \cdot \mu_d(0) \rangle_\lambda = \frac{kT}{4\pi \cdot N} \cdot \frac{(\epsilon_\lambda^0 - \epsilon_\lambda^\infty) [\epsilon_\lambda^0 + (\epsilon_\lambda^\infty - \epsilon_\lambda) \frac{\sum \epsilon_\lambda^E}{\epsilon_\lambda^0}]}{\epsilon_\lambda^0} \quad ( III.3 )$$

La détermination numérique des valeurs  $A_{lm}^k$  et de  $\tau_{lm}^k$  en utilisant un potentiel nématique de la forme ( I.3.4 ) développé à l'ordre 2 a été effectuée en supposant une isotropie des coefficients de diffusion ( $D_{//} / D_{\perp} = 1$ ), [ 26 ]. Ce calcul montre, qu'en première approximation, il est légitime de ne faire intervenir qu'un seul facteur dans le développement ( III.2.7 ).

Les figures ( III.1 ) et ( III.2 ) donnent les variations de  $\alpha_{lm}^1 = (D \cdot \tau_{lm}^1)^{-1}$ . ( D coefficient de diffusion isotrope ), et  $A_{lm}^1$  en fonction du paramètre d'ordre  $\langle P_2 \rangle$ . Trois formes de potentiel ont été envisagées correspondant respectivement à des valeurs de  $U_4 / U_2$  égales à  $-1/3$ , 0 et  $+1/3$ .

En fait, lorsque l'on considère un seul terme dans le développement des fonctions de corrélation des matrices de Wigner, cela revient à supposer que les relations suivantes sont vérifiées ( c.f. équations(II.50) ):

$$\left\{ \begin{array}{l} A_{00}^1 = \frac{1}{3} \cdot (1 + 2 \langle P_2 \rangle) \\ A_{10}^1 = A_{01}^1 = \frac{1}{3} \cdot (1 - \langle P_2 \rangle) \\ A_{11}^1 = \frac{1}{3} \cdot (1 + \frac{\langle P_2 \rangle}{2}) \end{array} \right. \quad ( III.3.1 )$$

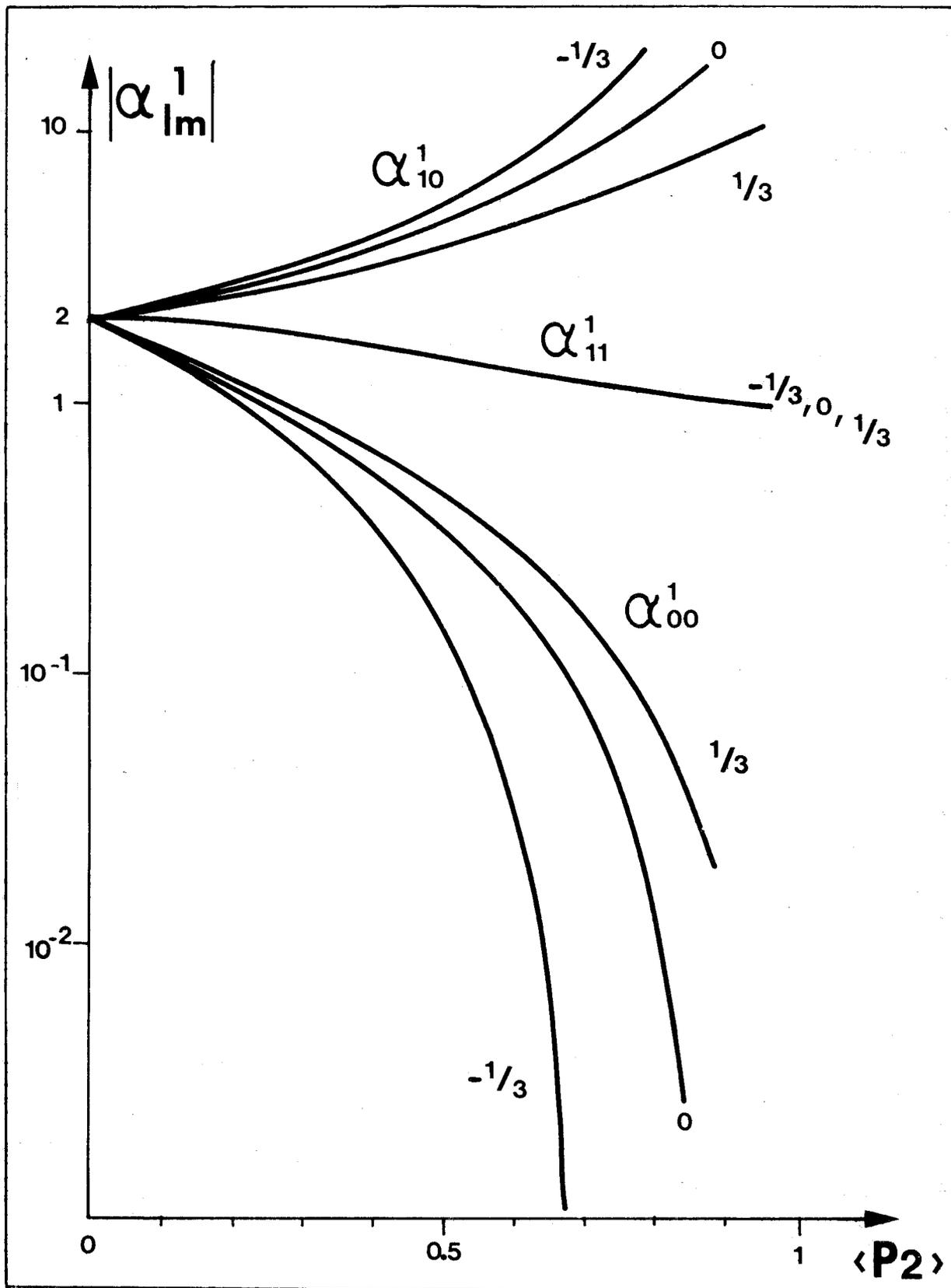
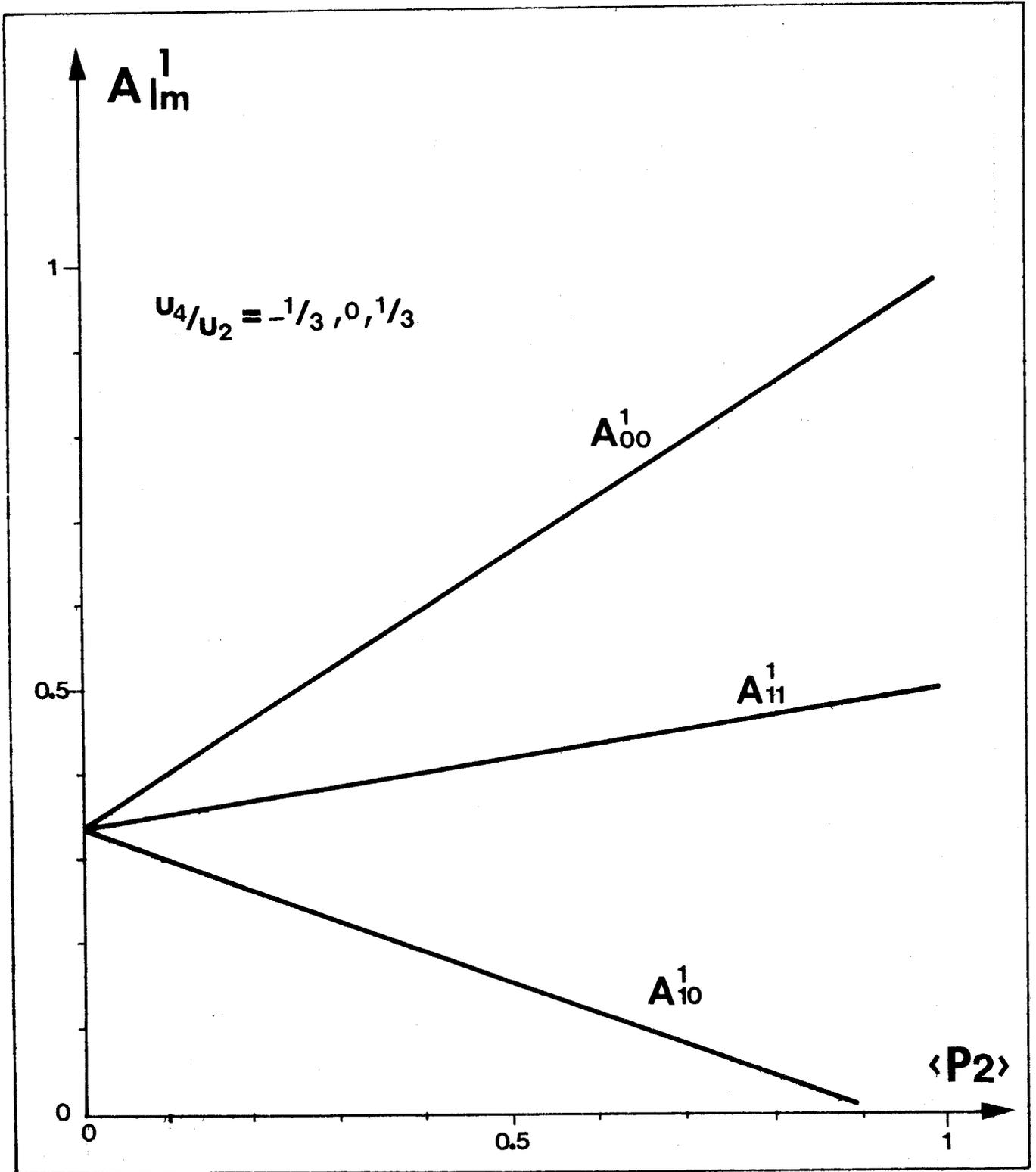


figure III.1



BUS  
LILLE

figure III.2

### III.3 Discussion, critique du modèle utilisé

---

L'examen des relations ( III.2.4 ) et ( III.2.9 ) montre que les coefficients de champ interne  $K_i$  n'influent pas sur les temps de corrélation  $\tau_{1m}^k$ . Ils n'interviennent en fait que sur l'amplitude des domaines élémentaires. Compte tenu des ordres de grandeur de ces coefficients (  $K_1 \sim 1,1$ ;  $K_t \sim 1,5$  ), nous voyons qu'ils ont tendance à accentuer l'influence de la composante perpendiculaire  $\mu_t$  par rapport à celle de  $\mu_1$ .

Concernant les variations des coefficients  $\alpha_{1m}^1$  et  $A_{1m}^1$  ( figures III.1 et III.2 ) qui traduisent respectivement les variations des temps de corrélation, et des amplitudes des domaines élémentaires d'absorption dus à  $\mu_1$  et  $\mu_t$ , nous pouvons faire les remarques suivantes :

- Les coefficients  $\tau_{1m}^1$  et  $A_{1m}^1$  sont fortement fonction de l'orientation moléculaire moyenne mesurée par  $\langle P_2 \rangle$ , et donc de la température. Ceci est vrai en particulier pour les paramètres  $\alpha_{00}^1$  et  $A_{00}^1$  qui mesurent la contribution de la composante  $\mu_1$  dans la direction parallèle de mesure.

- Les amplitudes  $A_{1m}^1$  dépendent très peu de la forme du potentiel. Par contre les temps de corrélation en dépendent beaucoup, particulièrement le temps  $\tau_{00}^1$ .

Comme nous l'avons souligné précédemment, les figures ( III.1 ) et ( III.2 ) ont été tracées dans l'hypothèse d'une égalité des coefficients de diffusion parallèle et perpendiculaire.

L'étude de l'influence d'une anisotropie de ces coefficients a été effectuée au laboratoire [27]. On peut montrer que cette influence est nulle concernant les amplitudes  $A_{1m}^1$  ainsi que les coefficients  $\alpha_{1m}^1$  pour  $m = 0$ .

Par contre, nous observons que les coefficients  $\alpha_{01}^1$  et  $\alpha_{11}^1$  varient linéairement en fonction du rapport  $D_{//} / D_{\perp}$  ( c.f.annexe I ). Ainsi pour une valeur de ce rapport égale à 4, ce qui est un ordre de grandeur vraisemblable dans le cas des substances nématiques [20], le coefficient  $\alpha_{01}^1$  est multiplié par 1,5 et le coefficient  $\alpha_{11}^1$  par 3,5. La variation est donc plus sensible dans ce dernier cas.

Il en résulte donc que les temps de corrélation  $\tau_{11}^1$  et  $\tau_{01}^1$ , relatifs aux mécanismes dus à la composante  $\mu_t$  dans les équations ( III.2.9 ), qui apparaissent différents sur la figure ( III.1 ) sont en fait du même ordre de grandeur. Finalement, nous pouvons dire que le modèle utilisé permet d'attribuer et d'expliquer la plupart des mécanismes de relaxation observés en phase nématique. Toutefois, nous devons noter qu'il introduit à la base des hypothèses simplificatrices qui limitent nécessairement ses possibilités. Les principales limitations qui apparaissent résultent des deux approximations suivantes :

- utilisation d'une forme de potentiel obtenue dans l'hypothèse du champ moyen avec toutes les incertitudes que cela entraîne, incertitudes que nous avons déjà évoquées dans le premier chapitre. En particulier, l'introduction de trop nombreux paramètres rend fragile tout essai d'interprétation rigoureuse.

- élimination a priori des mécanismes de relaxation liés à des mouvements intramoléculaires. Nous supposons en effet que la molécule est rigide. Ainsi, la fonction de corrélation dipolaire est déterminée par la réorientation d'un vecteur dipolaire fixe dans la structure moléculaire.

Cette dernière approximation est particulièrement gênante dans la mesure où l'on sait que dans le cas des substances mésomorphes, la molécule est généralement constituée de différents groupements polaires plus ou moins mobiles suivant leur position au sein de la structure. En fait, comme dans le cas des liquides [ 28 ], cette situation conduit à l'existence d'une superposition de temps de relaxation caractéristiques de chacun des mécanismes de réorientation. En attendant de pouvoir exploiter un modèle plus élaboré tenant compte de ces degrés de liberté supplémentaires, nous avons fait apparaître certains mécanismes intramoléculaires en effectuant d'une part une caractérisation systématique en fonction de la position des groupements polaires dans la structure, et d'autre part en effectuant les mesures dans une gamme de fréquences la plus large possible.

CONCLUSION DE LA PREMIERE PARTIE

---

Les modèles théoriques, développés dans cette première partie, permettent d'interpréter qualitativement et quantitativement les propriétés diélectriques des substances nématiques. Nous les avons présentés de façon à montrer clairement les spécificités de ces composés. En particulier, nous avons souligné le difficile problème du champ interne toujours non résolu dans le cas des composés mésomorphes. Nous avons choisi une formulation semi-empirique de la relation champ interne- champ appliqué développée par, Bordewijk, de Jeu pour décrire le comportement statique des nématiques. Nous l'avons repris dans ce travail pour décrire aussi leur comportement dynamique, en l'introduisant dans la théorie de Nordio, Segre.

Nous verrons dans les deux dernières parties de ce mémoire, que ces modèles conduisent à des valeurs satisfaisantes des grandeurs moléculaires, notamment des moments dipolaires.

Nous pensons que l'on peut améliorer la description du comportement diélectrique des substances mésomorphes en utilisant de nouveaux modèles, qui permettraient, par exemple, d'envisager une dissymétrie moléculaire, ou encore d'introduire un ordre local des chaînes [29]. Nous pensons enfin que l'utilisation de la simulation numérique, en évitant l'hypothèse du champ moyen, rendra mieux compte des mécanismes observés [8].

DEUXIEME PARTIE

LES CONDITIONS EXPERIMENTALES

## *INTRODUCTION*

---

Dans cette deuxième partie, nous présentons l'ensemble des conditions expérimentales de ce travail tant du point de vue des techniques proprement dites que des substances étudiées.

Nous avons, tout d'abord, développé des techniques entièrement nouvelles adaptées à la caractérisation diélectrique de substances anisotropes, disponibles en faible quantité que sont les substances mésomorphes. Nous nous sommes attachés à rendre la caractérisation la plus précise mais aussi la plus rapide possible, ce qui nous a conduit à mettre au point une nouvelle méthode de mesure entièrement automatisée dans la bande de fréquences 1 GHz - 18 GHz.

Cette méthode, qui utilise un analyseur de réseaux couplé à un ordinateur numérique qui commande la manipulation, permet une mesure de permittivité à toute fréquence préalablement choisie.

Nous nous sommes ensuite attachés à effectuer une caractérisation aussi complète que possible dans une gamme de fréquences très peu étudiée, en effectuant des mesures avec un nombre maximum de produits. Ces produits, n'ont pas toujours été faciles à obtenir, la plupart n'étant pas disponibles dans le commerce. Ils nous ont permis toutefois d'obtenir des résultats tout à fait caractéristiques et originaux.

## CHAPITRE IV : CELLULES DE MESURE ET DISPOSITIFS ASSOCIES

### IV.1. Les cellules de mesure -----

Les cellules de mesure toutes conçues et réalisées au laboratoire, ont été développées en particulier pour l'étude des mésomorphes . Toutefois, elles peuvent être utilisées pour la caractérisation d'autres matériaux. Leurs principales caractéristiques sont les suivantes. Elles doivent permettre:

- une mesure d'anisotropie, c'est à dire que l'on doit pouvoir obtenir à l'intérieur de l'échantillon un champ électrique homogène que l'on peut orienter parallèlement ou perpendiculairement à l'orientation moyenne des molécules.

- l'utilisation d'un volume d'échantillon le plus faible possible pour tenir compte des faibles quantités de produits disponibles par synthèse.

- un fonctionnement dans une gamme de température la plus large possible, les propriétés des mésomorphes étant, fortement fonction de la température.

Pour couvrir une bande de fréquences allant du continu à 26 GHz, seulement trois types de cellules sont utilisées: cellule à constantes localisées, cellule à constantes distribuées et cellule guide d'ondes. Nous allons les décrire brièvement dans les paragraphes suivants .

IV.1.1. Cellule à constantes localisées

Cette cellule est utilisée du continu à 1 GHz. Son schéma de principe est donné par la figure IV.1.

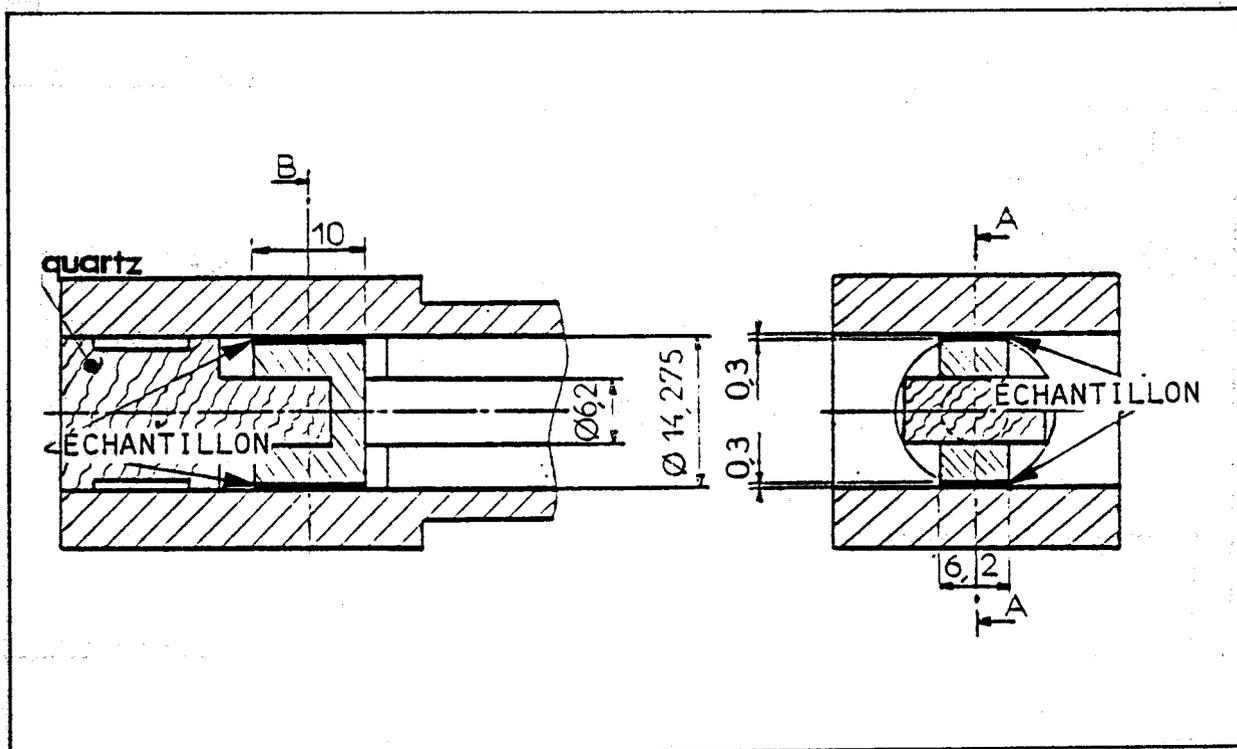


figure IV.1

Elle consiste en une capacité plane localisée à l'extrémité d'un coaxial ( Standard Général Radio ) . L'espace interélectrodes est, de 300  $\mu\text{m}$ . Il limite le volume d'échantillon utilisé à environ 0,05  $\text{cm}^3$ , tout en permettant un bon alignement de l'échantillon. Le remplissage s'effectue par capillarité [ 26 ] .

Les paramètres de la cellule vide ( capacité et conductance résiduelles respectivement  $C_r$  ,  $g_r$  , et capacité active  $C_a$  ) schématisés sur la figure IV.2, sont obtenus par un étalonnage en utilisant des liquides connus.

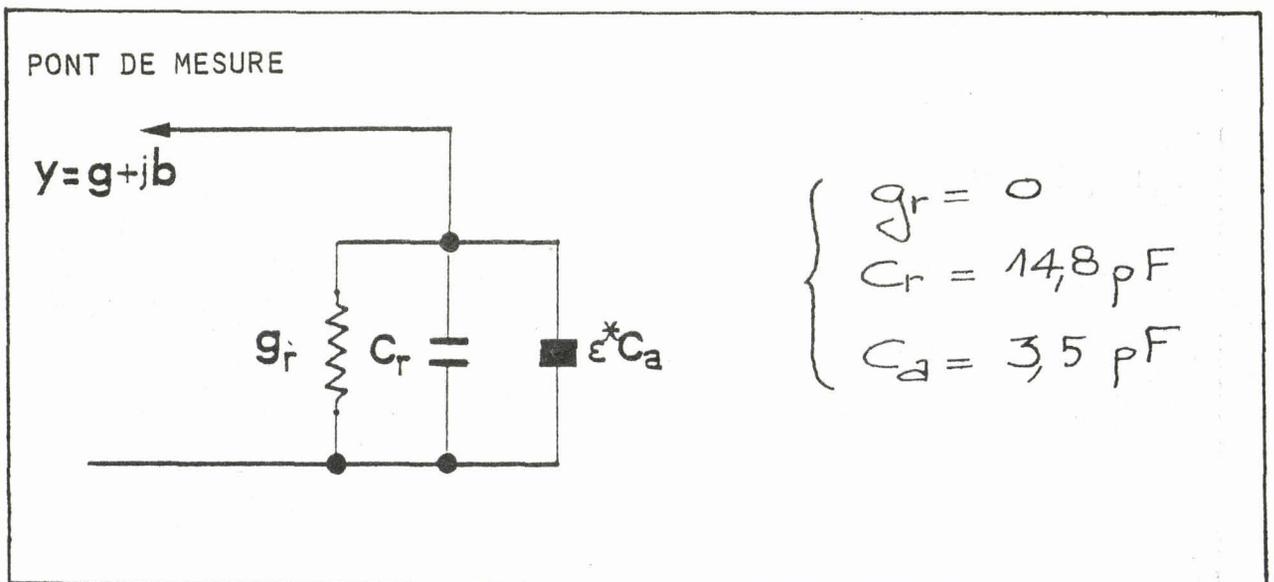


figure IV.2

La mesure, à une fréquence donnée, des composantes  $g$  et  $b$  de l'admittance d'entrée  $y$  de la cellule permet de déduire les valeurs de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  en utilisant les relations IV.1.1.

$$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon'' = (g - g_r) / C_a \omega \\ \epsilon' = (b / \omega - C_r) / C_a \end{array} \right. \quad (\text{IV.1.1})$$

IV. 1.2. Cellule à constantes distribuées

Cette cellule est utilisée dans la gamme de fréquences 1GH<sub>z</sub>, 18 GH<sub>z</sub>. Son schéma de principe est donnée par la figure IV.3.

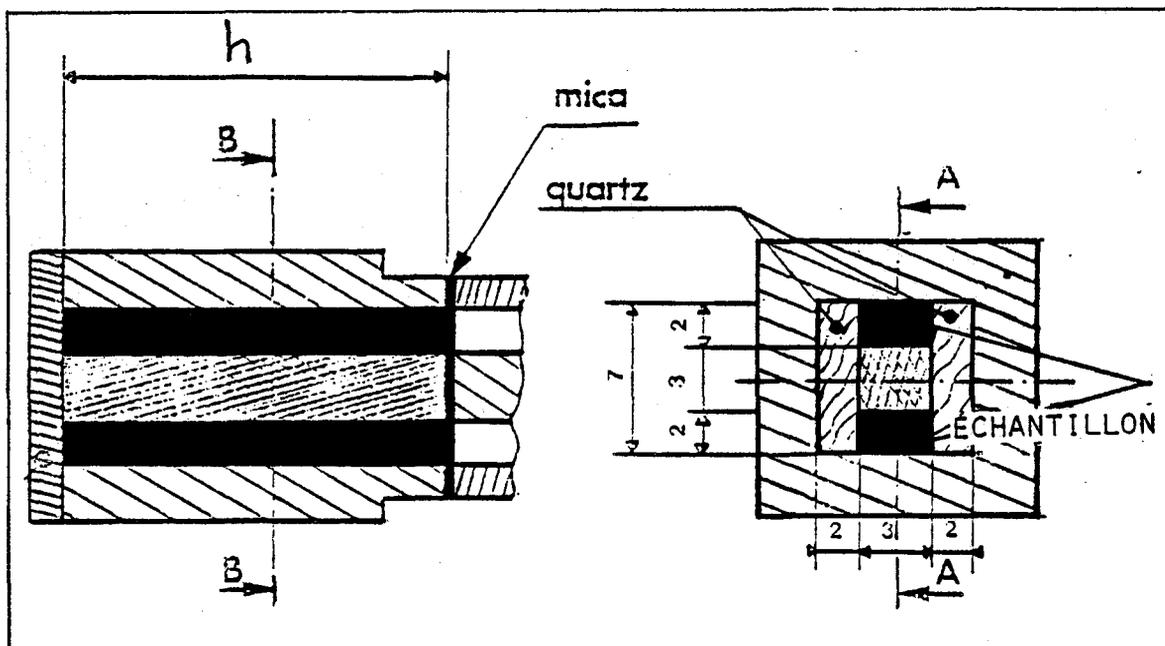


figure IV.3.

Elle est constituée d'une structure coaxiale carrée (standard APC7), court-circuitée à une extrémité, et limitée à l'autre extrémité par un mica qui en constitue le plan d'entrée.

L'espace inter-electrodes est partiellement rempli de deux pièces de quartz qui permettent à la fois, d'obtenir un champ électrique homogène à l'intérieur de l'échantillon et de limiter le volume d'échantillon utilisé (environ 0.5 cm<sup>3</sup> maximum.)

Les composantes  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  de la permittivité complexe de l'échantillon sont obtenues à partir de la détermination expérimentale, à une fréquence donnée, des composantes  $g$  et  $b$  de l'admittance de la cellule dans son plan d'entrée.

Le calcul nécessite deux étapes :

\* Calcul des composantes  $\epsilon'_f$ ,  $\epsilon''_f$  d'une permittivité fictive  $\epsilon_f^*$  d'une substance homogène qui remplirait une cellule coaxiale court-circuitée

classique dans le même standard APC 7 et de même longueur  $h$ . Ce calcul s'effectue en temps réel à l'aide du calculateur pilotant la manipulation ( c.f. chapitre V ) . Il utilise un programme mis au point au laboratoire permettant de résoudre le système d'équations transcendantes suivant:

$$\begin{cases} y = -b\beta h = \frac{u \operatorname{sh} 2u + \sigma \sin 2\sigma}{\operatorname{ch} 2u - \cos 2\sigma} \\ x = g\beta h = \frac{\sigma \operatorname{sh} 2u - u \sin 2\sigma}{\operatorname{ch} 2u - \cos 2\sigma} \end{cases} \quad (\text{IV. 1.2.})$$

avec

$$\beta = 2\pi F/c$$

F fréquence

C vitesse de la lumière

et

$$\begin{cases} u = A\beta h \\ \sigma = B\beta h \end{cases}$$

Les grandeurs A et B sont liées aux composantes  $\epsilon'_f$  et  $\epsilon''_f$  par les relations :

$$\begin{cases} \epsilon'_f = B^2 - A^2 \\ \epsilon''_f = 2AB \end{cases} \quad (\text{IV.1.3})$$

\* Calcul des composantes de la permittivité de l'échantillon en utilisant l'approximation linéaire :

$$\epsilon_f^* = (1-\theta)\epsilon_g + \theta\epsilon^* \quad (\text{IV.1.4})$$

ou  $\epsilon_q$  est la permittivité du quartz supposée réelle [30] , et  $\theta$  un facteur de forme de la cellule.

Ainsi , nous obtenons :

$$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon' = \frac{\epsilon_f' - (1-\theta)\epsilon_q}{\theta} \\ \epsilon'' = \frac{\epsilon_f''}{\theta} \end{array} \right. \quad ( IV.1.5 )$$

Nous reviendrons au chapitre suivant sur les limites de validité des différentes approximations mises en jeu dans ce calcul, ainsi que sur la détermination du facteur de forme  $\theta$ .

#### IV.1.3. Cellule guide d'ondes

Cette cellule de conception plus classique est utilisée au delà de 18 GHz .

Son schéma de principe est donné par la figure IV.4.

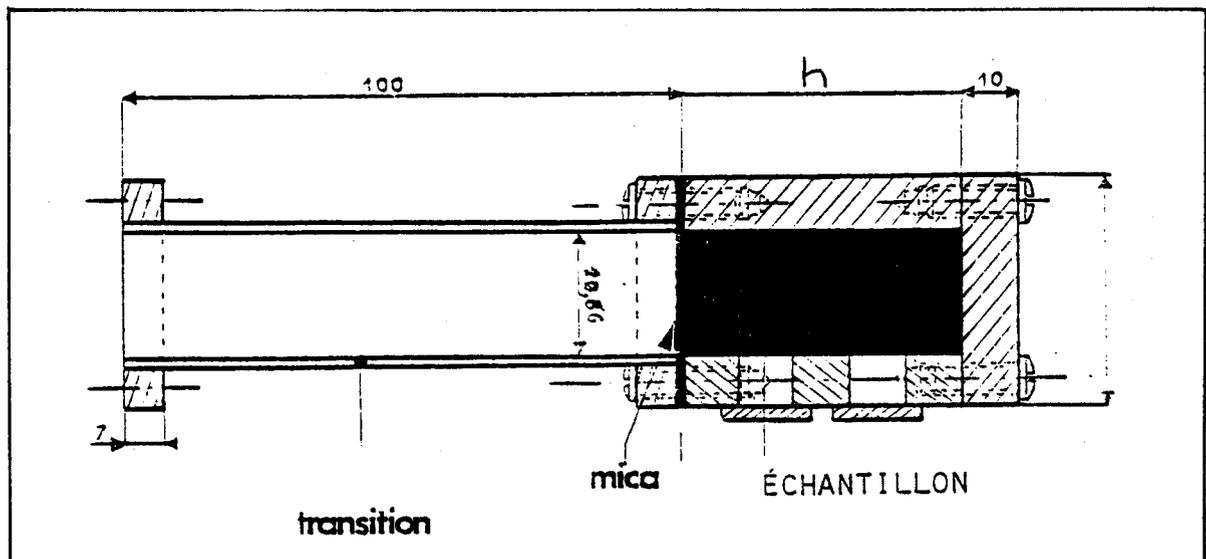


figure IV.4.

L'utilisation de cette cellule et les méthodes de dépouillement des résultats expérimentaux ont été largement décrits par ailleurs [31]

Le volume d'échantillon nécessaire à la mesure reste inférieur au  $\text{cm}^3$  pour les cellules les plus longues ( $h = 5\text{cm}$ ).

## IV.2 Les dispositifs de mesure

-----

Les dispositifs de mesure, que nous allons présenter, ont été mis au point au laboratoire. Ils concernent les trois aspects particuliers de ces mesures :

- mesure d'anisotropie diélectrique
- obtention d'un échantillon homogène
- obtention d'une température stable dans une gamme la plus large possible.

### IV.2.1. Les bancs de mesure

-----

Les dispositifs expérimentaux utilisés dans la gamme de fréquences allant du continu à  $26\text{ GHz}$  sont récapitulés dans le tableau IV.1 . Ils utilisent un matériel de base soit commercial soit entièrement réalisé au laboratoire .Dans ce tableau, nous avons également rappelé les cellules correspondantes utilisées.

| BANDE DE FREQUENCES                          | PONTS OU LIGNES DE TRANSMISSION                                   | CELLULES ASSOCIEES       |
|--|---|--------------------------|
| 1H <sub>z</sub> -<br>200 H <sub>z</sub>      | Pont<br>Laboratoire   | Constantes<br>Localisées |
| 70 H <sub>z</sub> -<br>100 KH <sub>z</sub>   | Pont<br>Général Radio 716 C                                       |                          |
| 100 KH <sub>z</sub> -<br>100 MH <sub>z</sub> | Résonateur<br>Laboratoire   |                          |
| 100 MH <sub>z</sub> -<br>1 GH <sub>z</sub>   | Ligne de transmission<br>Rhode et Schwartz                        |                          |
| 1 GH <sub>z</sub> -<br>18 GH <sub>z</sub>    | Réfectomètre coaxial<br>Analyseur de Réseaux<br>Hewlett - Packard | Constantes distribuées   |
| 18 GH <sub>z</sub> -<br>26 GH <sub>z</sub>   | Réfectomètre guide d'ondes<br>Hewlett - Packard                   | Guide d'ondes            |

Tableau IV.1.

Nous ne reviendrons pas sur les techniques d'utilisation des dispositifs classiques qui sont largement décrites par ailleurs [ 31 ] Elles permettent simplement d'obtenir, à une fréquence donnée, les composantes g et b de l'admittance d'entrée de la cellule que l'on relie ensuite à la permittivité par les méthodes vues au paragraphe IV.1. Le dispositif automatique utilisant l'analyseur de réseaux dans la gamme 1GH<sub>z</sub>. 18GH<sub>z</sub> sera développé plus particulièrement dans le chapitre suivant .

#### IV.2.2. *Orientation des échantillons*

---

Deux techniques d'orientation des échantillons sont possibles :

##### - *orientation par traitement des parois*

---

Les traitements de surface utilisés sont soit le frottement des parois, soit le dépôt d'une couche de silice alumine, soit l'application de surfactants tels que huiles et graisses au silicone. Ces traitements mécaniques ou chimiques permettent une orientation privilégiée des molécules parallèle (homogène) ou perpendiculaire (homéotrope) à la surface des parois qui limitent l'échantillon [32]

##### - *orientation en champ magnétique*

---

Les substances mésomorphes étant diamagnétiques, un effet coopératif de basculement des molécules sous l'influence d'un champ magnétique peut-être envisagé [32]. Ainsi les orientations homogène et homéotrope de l'échantillon sont obtenues en plaçant la cellule dans l'entrefer d'un électroaimant que l'on oriente de façon à obtenir un champ magnétique parallèle ou perpendiculaire aux parois de la cellule. Cette orientation est obtenue aisément dans le cas des nématiques qui nous intéressent ici, et c'est pourquoi nous utilisons plus volontiers cette méthode. Il faut toutefois noter que les effets de parois existent toujours. Ils deviennent négligeables pour une induction magnétique supérieure à 3 kG pour une épaisseur d'échantillon supérieure à 200  $\mu\text{m}$  [26].

#### IV.2.3. *Mise en température des échantillons*

---

##### - *températures supérieures à l'ambiante*

---

La mise en température des échantillons s'effectue directement au moyen de résistances chauffantes en contact avec la cellule. Elles sont

commandées à l'aide d'une régulation électronique à partir d'un capteur de température ( résistance au platine ) placé le plus près possible de l'échantillon. Ce dispositif permet des mesures entre 20 et 200°C .

- températures inférieures à l'ambiante  
-----

Dans cette gamme de température, on utilise soit des frigatrons, modules à effet Peltier, qui permettent d'obtenir des températures de l'ordre de - 15°C , soit des enceintes refroidies par azote liquide.

- contrôle de la température  
-----

Le contrôle de la température des échantillons s'effectue à l'aide d'une sonde à résistance de platine, couplée à un thermomètre numérique.

Avec ces différents dispositifs et une gamme de température allant de quelques degrés à 200°C , gamme courante pour les nématiques thermotropes usuels, les variations de température restent inférieures à 0.3°C .

CHAPITRE V : SYSTEME AUTOMATIQUE DE MESURE DES PERMITTIVITES COMPLEXES D'UN ECHANTILLON ANISOTROPE A L'AIDE D'UN ANALYSEUR DE RESEAUX

V.1. Le dispositif expérimental

Le schéma fonctionnel du système est représenté sur la figure V.1  
Il est utilisé dans la bande de fréquences 1 GHz<sub>z</sub> - 18GHz<sub>z</sub>

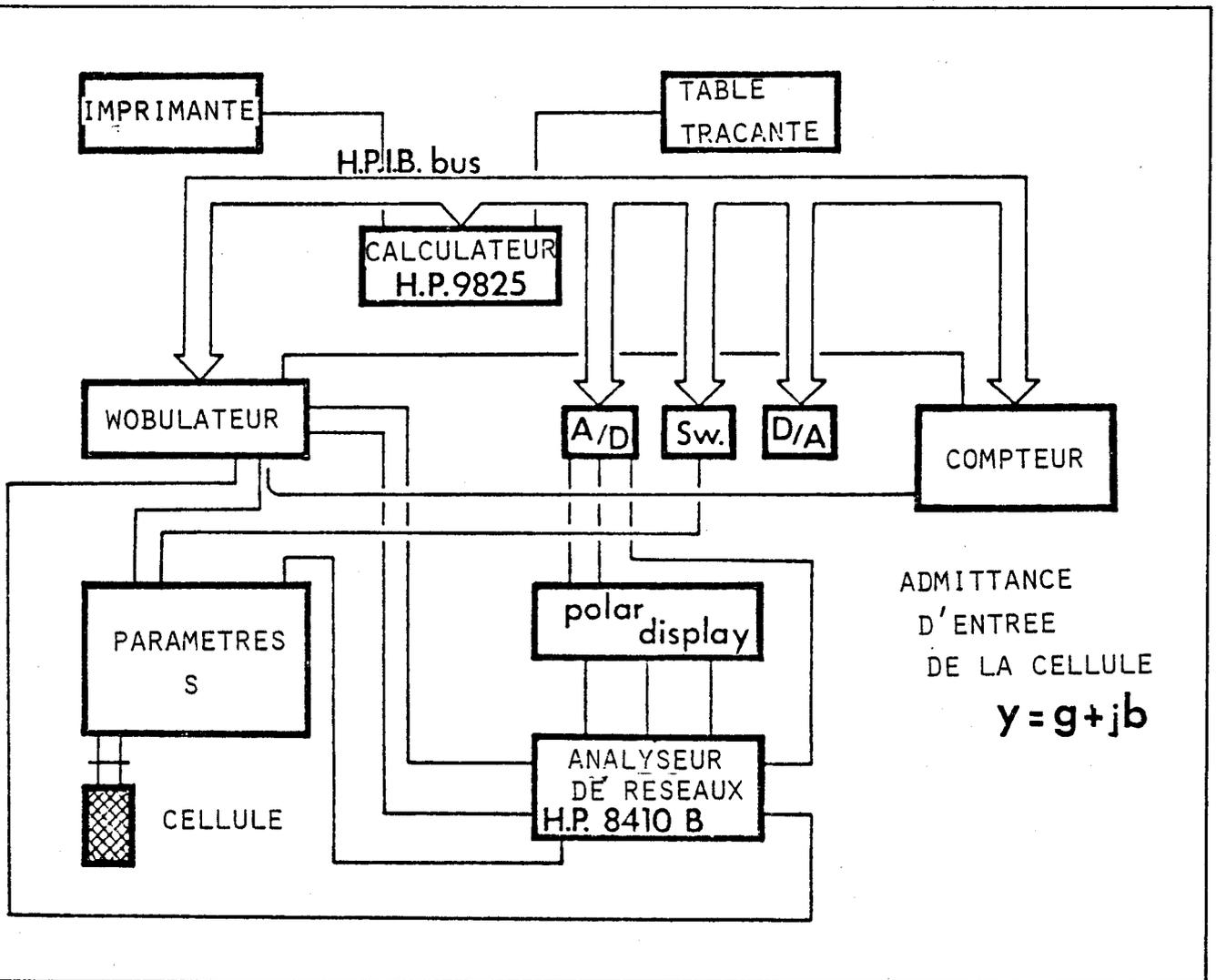


figure V.1.



Le dispositif principal de ce système est l'analyseur de réseaux H.P. 8410 B, sur lequel est connecté un calculateur H.P. 9825 A qui commande et contrôle la mesure, et qui traite en temps réel les résultats expérimentaux. Le modulateur est calé en phase à l'aide d'un compteur hyperfréquences Dana EIP 381. Les résultats sont disponibles soit sur imprimante, soit exploités directement sur table traçante.

A chaque pas de fréquence préalablement choisi, l'analyseur donne automatiquement la conductance normalisée  $g$  et la susceptance normalisée  $b$  dans le plan d'entrée de la cellule. Ces valeurs sont alors traitées par le calculateur en utilisant la procédure, indiquée au paragraphe IV.1.2, pour obtenir les composantes de la permittivité de l'échantillon. La méthode a été testée tout d'abord à l'aide d'une simple cellule coaxiale court-circuitée réalisée dans le standard APC 7 en utilisant des liquides standards, puis avec les mêmes produits sur la cellule à constantes distribuées. Nous allons examiner successivement les résultats obtenus.

## V.2. Cellule coaxiale court-circuitée

---

### V.2.1. Admittance d'entrée

---

La structure de la cellule est classique [33], aussi nous ne la rappellerons pas ici. Nous signalerons simplement qu'elle a été réalisée dans le standard APC 7, limitant ainsi le volume d'échantillon utilisé. De façon à vérifier son fonctionnement ainsi que celui de tout le dispositif, nous avons enregistré, pour différentes longueurs de cellule, la variation de l'admittance d'entrée en fonction de la fréquence à l'aide de différents liquides dont les propriétés diélectriques sont bien connues.

A titre d'exemple , nous présentons sur l'abaque de Smith ( figure V.2 )  
une telle variation dans le cas du chlorobenzène à température ambiante.  
Nous retrouvons la spirale bien connue des diélectriciens [ 33 ] .

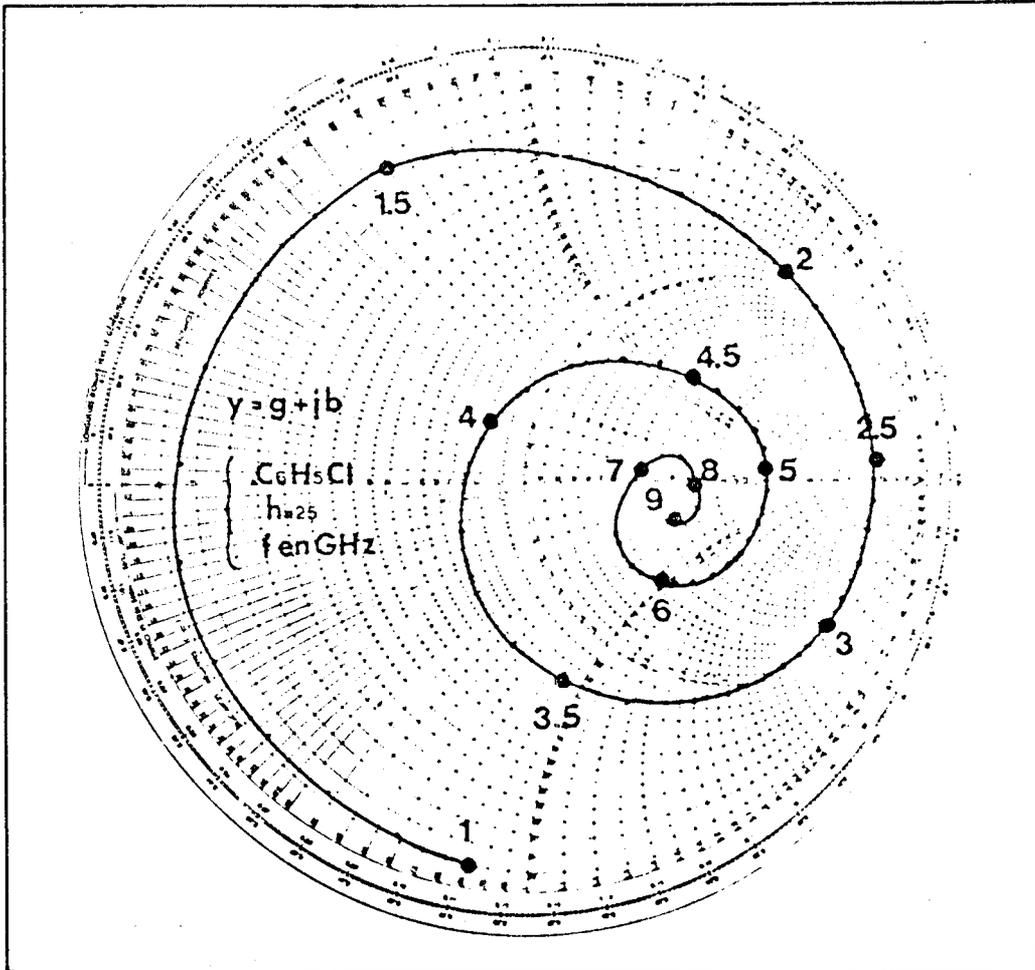


figure V.2.



V.2.2. Permittivité de l'échantillon

La détermination de la permittivité de l'échantillon s'effectue en résolvant numériquement à chaque fréquence le système d'équations déjà vu au paragraphe IV.1.2, et que nous rappelons :

$$\begin{cases} y = -b\beta h = \frac{u \operatorname{sh} 2u + \vartheta \sin 2\vartheta}{c h 2u - \cos 2\vartheta} \\ x = g\beta h = \frac{\vartheta \operatorname{sh} 2u - u \sin 2\vartheta}{c h 2u - \cos 2\vartheta} \end{cases} \quad (\text{V.1.1.})$$

$$\beta = 2\pi F/c ; \quad u = A\beta h ; \quad \vartheta = B\beta h$$

$$\begin{cases} \epsilon' = B^2 - A^2 \\ \epsilon'' = 2AB \end{cases}$$

Pour calculer  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ , nous devons lever une indétermination sur le nombre de tours déjà effectués sur la spirale (fig.V.2.) Nous opérons pour cela en supposant dans un premier calcul les pertes nulles ( $u=0$ ), et en utilisant les valeurs de  $\epsilon'$  déterminées par ailleurs pour les fréquences inférieures à 1 GHz, et le fait que  $\epsilon'$  ne peut que diminuer lorsque la fréquence augmente [33].

En reprenant le même exemple qu'au paragraphe précédent, nous donnons sur la figure V.3. les résultats obtenus avec le chlorobenzène dont la dispersion en fréquence est bien connue [ 34 ]. Cette dispersion est représentée sous la forme du diagramme de Cole-Cole ( $\epsilon'' = f(\epsilon')$ ) en trait plein. Nous avons représenté quelques points ( tous les gigahertz ) obtenus expérimentalement avec la méthode automatique. Nous voyons que l'accord expérimental est très satisfaisant.

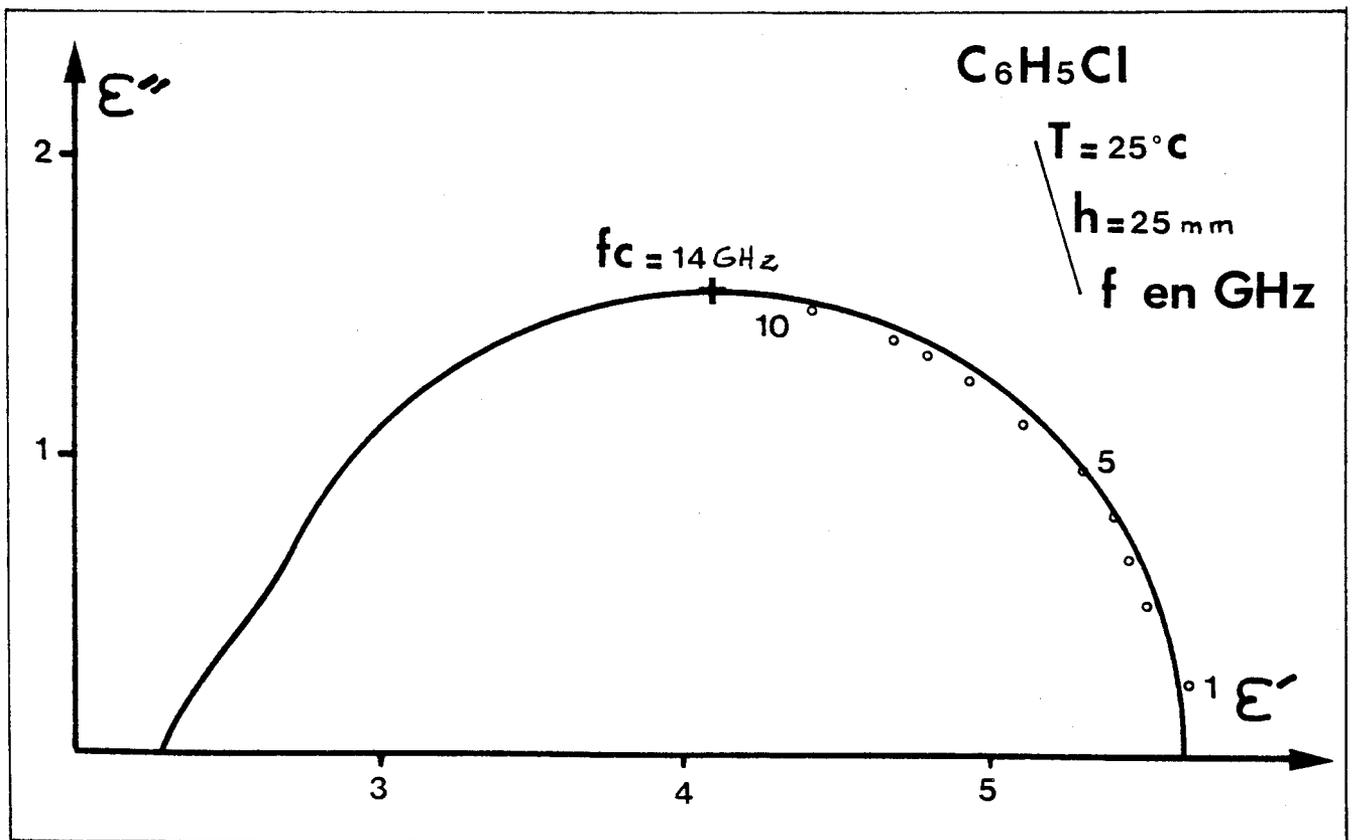


figure V.3.

V.2.3. *Remarques*

La méthode de mesure que nous venons de décrire amène, les remarques suivantes :

- la précision obtenue sur les valeurs de  $g$  et  $b$  est certainement meilleure que celle obtenue à l'aide des réflectomètres classiques, et celà dans toute la gamme de fréquences ( correction des mesures tenant compte de la directivité des coupleurs, lissage numérique des résultats expérimentaux, résolution non approchée des équations, etc...)

- de façon à éviter d'atteindre le point asymptote de la spirale trop rapidement avec la fréquence, il faut choisir une cellule la plus courte possible, dans des limites raisonnables de façon à éviter une trop grande influence de la fenêtre d'entrée de la cellule ( Nous avons utilisé des cellules de longueur  $h = 15$  et  $25$  mm ).

### V.3. Cellule à constantes distribuées

-----

#### V.3.1. Méthode utilisée

-----

Nous avons vu au paragraphe IV.1.2. que le dépouillement des mesures avec cette cellule, pour une fréquence donnée, s'effectuait de la façon suivante :

- calcul d'une permittivité fictive  $\epsilon^*_{f}$  en supposant la cellule coaxiale et l'échantillon homogène.

- calcul de la permittivité réelle  $\epsilon^*$  en utilisant une loi linéaire de la forme :

$$\epsilon^*_{f} = (1 - \Theta) \cdot \epsilon_q + \Theta \cdot \epsilon^* \quad ( V.3.1. )$$

$\epsilon_q$  étant la permittivité du quartz supposée réelle et  $\Theta$  un facteur de forme de la cellule .

Il était nécessaire d'une part de définir et de calculer ce facteur de forme  $\Theta$ , et d'autre part de définir les limites de validité de cette approximation linéaire dans toute la gamme de fréquences.

Nous allons maintenant étudier successivement ces deux aspects dans le paragraphe suivant.

V.3.2. Facteur de forme

Nous avons développé au laboratoire une méthode de calcul permettant de déterminer théoriquement le facteur de forme  $\Theta$  de la cellule . Nous allons la décrire brièvement .

En dépit du caractère hétérogène et anisotrope du milieu, nous faisons l'approximation d'un mode de propagation quasi-T E M dans la structure. Cette approximation ne doit pas entraîner une erreur trop importante [35] , ce que nous vérifierons expérimentalement .

Ainsi, pour déterminer les différentes caractéristiques de la ligne (impédance caractéristique, constante de propagation ), il suffit de résoudre l'équation de Laplace dans un plan de section droite de la ligne. Ceci a été effectué numériquement, à l'aide de la méthode des différences finies. Par un quadrillage de l'espace interconducteurs, et une discrétisation de l'équation différentielle, il est aisé de calculer le potentiel électrique en chaque noeud du réseau ainsi constitué ( c.f; annexe II ).

Nous pouvons ainsi tracer les lignes de champ électrique dans la structure, et, en particulier, étudier l'influence de la partie réelle  $\epsilon'$  de la permittivité de l'échantillon sur ces lignes de champ.

La figure V.4. montre une telle évolution pour deux valeurs extrêmes de  $\epsilon'$  :  $\epsilon' = 10$  et  $\epsilon' = 1$

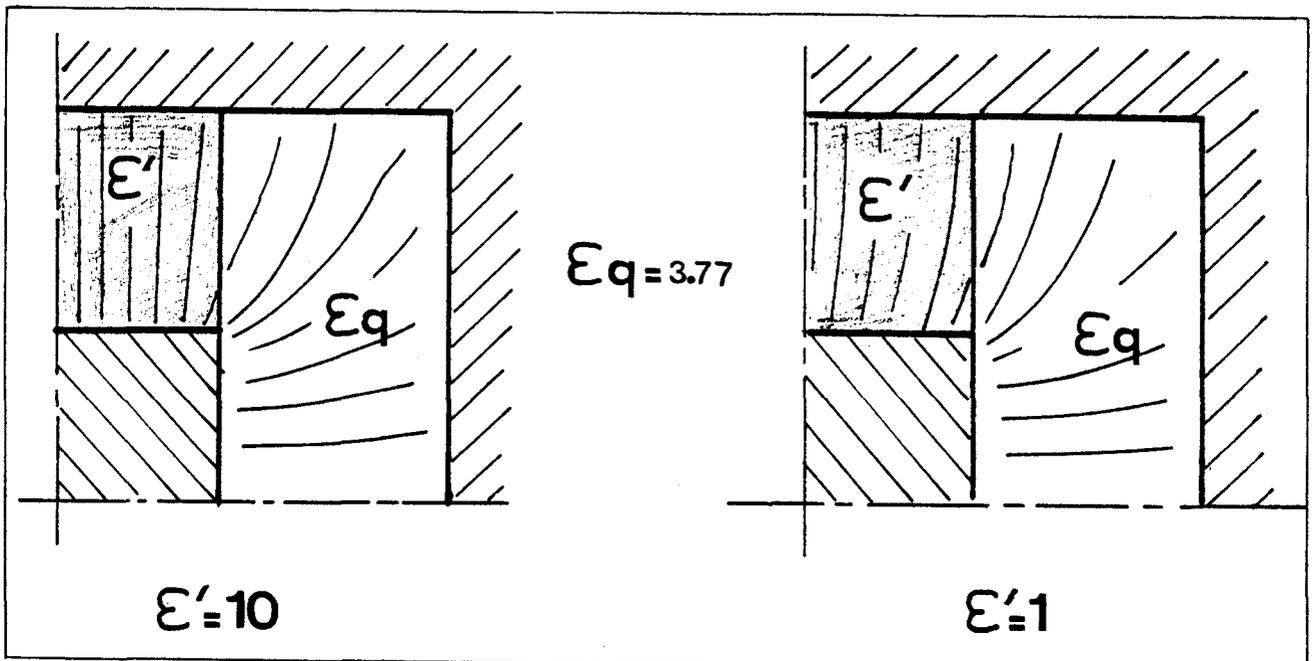


figure V.4.

Nous vérifions que la condition d'homogénéité des lignes de champ électrique à l'intérieur de l'échantillon sera toujours vérifiée avec une bonne approximation compte tenu des valeurs usuelles des  $\epsilon'$  que l'on obtient avec les nématiques dans cette gamme de fréquences ( $\epsilon'$  variant de 5 à 2 environ )

Une fois calculés les potentiels électriques, il est aisé de calculer les paramètres de la ligne:  $Z_c$  impédance caractéristique et  $k$  constante de propagation (c.f. annexe II) . Nous pouvons aussi calculer la permittivité fictive  $\epsilon'_f$  d'un échantillon homogène qui remplirait tout l'espace interconducteurs par la relation :

$$\epsilon'_f = \frac{1}{k^2} \quad ( V.3.2. )$$

La variation de  $\epsilon'_f$  en fonction de la valeur du  $\epsilon'$  de l'échantillon est bien une variation linéaire comme le montre la figure V.5.

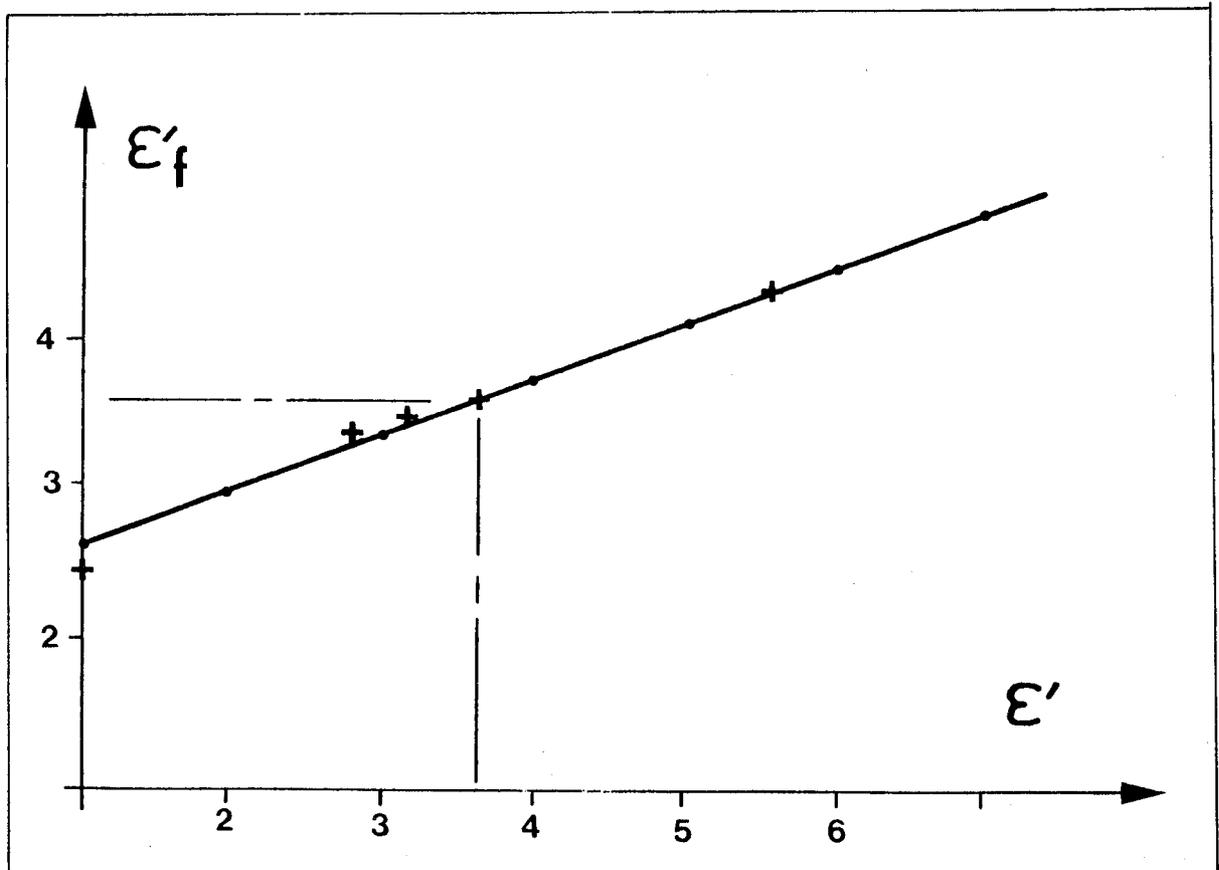


figure V.5.

La pente de cette droite nous donne la valeur du facteur de forme  $\Theta$  qui est ici :  $\Theta = 0.393$

Nous avons vérifié la validité de ce résultat à l'aide de liquides connus en effectuant la mesure d'un même produit, à même fréquence, en utilisant deux cellules de même longueur, l'une coaxiale ( § V.2. ), l'autre à constantes distribuées. Le calcul de  $\epsilon'$  par les relations V.1.1. dans les deux cas , permet d'obtenir les points correspondants dans le plan  $\epsilon'_f, \epsilon'$  ( croix sur la figure V.5. ) Nous constatons que la concordance de l'expérience avec la courbe théorique est tout à fait satisfaisante.

### V.3.3. Critique de la méthode

Plusieurs approximations ont été effectuées qui rajoutées les unes aux autres peuvent conduire à une précision de mesure insuffisante. En particulier, nous supposons que le facteur de forme  $\Theta$  est indépendant de la fréquence, ce qui est certainement inexact, surtout dans la région des très hautes fréquences.

L'utilisation de facteurs correctifs fonction de la fréquence, mais peut être aussi une optimisation de la cellule par un changement par exemple des dimensions géométriques ( passage du standard APC 7 au standard SMA ) permettront certainement l'amélioration de cette technique de mesure. Ceci fait actuellement objet d'une étude au laboratoire, et sera publié prochainement [ 36 ] .

## CHAPITRE VI : LES SUBSTANCES ETUDIEES

### VI.1. Structure moléculaire des substances mésogènes.

-----

L'étude effectuée dans ce travail est relative aux mésophases thermotropes nématiques. Ces substances sont caractérisées par une structure moléculaire soit en forme de bâtonnet ( ou calamitique ) soit en forme de disque ( ou discotique ) .

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés uniquement à la première catégorie de ces composés. Leur forme moléculaire allongée a le plus souvent la structure générale illustrée par la figure VI.1.



figure VI.1.

Cette structure comprend une partie centrale qui assure la rigidité de la molécule ( noyaux et groupement central ) , et des chaînes latérales qui assurent la fluidité de la mésophase.

De nombreux travaux sont apparus dans la littérature [ 37 ] visant à donner une réponse au moins qualitative aux conditions d'existence de ces mésophases calamitiques. Ils ont entraîné un effort très important de synthèse.

Ces études ont porté essentiellement sur des mesures précises des températures de transition solide-mésophase et mésophase-liquide quand elles existaient,

et sur l'étude systématique de l'influence des différents paramètres moléculaires évoqués précédemment sur ces températures. Ainsi, il a été possible d'établir des règles empiriques permettant de classer les groupements moléculaires par ordre de stabilité thermique croissante ou décroissante.

On trouvera en référence [37c] une liste récapitulative détaillée de tous ces critères.

Il est apparu alors que des informations quantitatives, peut-être plus physiques, serait à même d'affiner ces critères, et cet aspect est en fait à l'origine des mesures diélectriques que nous avons effectués sur les nématiques. On pouvait penser en effet que ces mesures mettraient aisément en évidence l'influence des propriétés électriques des groupements moléculaires comme le moment dipolaire permanent par son amplitude, son inclinaison par rapport au grand axe moléculaire et son emplacement au sein de la molécule, mais aussi la polarisabilité électronique ou même l'encombrement stérique.

Nous avons donc effectué une caractérisation systématique en fonction des trois groupements moléculaires de la figure VI.1. ( noyaux, groupement central, chaînes latérales ), de façon à faire apparaître l'influence du moment dipolaire permanent, comme de la polarisabilité, non seulement sur l'anisotropie diélectrique mais sur l'existence même de la mésophase.

Nous avons récapitulé dans le tableau VI.1. les groupements moléculaires étudiés jusqu'alors au laboratoire avec leur appellation chimique correspondante.

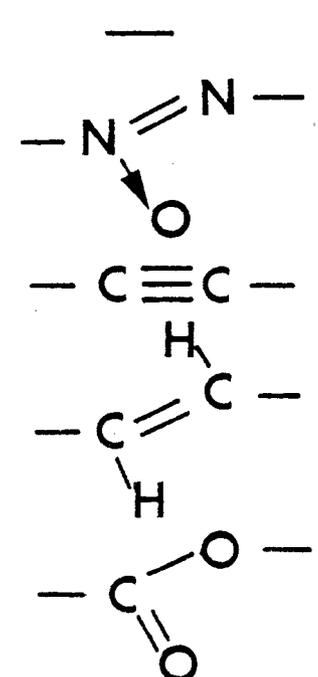
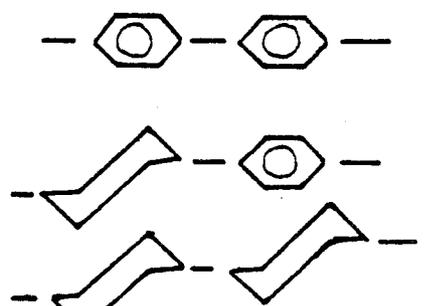
| PARAMETRES         | SUBSTANCES UTILISEES   | GROUPEMENTS  |
|--------------------|--|--|
| GROUPEMENT CENTRAL | biphenyls<br>azoxybenzenes<br>tolans<br>stilbenes<br>benzoates |  |
| NOYAUX             | biphenyls<br>phenylcyclohexanes<br>cyclohexylcyclohexanes      |  |
| CHAINES LATERALES  | alkyl<br>alkoxy<br>cyano                                       | $-C_nH_{2n+1}$<br>$-OC_nH_{2n+1}$<br>$-CN$   |



Tableau VI.1.

## VI.2 Nématiques étudiés : températures de transition

---

Nous nous sommes attachés à choisir les substances en fonction des critères que nous venons d'évoquer précédemment, en essayant de ne faire varier qu'un paramètre à la fois. Cette condition n'a malheureusement pas toujours été possible à remplir du fait des difficultés à nous procurer les substances que nous aurions aimé caractériser soit à cause des problèmes de synthèses trop délicates, soit même parce que la substance souhaitée n'était même pas mésomorphe ou encore mésomorphe mais dans une gamme de température par trop prohibitive.

Dans le tableau VI.2. nous donnons l'ensemble des substances étudiées avec leurs températures de transition, leur formule chimique, l'abréviation de leur nom chimique que nous utiliserons dans la suite de ce mémoire, ainsi que l'organisme par lequel nous avons pu nous le procurer.

Nous remarquons, dans ce tableau, que nous avons étudié trois substances qui ne présentent pas de phase mésomorphe : les composés CB4, BCA et CBA. Les raisons en ont été les suivantes :

- Le composé CB4 est le premier de la série homologue des alkyl-cyanobiphényles à ne pas présenter de phase nématique lorsque l'on raccourcit la longueur de la chaîne alkyl. A ce titre, il était intéressant d'observer d'éventuelles différences dans son comportement diélectrique par rapport aux autres substances de la même série.

- Les composés BCA et CBA ont une structure moléculaire que l'on retrouve avec certains types classiques de substances mésomorphes : les bases de Schiff. Aussi, il nous a paru intéressant d'examiner d'une part s'il n'existait pas d'interactions particulières permettant de prévoir l'existence d'une phase mésomorphe que l'on obtient si l'on ajoute une chaîne alkyl [2int.] , et d'autre part d'examiner l'influence de l'orientation du dipole central CHN par rapport au dipole de chlore .

| Désignation<br>Formule chimique  | Abréviation | Phases<br>Températures<br>en ° C  | Origine                      |
|--|-------------|---|------------------------------|
| p-méthoxyphénylazoxy-p'-butylbenzène<br>$\text{CH}_3 \text{ O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_4\text{H}_9$                 | MPABB       | C 16 N 76 I   | Merck<br>[38]                |
| p-propoxy-p'-heptyltolane<br>$\text{C}_3 \text{ H}_7 \text{ O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_7 \text{ H}_{15}$       | PHT         | C 41 N 63 I   | SEAC<br>[39]                 |
| p-alkyl-p'-cyanobiphényl<br>$\text{C}_n \text{ H}_{2n+1}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$  | CBn         | 4 C 46 I<br>5 C 22 N 35 I<br>6 C 15 N 30 I<br>7 C 29 N 42 I<br>8 S <sub>A</sub> 32 N 40 I | BDH<br>[40]                  |
| p-p'-di-heptyl-azoxybenzène<br>$\text{C}_7 \text{ H}_{15}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_7 \text{ H}_{15}$                 | HEPTAB      | S <sub>A</sub> 54 N 71 I  | Centre<br>P.Pascal<br>[41]   |
| p-hexyloxybenzoyloxy-p'-heptyloxyphenyl<br>$\text{C}_6 \text{ H}_{13} \text{ O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_7 \text{ H}_{15}$ | HHB         | C 55 N 87 I   | Collège<br>de France<br>[42] |
| 1-heptyl-4-cyanophenylcyclohexane<br>$\text{C}_7 \text{ H}_{15}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$  | PCH 7       | C 30 N 57 I   | Merck<br>[38]                |
| 1-heptyl-4(4'-cyanocyclohexyl)cyclohexane<br>$\text{C}_7 \text{ H}_{15}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$                                     | CCH 7       | C 71 N 83 I   | Merck<br>[38]                |
| benzilidène-p-chloroaniline<br>$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCH}-\text{C}_6\text{H}_5$  | BCA         | C 60 I  | Collège<br>de France<br>[42] |
| p-chlorobenzilidèneaniline<br>$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHN}-\text{C}_6\text{H}_5$   | CBA         | C 62 I  | Collège<br>de France<br>[42] |



Tableau VI.2.

CONCLUSION DE LA DEUXIEME PARTIE

---

Les méthodes de mesure décrites dans cette partie permettent la détermination des permittivités des substances mésomorphes. Elles sont originales puisqu'elles autorisent des mesures :

- de façon continu dans la bande 1Hz à 25 GHz
- dans les deux directions principales ( champ parallèle et perpendiculaire au directeur  $\vec{n}$  )
- dans une large gamme de température: - 75,+ 150°C
- avec des volumes d'échantillon faibles: de l'ordre de 50mg jusqu'à 1 GHz ( remplissage par capillarité ), et de l'ordre de 100mg jusqu'à 18 GHz.

Malgré tout ces impératifs, la précision sur les valeurs des permittivités reste du même ordre que celle que l'on obtient avec les dispositifs classiques: inférieure à 2% pour  $\epsilon'$  et 5% pour  $\epsilon''$  .

Actuellement, tout en conservant une bonne précision, nous transformons ces méthodes de façon à les rendre automatiques. Ceci est déjà réalisé dans la gamme de fréquences 1GHz - 18GHz, par l'utilisation d'un analyseur de réseau piloté par un ordinateur. Parallèlement, nous initialisons une recherche sur l'automatisation des mesures vers les basses fréquences ( < 1GHz ) par l'utilisation d'une technique nouvelle: la T.D.S. ( " time domain spectroscopy " ) Ces techniques doivent permettre non seulement une caractérisation plus rapide mais aussi une étude de phénomènes dans le domaine du temps.

TROISIEME PARTIE

CARACTERISATION DIELECTRIQUE

DES NEMATIQUES

EN LIAISON AVEC

LA STRUCTURE MOLECULAIRE

## INTRODUCTION

Nous avons regroupé dans cette partie l'ensemble des résultats expérimentaux que nous avons obtenus au laboratoire sur les nématiques.

Nous donnons les résultats de la manière évoquée au chapitre précédent, c'est à dire en faisant apparaître l'influence des groupements suivant leur position dans la structure moléculaire. Nous rappelons sur la figure suivante la forme générale des molécules étudiées.



Elle correspond à la forme de la quasi-totalité des nématiques thermotropes calamitiques connus actuellement sauf que dans certains cas il existe trois noyaux séparés par deux groupements centraux [ 37b ]. Ceci ne change en rien les interprétations avancées dans ce chapitre.

Concernant les substances étudiées nous présentons les résultats sous deux aspects :

- en statique, à fréquence fixe, où nous examinons les variations des constantes diélectriques en fonction de la température
- en dynamique, à température fixe, où nous étudions l'influence de la fréquence sur la permittivité.

Le premier aspect vient compléter l'étude déjà effectuée par W.H. DE JEU [43] .

L'originalité de notre travail réside surtout dans le second aspect que peu d'auteurs ont abordé de façon aussi systématique sur des échantillons orientés, et dans une gamme de fréquences aussi large.

A la fin de cette partie, nous interprétons les différents résultats ce qui nous permet de calculer plusieurs paramètres comme les moments dipolaires, la hauteur de la barrière de potentiel, ou encore le paramètre d'ordre.

Afin de ne pas alourdir l'écriture, nous utilisons les abréviations indiquées dans le tableau VI.2 pour désigner les substances étudiées.

Toutefois, nous rappelons sur chaque figure la formule chimique correspondante.

CHAPITRE VII : ANISOTROPIE QUASI-STATIQUE ET STRUCTURE  
MOLECULAIRE

Toutes les mesures quasi-statiques que nous présentons ont été effectuées à la fréquence de 100 KHz (\*) pour laquelle la conductivité de l'échantillon devient négligeable. Nous verrons lors de l'étude dynamique l'influence de la conductivité qui peut expliquer dans certains cas les divergences de résultats entre différents auteurs. En effet, ces mesures sont effectuées le plus souvent à une fréquence d'environ 1500 Hz où la conductivité peut-être importante suivant le degré de pureté de l'échantillon. A ceci peut s'ajouter des phénomènes de polarisation aux électrodes qui modifient la valeur de la capacité active de la cellule, et ainsi conduit à une valeur erronée de la constante diélectrique [34] .

Nous donnons les résultats en fonction de la température T : en phase nématique dans les deux directions principales respectivement parallèle ( $\epsilon_{//}$ ) et perpendiculaire ( $\epsilon_{\perp}$ ), et en phase isotrope ( $\epsilon_{is}$ ). Nous donnons également les variations avec T, en phase nématique, de la constante diélectrique moyenne :  $\bar{\epsilon} = \frac{\epsilon_{//} + 2\epsilon_{\perp}}{3}$ .

VII.1 Influence du groupement central

Nous mettons ici en évidence l'influence du groupement central sur l'anisotropie quasi-statique. Les résultats se rapportent à la structure moléculaire schématisée sur la figure VII.1. [15] .



figure VII.1

(\*) d'où le terme quasi-statique

Nous avons deux chaînes alkyl et alkoxy para-substituées aux deux noyaux aromatiques. Nous modifions la nature du groupement central en adoptant un groupement tolane (  $-C\equiv C-$  ) non polaire pour le P H T ( figure VII.2 ), puis un groupement polaire azoxy (  $-N\equiv N-$  ) pour le M P A B B ( figure VII.3 )

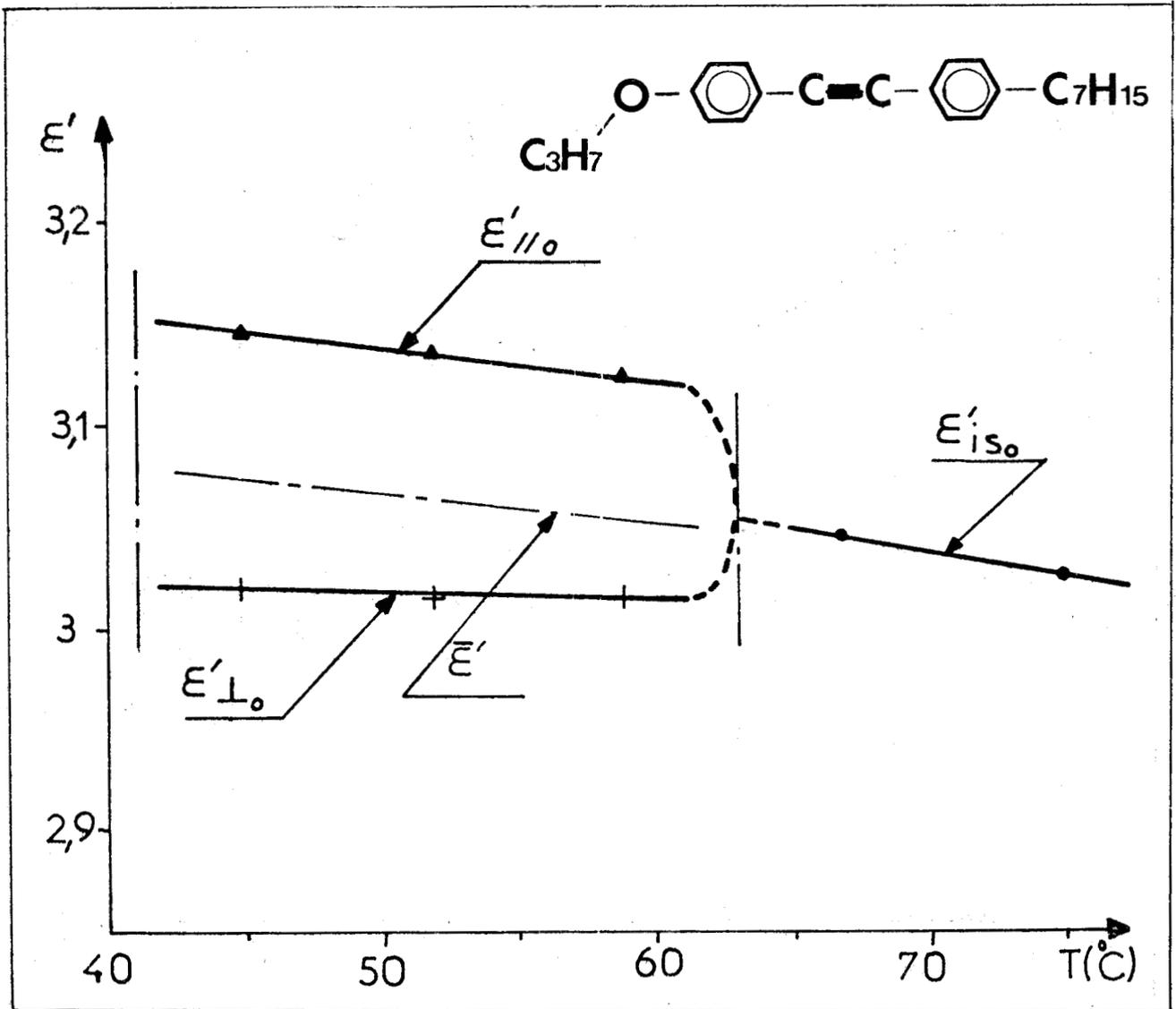


figure VII.2

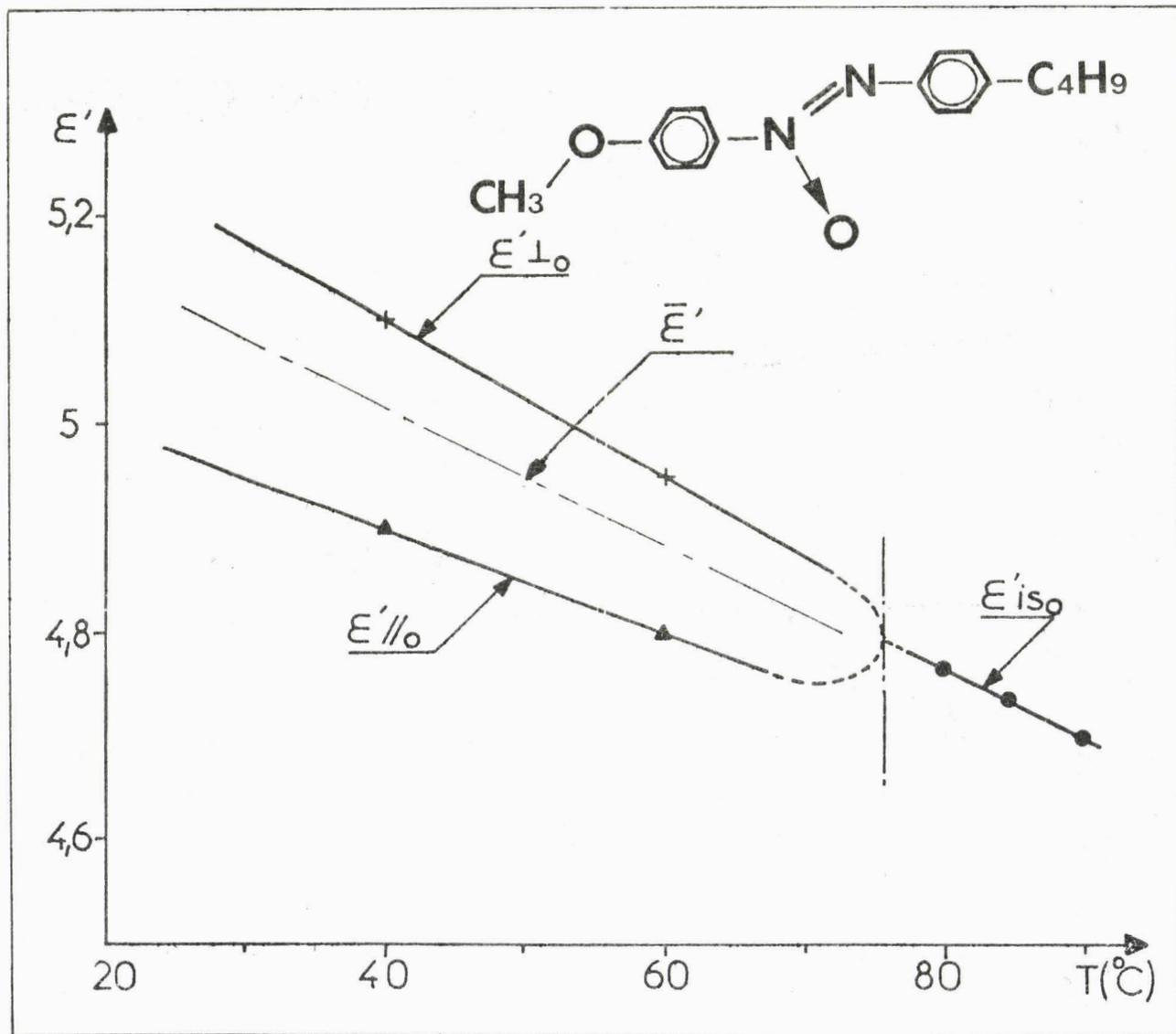


figure VII.3

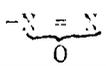


Ces deux figures amènent les remarques suivantes :

- dans le premier cas, où le groupement central est non polaire, les valeurs des constantes diélectriques sont faibles et l'anisotropie  $\Delta\epsilon'$  est faiblement positive. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus avec des substances ayant la même structure que celle donnée par la figure VII.1 et comportant des groupements centraux également non polaires comme un azobenzène ( - N = N - ) ou un stilbène ( - CH = CH - ) [43] . Ces valeurs sont récapitulées dans le tableau VII.1 . Elles sont données pour une température réduite  $T/T_{NI} = 0,98$  .

- dans le deuxième cas, le groupement central est polaire, et nous constatons à la fois une augmentation sensible des constantes diélectriques et un changement de signe de l'anisotropie qui devient négative. En fait, le signe de l'anisotropie dépend du groupement polaire considéré comme le montrent les résultats donnés dans le tableau VII.1 . Nous remarquons enfin que nous obtenons dans ce cas une légère discontinuité entre  $\bar{\epsilon}$  et  $\epsilon_{is}$  à  $T_{NI}$ ,  $\bar{\epsilon}$  étant plus faible que  $\epsilon_{is}$  . Cet effet est tout à fait général dans le cas des substances mésomorphes comportant un groupement polaire dans la structure moléculaire, et ceci quelle que soit la position de ce groupement, qu'il soit central comme ici, ou dans les autres parties de la structure comme nous le verrons dans les paragraphes suivants .

L'ensemble de ces résultats montre clairement que le signe de l'anisotropie est fonction directement de la nature du groupement central suivant qu'il est non polaire ou polaire, et dans ce dernier cas suivant l'orientation du dipole dans la structure. Ces deux aspects apparaissent également très bien avec les résultats obtenus sur d'autres structures que celle examinée ici, comme des cyanostilbènes [44] , ou des séries de composés benzoates et azométhines [45] .

| GROUPEMENT<br>CENTRAL<br>X  | NATURE DU<br>GROUPEMENT | $\epsilon_{//}$ | $\Delta\epsilon =$<br>$\epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$ |
|---|-------------------------|-----------------|--|
| - C $\equiv$ C-   | Non<br>polaire          | 3,12            | 0,1  |
| - CH = CH -   |                         | 2,96            | 0,13   |
| - N = N -   |                         | 3,4             | 0,2  |
|  | Polaire                 | 4,77            | - 0,13   |
| - CH = N -  |                         | 4,3             | - 0,25   |
| - N = CH -  |                         | 3,95            | - 0,3  |
| - COO -   |                         | 5,65            | + 0,1  |
| - OOC -   |                         | 5,3             | - 0,1  |
| - CCl - CH -  |                         | 3,7             | - 0,35   |

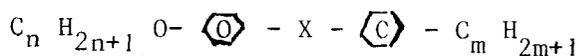


Tableau VII.1

## VII.2 Influence des chaînes latérales

### VII.2.1 Nature des chaînes latérales

Pour mettre en évidence l'effet des groupements polaires placés dans les chaînes latérales, nous pouvons tout d'abord examiner l'influence de la substitution d'une chaîne alkyl à une chaîne alkoxy dans le cas du M P A B B . Nous obtenons ainsi l'HEPTAB , pour lequel nous donnons sur la figure VII.4 les résultats obtenus. Nous constatons à la fois un changement de signe  $\Delta\epsilon$  qui devient positive, mais aussi une diminution sensible des valeurs de  $\epsilon_{//}$  et  $\epsilon_{\perp}$ . Nous remarquons enfin une diminution de  $\Delta\epsilon$  lorsque la température décroît. En fait ce dernier effet est lié à l'apparition d'une phase smectique,  $\Delta\epsilon$  changeant même de signe dans cette phase [46] .

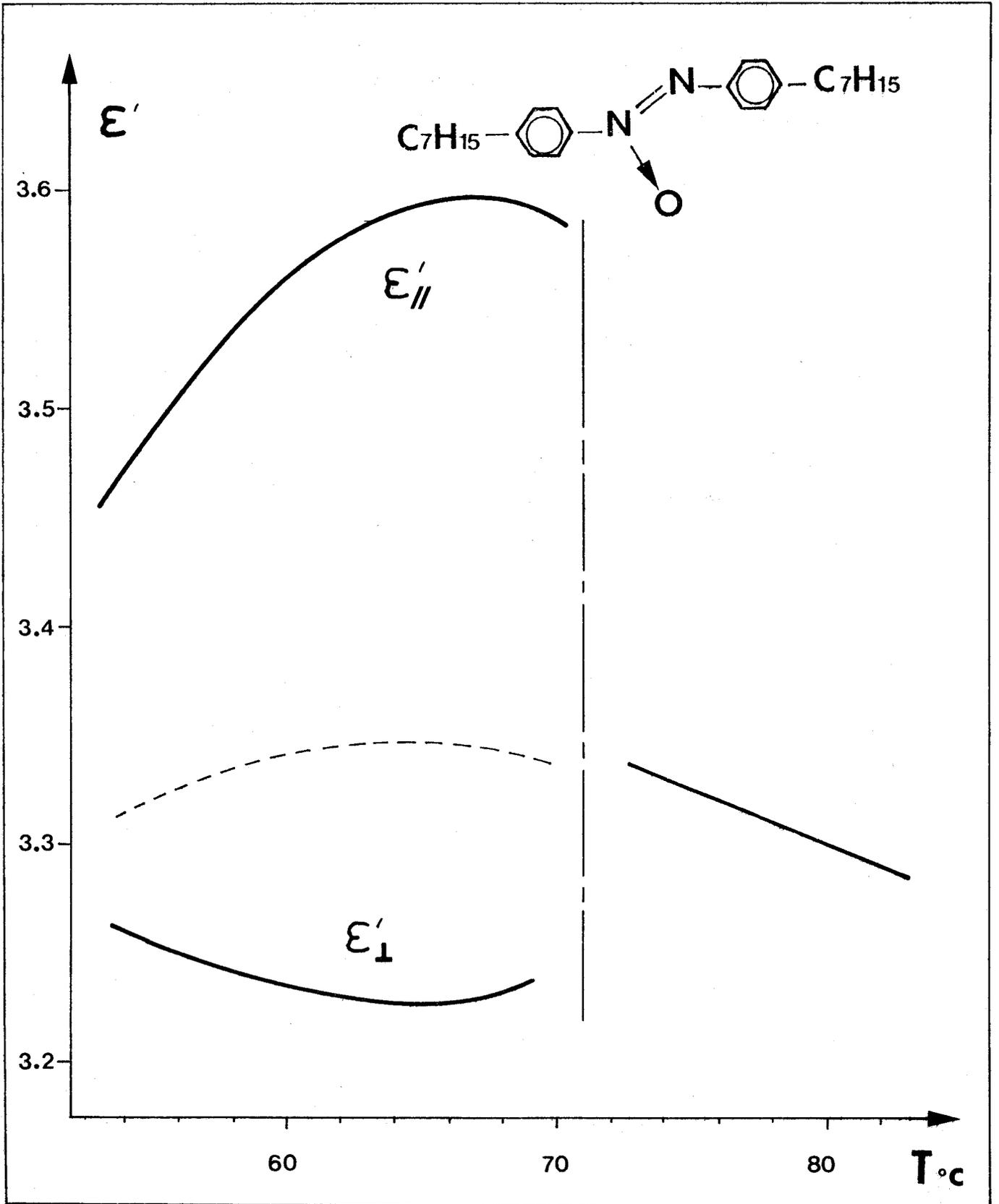


figure VII.4



Nous pouvons voir également l'influence des chaînes alkoxy dans le cas d'un ester ( H.H.B. , figure VII.5 ) pour lequel le moment dipolaire du groupement central benzoate ( - CO-O - ) est comparable à celui du groupement azoxy [ 47 ]. Comme pour le MPABB l'anisotropie est ici négative mais de module plus important dans le cas du H.H.B. (  $\Delta\epsilon \sim -0,4$  ).

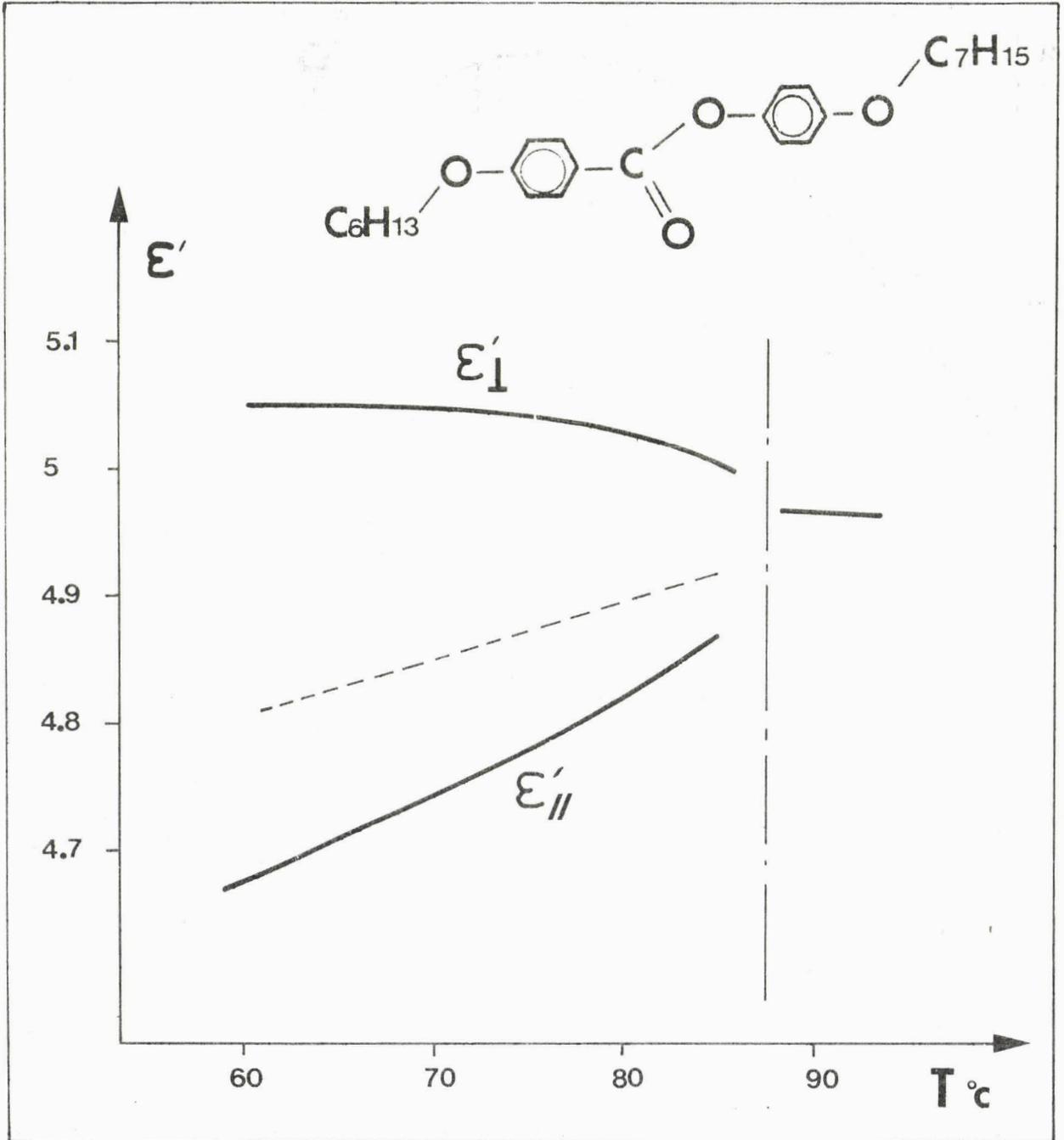


figure VII.5

L'influence d'un groupement fortement polaire placé dans une chaîne latérale est mise en évidence avec les cyanobiphenyls.

L'introduction d'un groupement cyano ( -CN ) augmente considérablement l'anisotropie ( cas du CB 7, figure VII.6 ). En comparaison avec le PHT ( figure VII.2 ) qui présente pratiquement la même structure ( le groupement tolane n'étant pas polaire ), nous observons que la substitution du groupement alkoxy par le groupement cyano, accroît légèrement la valeur de  $\epsilon_{\perp}$  et très fortement celle de  $\epsilon_{\parallel}$ . Nous remarquons également dans ce cas que  $\bar{\epsilon}$  ainsi que  $\epsilon_{is}$  augmentent lorsque la température augmente, ce qui est contraire aux variations obtenues avec les substances fluides habituelles [ 34 ] .

L'influence de ces substituants fortement polaires peut-être également observée sur d'autres composés comme des bases de Schiff ou des benzoates avec des substituants cyano [48,49] , ou encore des benzoates avec des substituants nitrile ( -NO<sub>2</sub> ) [50] .

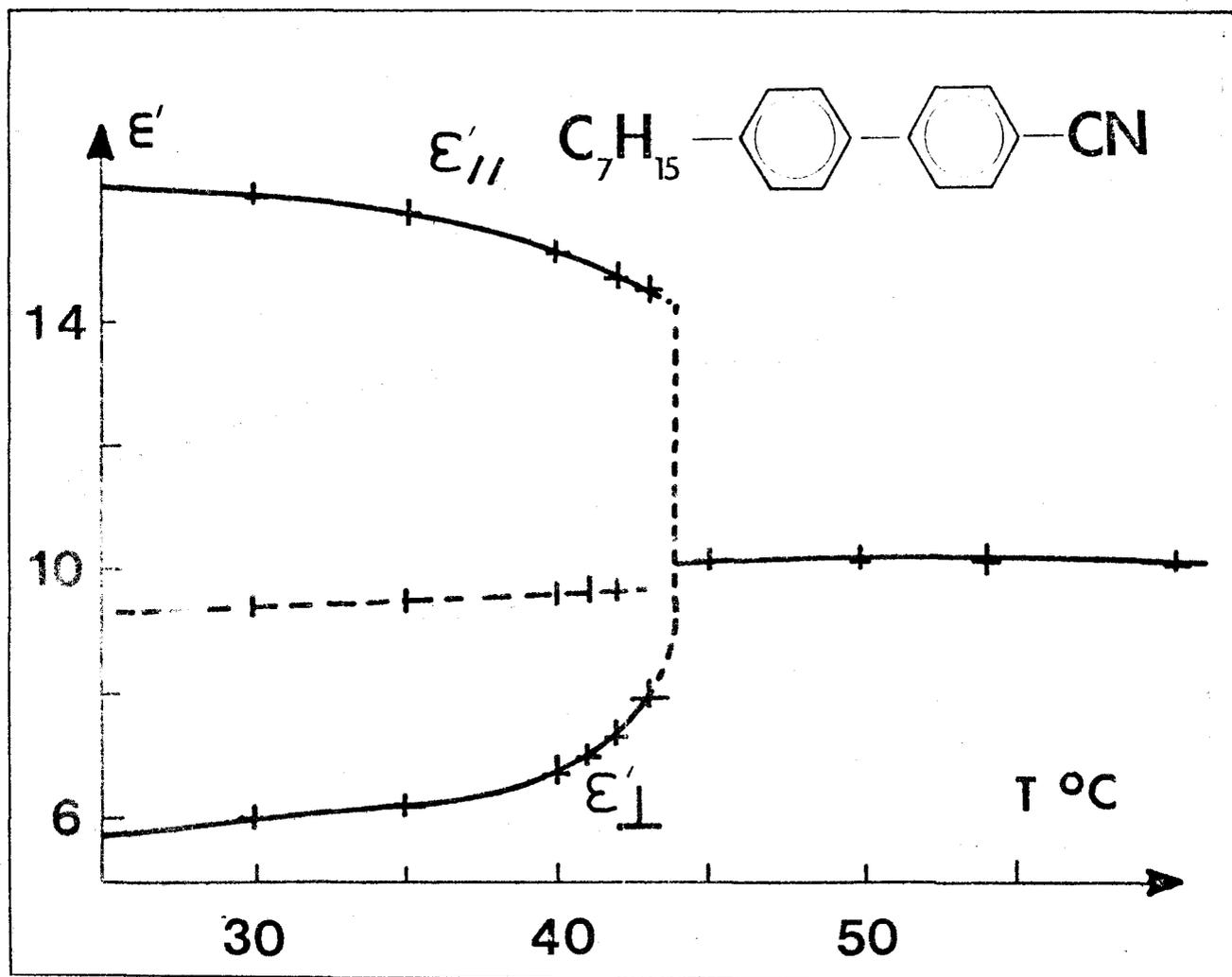


figure VII.6

VII.2.2 Longueur des chaines latérales

Il était intéressant également de connaître l'influence de la longueur de la chaîne sur l'anisotropie diélectrique. Nous avons effectué cette étude au laboratoire sur une série homologue de cyanobiphényles  $CB_n$ . La figure VII.7 montre la variation de  $\Delta\epsilon$  en fonction du nombre  $n$  de carbone dans la chaîne alkyl à une température  $T/T_{NI}$  constante. Nous remarquons un effet d'alternance pair-impair de  $\Delta\epsilon$  avec  $n$ . Cet effet a également été observé sur d'autres composés comme par exemple des séries azo et azoxybenzènes [51,16], cinnamates [52], ou encore une série de benzoates [53].

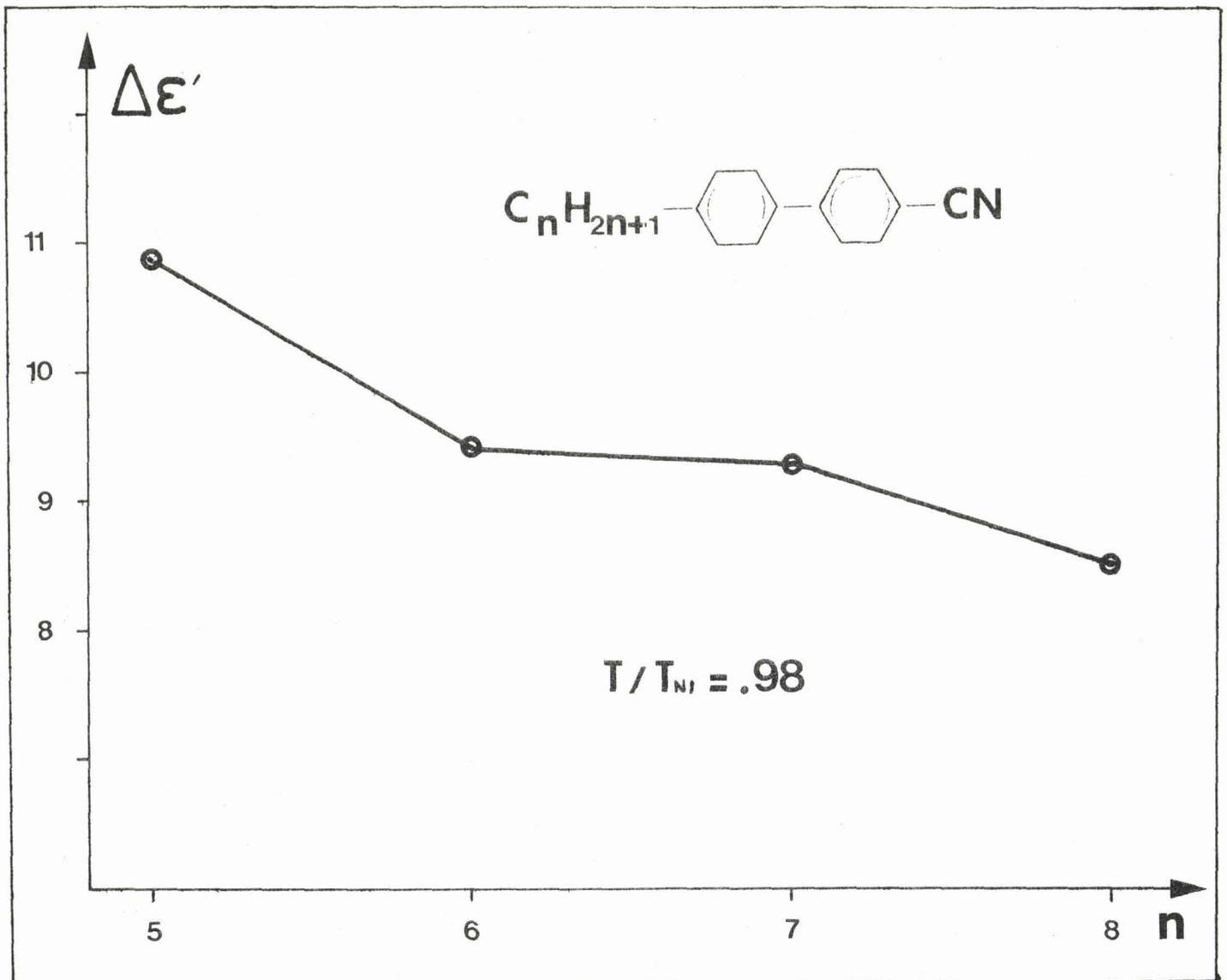
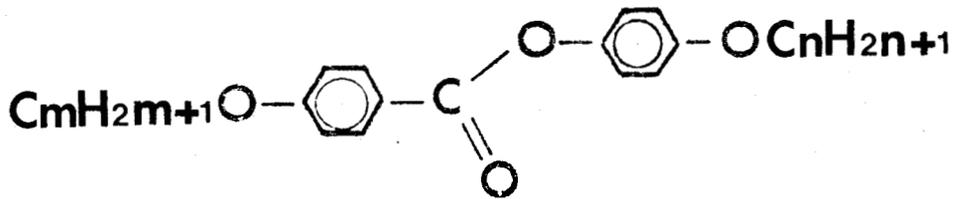


figure VII.7

Un étude originale a été par ailleurs effectuée sur une série d'esters dont la formule développée est la suivante :



$m$  reste pair et varie de 4 à 10, et l'on conserve la somme  $(m+n)$  paire égale à 14. Les résultats obtenus figure VII.7b montrent que pour une longueur moléculaire sensiblement identique, l'anisotropie dépend fortement de la symétrie de la molécule [54].

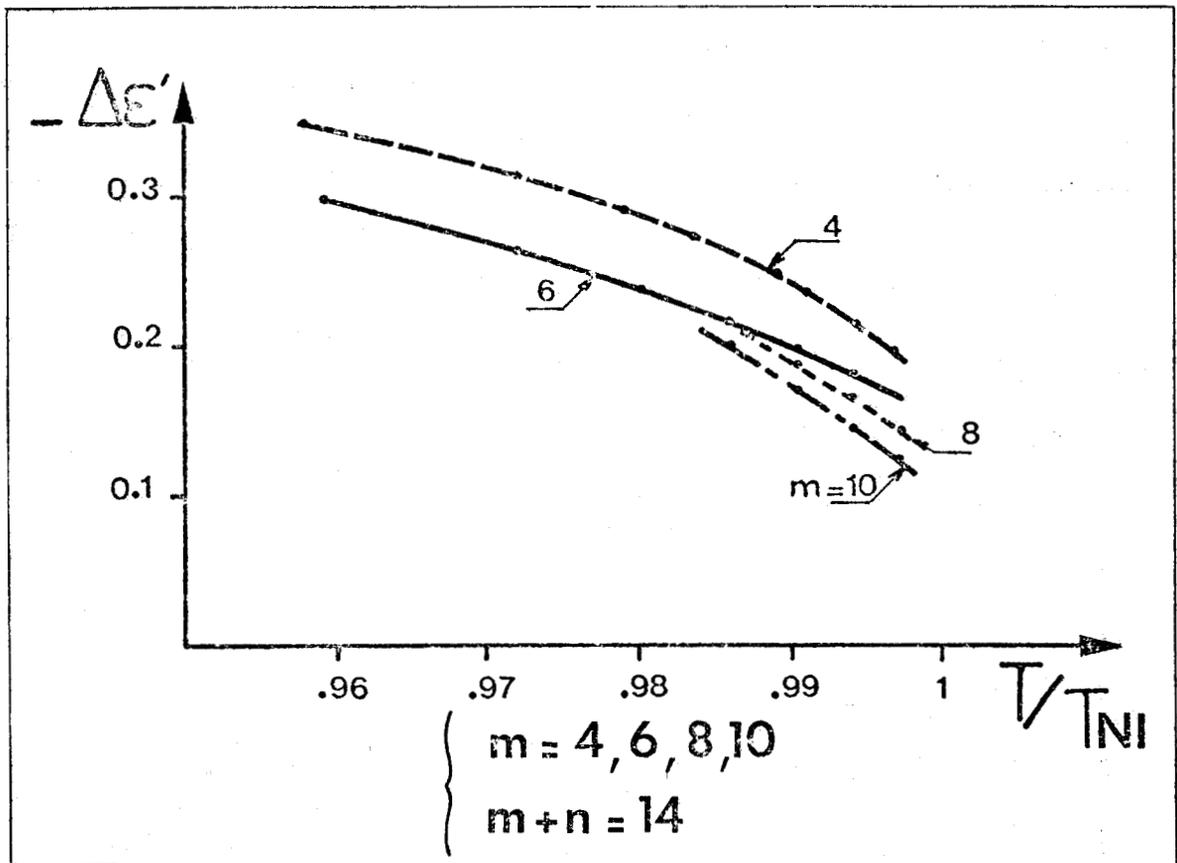


figure VII.7b

VII.3 Influence des noyaux

Les paramètres moléculaires sont ici les noyaux ( figure VII.8 )

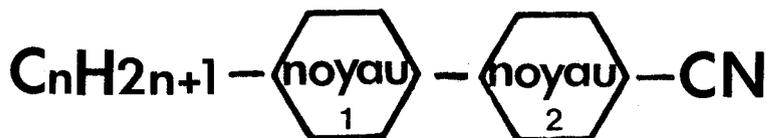


figure VII.8

Nous avons étudié trois composés : le CB 7 où les deux noyaux sont aromatiques, le PCH 7, où un cycle hexane est substitué au noyau 1, et enfin le CCH 7 où cette substitution est effectuée sur les deux noyaux [55] L'ensemble des résultats obtenus est donné sur la même figure VII.9.

Nous avons reporté dans le tableau VII.2 les valeurs de  $\epsilon_{//}$  et  $\Delta\epsilon$  à température  $T/T_{NI}$  constante ainsi que les valeurs obtenues avec un noyau bicyclo (2,2,2) octane substitué au noyau 1 [56]. Nous constatons d'une part que  $\Delta\epsilon'$  décroît légèrement lorsque l'on a une seule substitution ( PCH 7, PCOn ) mais fortement dans le cas des deux substitutions ( CCH 7 ) . Il semble d'autre part que l'on n'obtienne pas de différence sensible lorsque la substitution est effectuée avec un cycle hexane ( PCH ) ou avec noyau bicyclo (2,2,2) octane ( PCO ) .

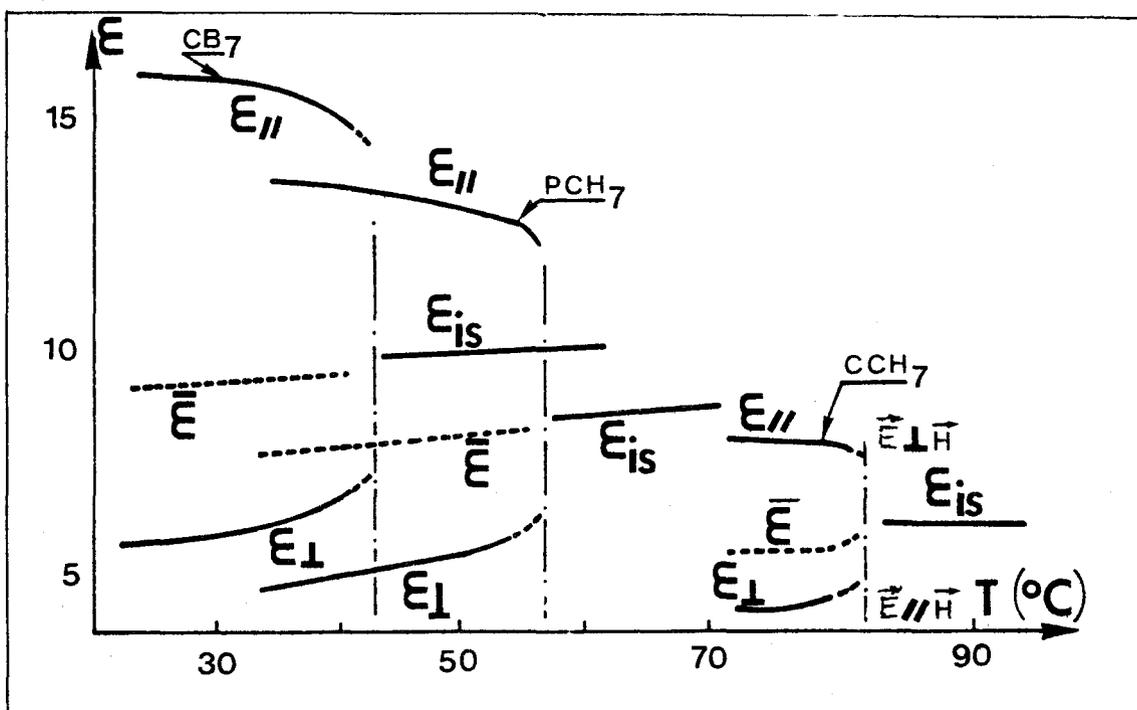


figure VII.9

| SUBSTANCE                       | Noyau 1   | Noyau 2   | $\epsilon_{//}$ | $\Delta\epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$ |
|---------------------------------|---|---|-----------------|---|
| CB 7                            |  |  | 15,75           | 9,3   |
| PCH 7                           |  |  | 13,3            | 7,6   |
| CCH 7                           |  |  | 8,1             | 3,6   |
| PCO <sub>n</sub><br>( n=3,5,7 ) |  |  | 14              | 9,4   |

tableau VII.2

Nous observons également sur la figure VII.9 que  $\bar{\epsilon}$  en phase nématique augmente dans les trois cas lorsque T augmente, de même que  $\epsilon_{is}$ . La discontinuité entre  $\bar{\epsilon}$  et  $\epsilon_{is}$  à  $T_{NI}$  est plus importante dans le cas du CCH 7. Enfin remarquons que pour le CCH 7,  $\epsilon_{//}$  est obtenu pour  $\vec{E} \perp \vec{H}$ , et inversement pour  $\epsilon_{\perp}$ . Cela suppose l'existence d'une anisotropie moléculaire diamagnétique négative ce qui a été établi par ailleurs à l'aide d'autres techniques [57]. Ces résultats obtenus sur les cyclohexanes sont en accord avec ceux publiés depuis par Schad, al [58], qui ont mesuré de plus les constantes élastiques et les indices de ces substances.

L'influence sur l'anisotropie diélectrique de substitutions sur les noyaux aromatiques de groupements polaires a été étudiée sur des séries de benzoates [44,45,50,59], et de tolanes [60, 61]. Ces résultats montrent que l'on peut ainsi selon la valeur du moment dipolaire et selon la localisation des substitutions (para,méta ou ortho), obtenir des anisotropies fortement positives ou fortement négatives.

La substitution de deux atomes d'azote dans un cycle aromatique que l'on effectue pour obtenir les substances pyrimidines ne conduit pas par contre à des différences sensibles sur l'anisotropie [62].

## CHAPITRE VIII : ANISOTROPIE DYNAMIQUE ET STRUCTURE MOLECULAIRE

Nous examinons maintenant les variations en fonction de la fréquence des permittivités diélectriques  $\epsilon_{\lambda}^* = \epsilon_{\lambda}' - j\epsilon_{\lambda}''$ . La température est ici un paramètre des mesures qui ont été effectuées à la fois en phase nématique dans les deux directions principales ( $\lambda = //, \perp$ ) et en phase isotrope.

L'allure générale des spectres  $\epsilon_{\lambda}^*$  obtenus en phase nématique est représentée sur la figure VIII.1. Nous remarquons dans les deux directions de mesure la présence d'une forte conductivité caractérisée par une variation linéaire de  $\epsilon''_{\lambda}$  avec  $f$  lorsque l'on utilise des échelles logarithmiques. La conductivité est anisotrope positive ( $\Delta\sigma = \sigma_{//} - \sigma_{\perp} > 0$ ) indiquant que les charges se déplacent plus facilement lorsque le champ électrique est parallèle au directeur que lorsqu'il lui est perpendiculaire. Son amplitude dépend de la nature de l'échantillon et de son degré de pureté. Généralement, l'influence de la conductivité sur la valeur de  $\epsilon''$  devient négligeable par rapport aux autres mécanismes mis en jeu à partir d'une fréquence d'environ 100kHz. Nous remarquons vers les basses fréquences l'apparition d'un phénomène de polarisation aux électrodes dont nous avons parlé au chapitre précédent. Il se traduit par une augmentation de la permittivité apparente lorsque la fréquence diminue.

Pour les fréquences supérieures à 100kHz, nous observons des variations avec  $f$  tout à fait caractéristiques de ces composés :

- dans la direction parallèle de mesure, nous obtenons toujours une absorption basses fréquences (BF) de l'ordre de quelques mégahertz, suivie, dans certains cas, d'une deuxième absorption aux hautes fréquences (HF) de l'ordre de quelques centaines de mégahertz.

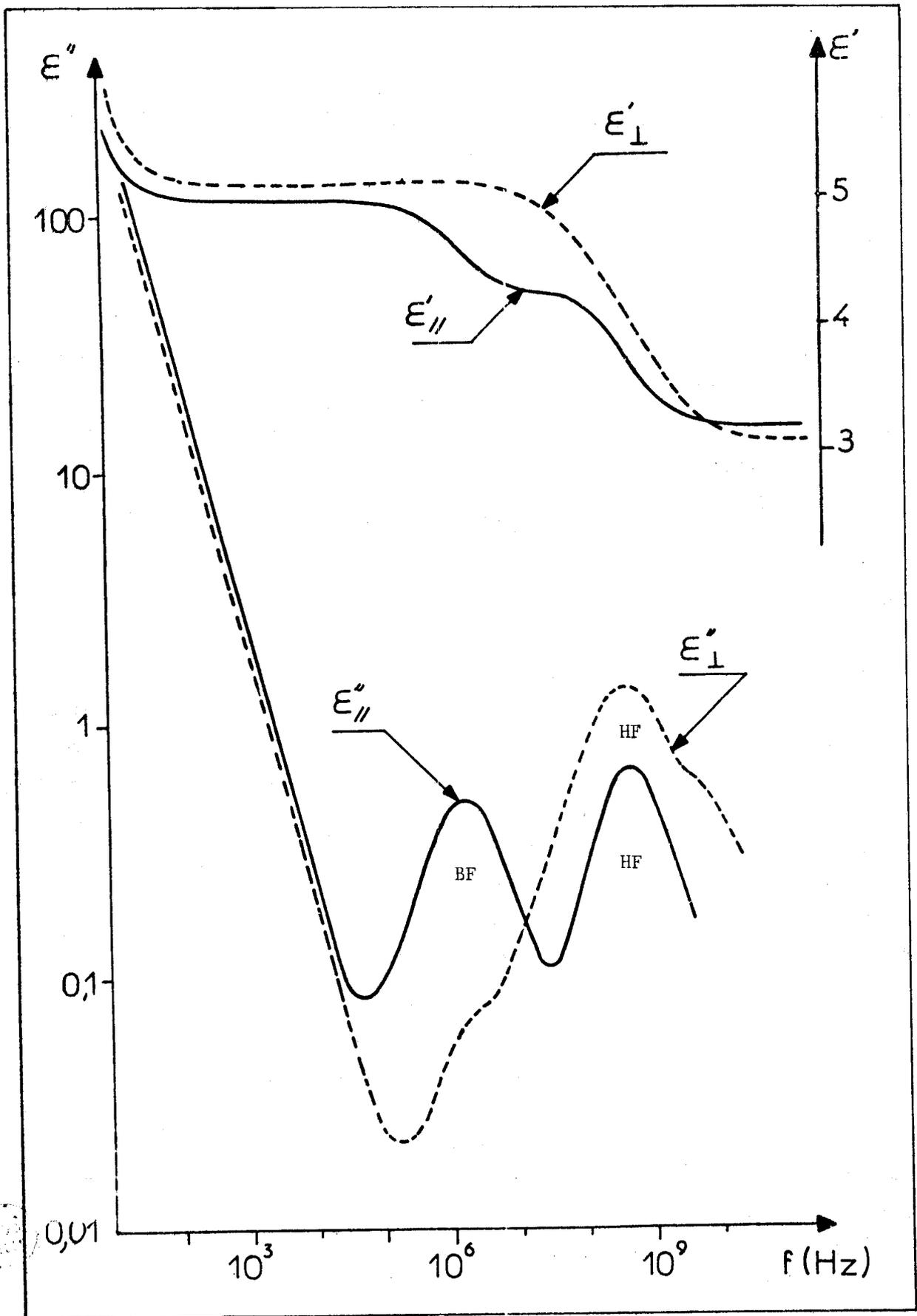


figure VIII.1

- dans la direction perpendiculaire de mesure, nous obtenons généralement un domaine d'absorption distribué dont la fréquence correspondant au maximum d'absorption est du même ordre de grandeur que celle obtenue en hautes fréquences dans la direction parallèle.

Ces différentes absorptions peuvent conduire à un changement de signe de l'anisotropie diélectrique  $\Delta\epsilon' = \epsilon'_{\parallel} - \epsilon'_{\perp}$  avec la fréquence [64]. Cela est illustré sur la figure VIII.2. Cet effet constitue le principe de fonctionnement d'un dispositif d'affichage à cristaux liquides [63].

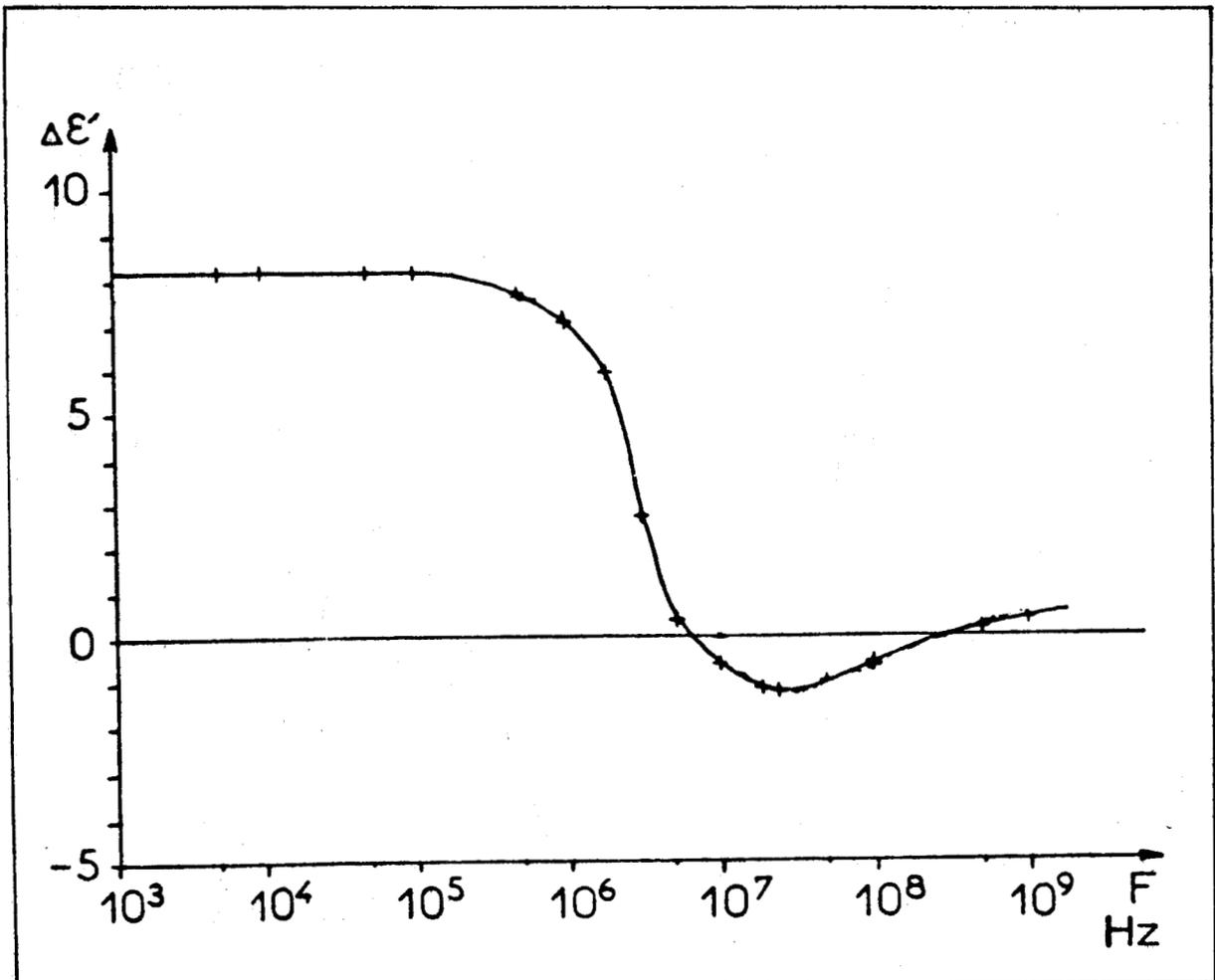


figure VIII.2

Sur la figure VIII.3, nous donnons l'allure générale du spectre obtenu en phase isotrope. Au delà de 100 kHz, nous observons l'existence d'un domaine hautes fréquences légèrement distribué du côté des très hautes fréquences (THF) .

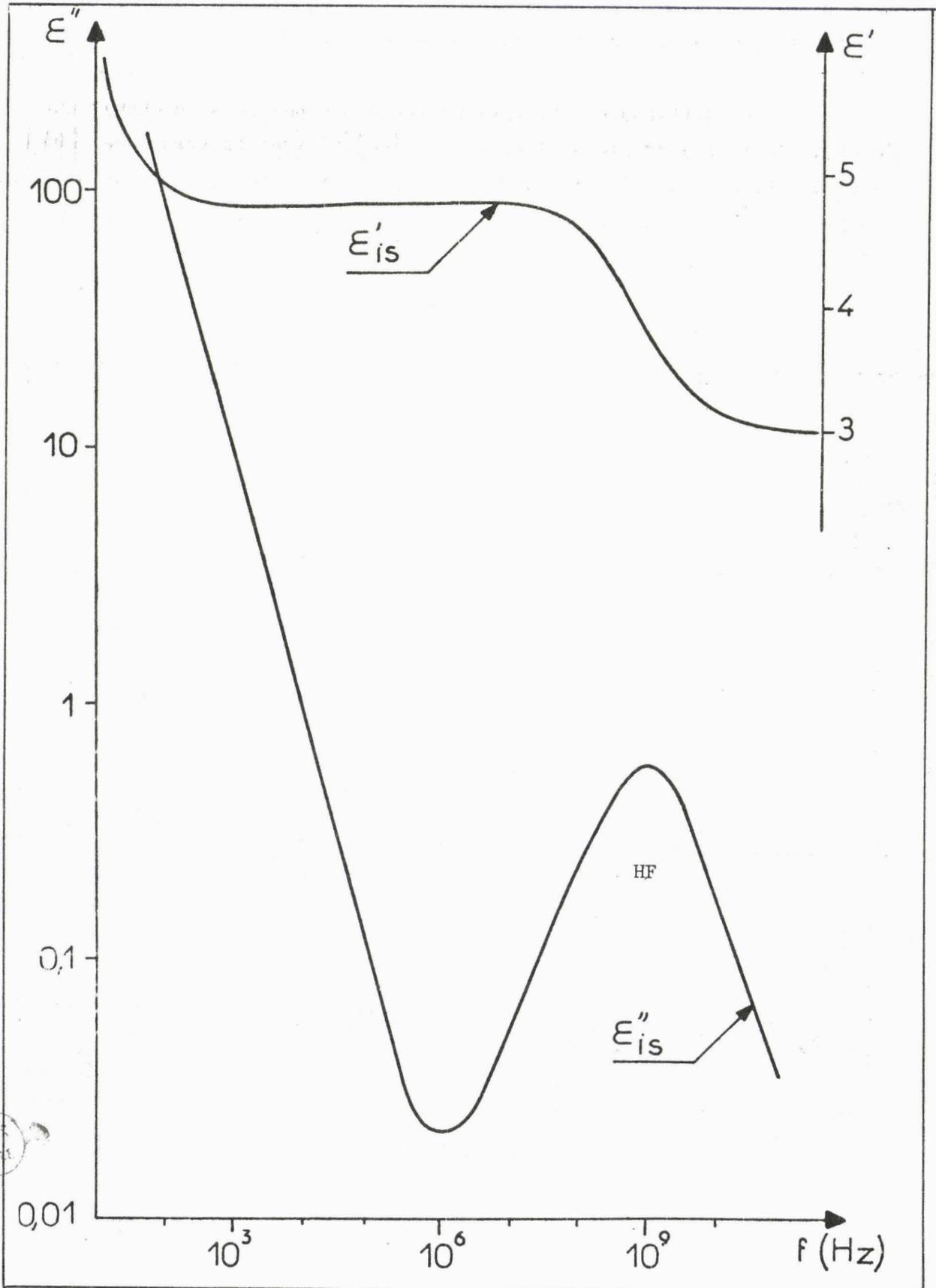


figure VIII.3.

Examinons maintenant les différents spectres obtenus avec les substances étudiées . Nous les donnons sous la forme de diagrammes de Cole et Cole, c'est à dire  $\epsilon''$  fonction de  $\epsilon'$  avec la fréquence pour paramètre [34]. De façon à pouvoir effectuer des comparaisons directes, nous avons en général représenté sur un même graphique les Cole et Cole obtenus en phase nématique dans les deux directions de mesure. Nous donnons par ailleurs chaque fois le diagramme obtenu en phase isotrope.

Les résultats sont présentés de manière à mettre en évidence l'influence de la structure moléculaire comme nous l'avons déjà fait pour l'anisotropie quasi-statique.

### VIII.1 Influence du groupement central

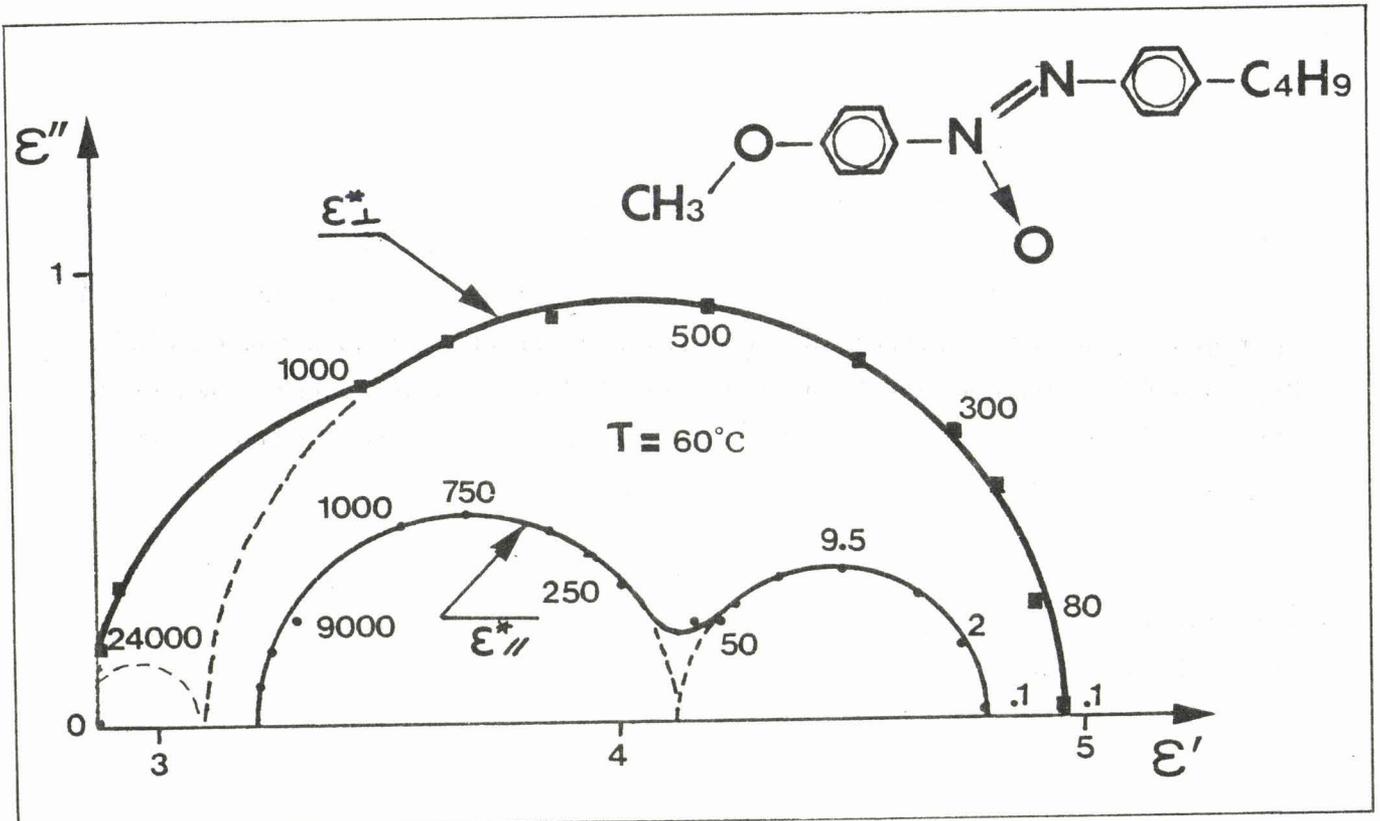
-----

Pour étudier cette influence, nous reprenons les mêmes substances qu'au chapitre VII. Ces substances ( MPABB, PHT ) dont la structure moléculaire est indiquée sur la figure VII.1, sont en fait les premières substances nématiques étudiées au laboratoire [15] . Les diagrammes de Cole et Cole obtenus avec ces deux composés sont donnés sur les figures VIII.4 et VIII.5 en phases nématique et isotrope.

Nous observons en phase nématique dans les deux cas, des domaines d'absorption relativement bien séparés.

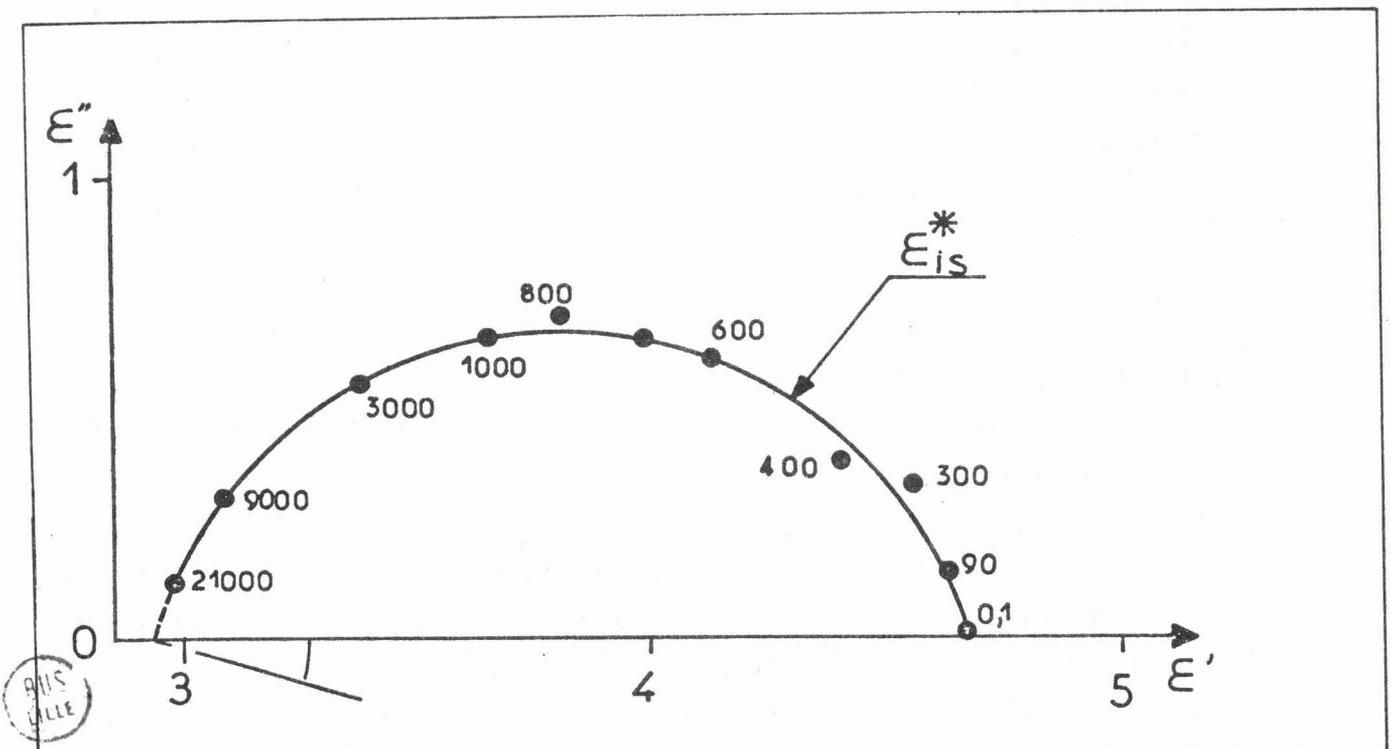
Lorsque le groupement central est polaire ( MPABB, figure VIII.4a ), ces domaines ont les caractéristiques suivantes :

-  $\epsilon''_{//}$  : Nous obtenons un domaine de type Debye en basses fréquences ( fréquence critique  $f_c$  de l'ordre du Mégahertz ), et d'énergie d'activation importante  $W = 0,84$  eV . Puis en hautes fréquences (  $f_c \sim 500$  MHz ), nous obtenons une deuxième absorption de type Debye d'énergie d'activation comparable à celle que l'on obtient avec les liquides :  $W = 0,2$  eV .



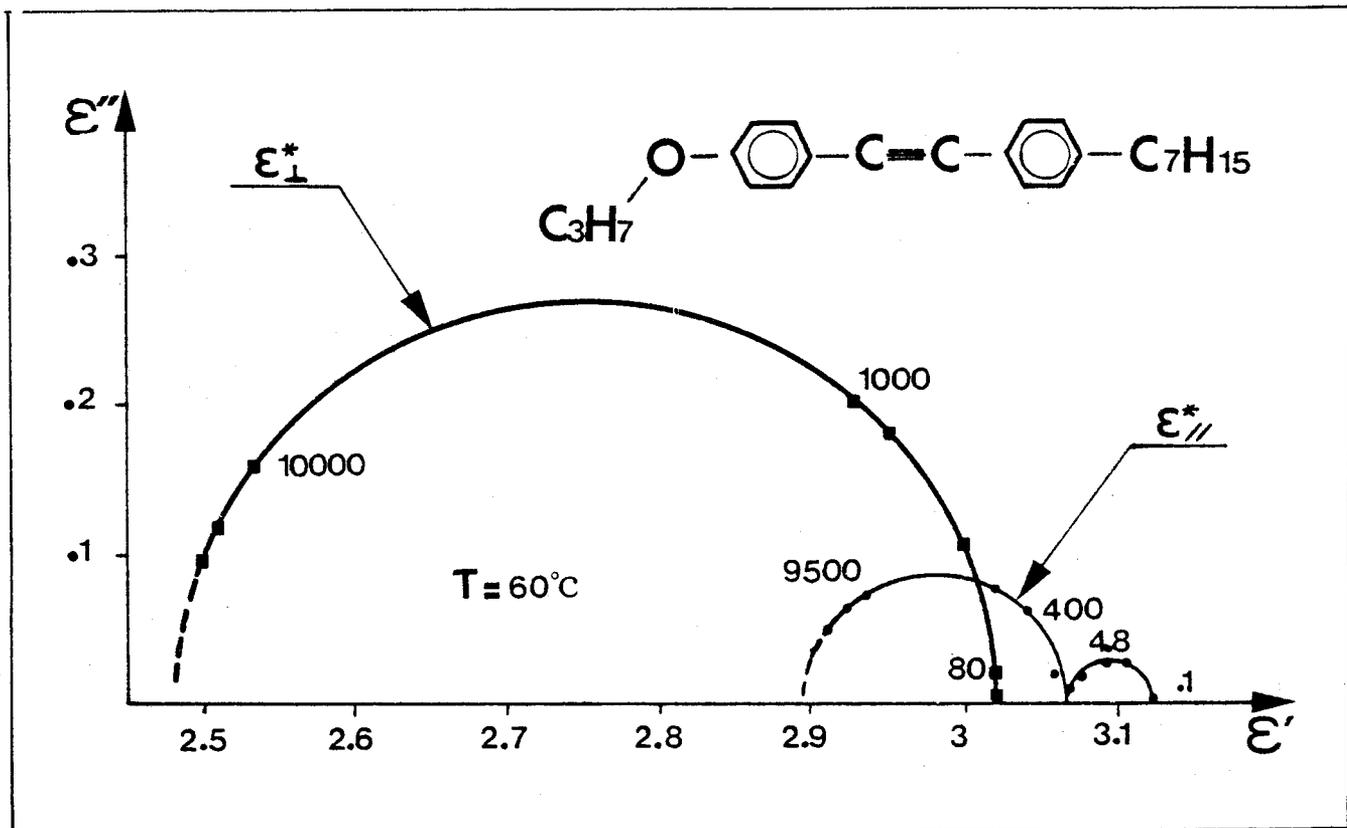
MPABB Phase nématique

figure VIII.4a



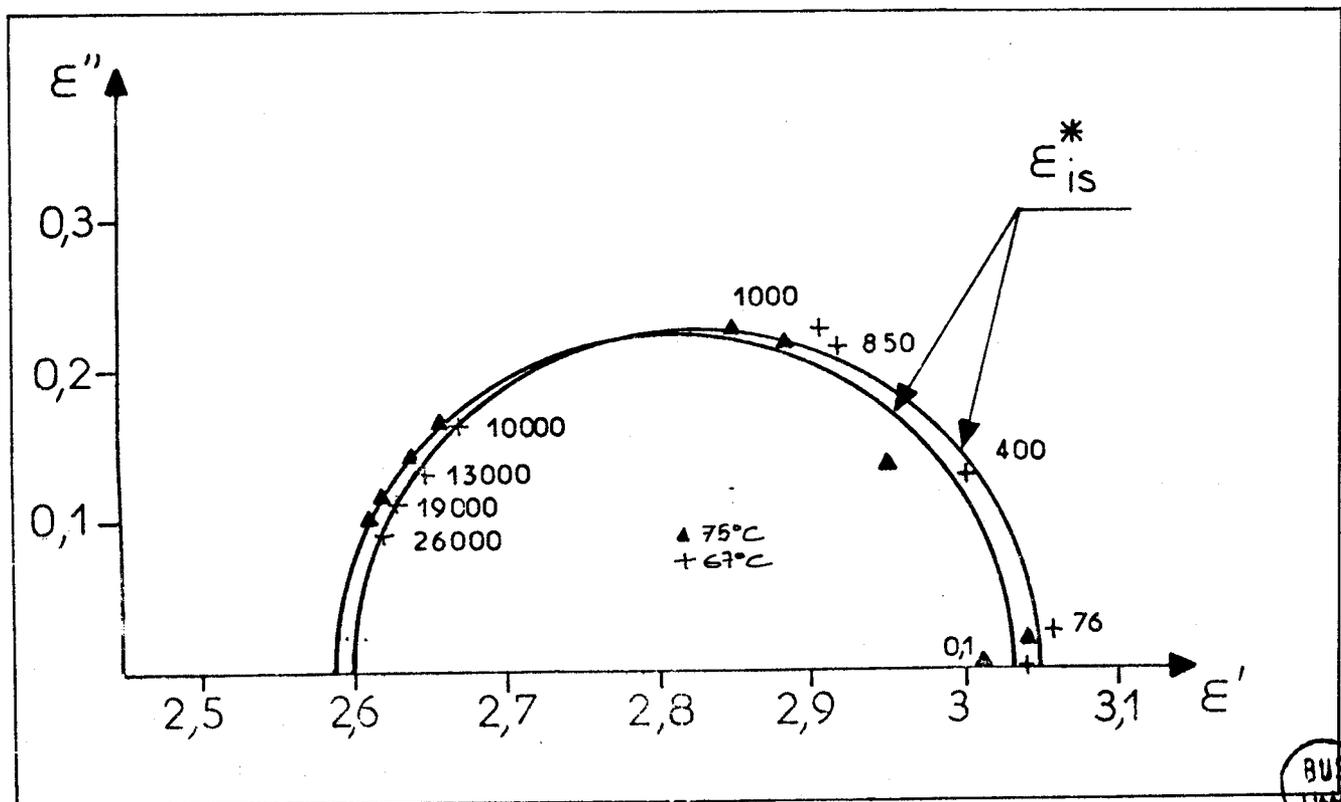
MPABB Phase isotrope

figure VIII.4b



PHT Phase nématique

figure VIII.5a



PHT Phase isotrope

figure VIII.5b



-  $\epsilon_{\perp}^*$ : Dans cette deuxième direction de mesure, nous remarquons une absorption plus importante que dans la direction parallèle. Le domaine basses fréquences n'existe plus, par contre nous retrouvons le même domaine hautes fréquences avec la même énergie d'activation. Une absorption supplémentaire apparaît ici du côté des très hautes fréquences ( $f_c \sim 3\text{GHz}$ ). Nous l'avons représenté en traits pointillés sur la figure en supposant les deux mécanismes complètement séparés.

Dans le cas où un groupement tolane non polaire (PHT) est substitué au groupement azoxy, nous obtenons en phase nématique un spectre diélectrique tout à fait différent. Nous constatons sur la figure VIII.5a que les deux absorptions basses et hautes fréquences ont partiellement ou complètement disparues. Seule reste l'absorption très hautes fréquences dans les deux directions de mesure. Dans la direction perpendiculaire, l'amplitude de cette absorption ( $\epsilon_M' \sim 0,25$ ) est comparable avec celle observée avec le MPABB.

En phase isotrope (figures VIII.4b, VIII.5b), nous observons que le domaine obtenu pour le MPABB est sensiblement plus distribué que pour le PHT dont le Cole et Cole est purement de type Debye.

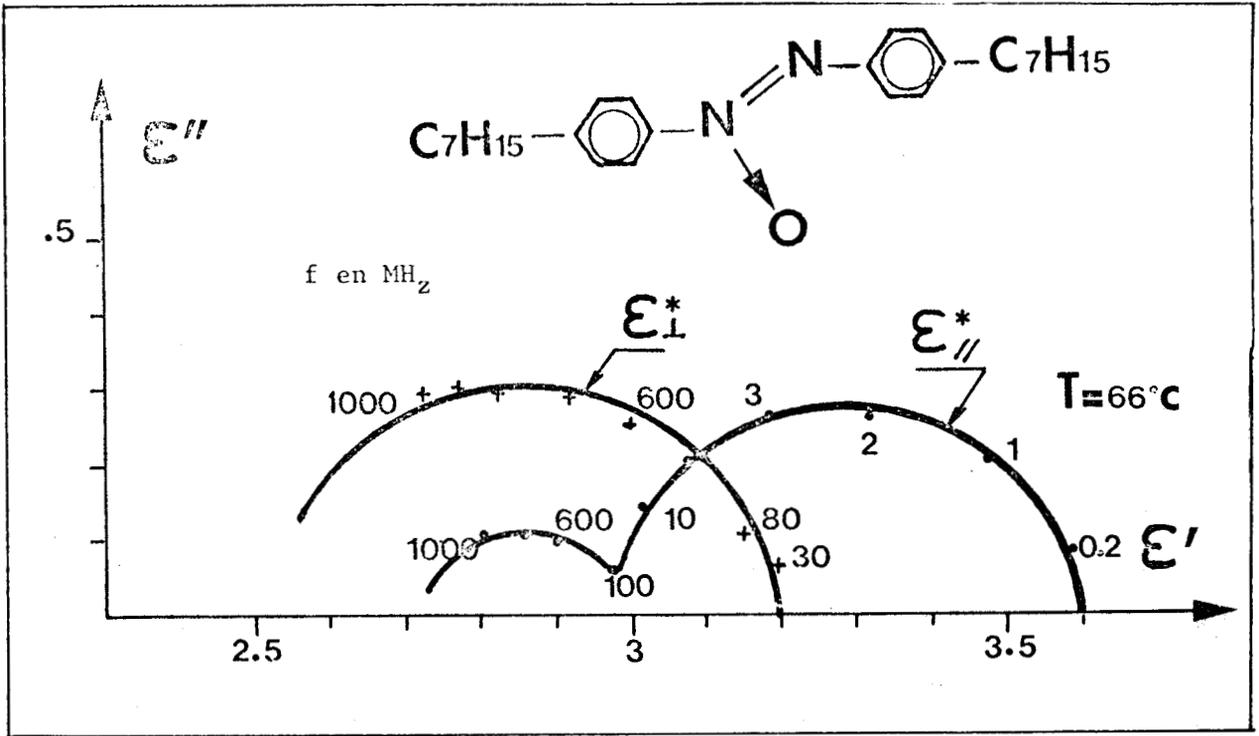
## VIII.2 Influence des chaînes latérales

---

### VIII.2.1 Nature des chaînes latérales

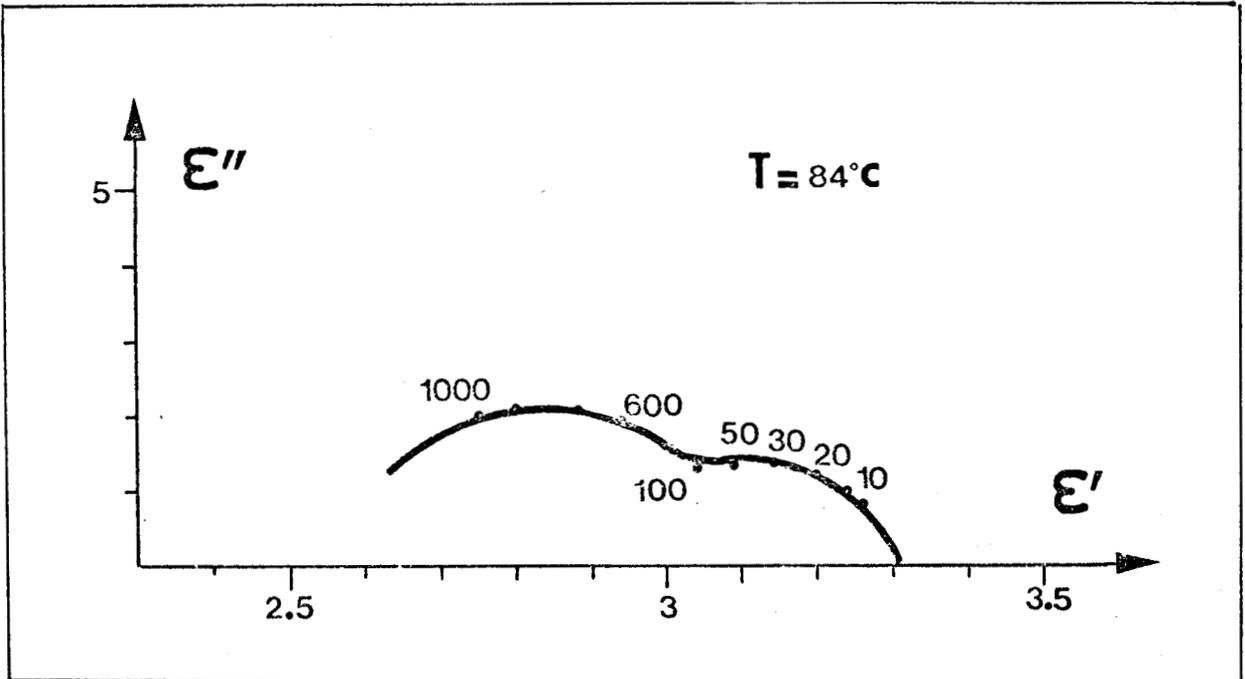
---

Sur les figures VIII.6, sont données les diagrammes de Cole et Cole de l'HEPTAB. Nous constatons que, mises à part les amplitudes des différents domaines qui sont difficilement comparables puisque obtenus à des températures différentes, nous observons les mêmes mécanismes qu'avec le MPABB. En phase nématique seul le domaine très hautes fréquences, semble ne plus apparaître. L'énergie d'activation du domaine basses fréquences  $W = 1,15$  eV est un petit peu plus élevée que celle obtenue avec le MPABB.



HEPTAB Phase Nématique

figure VIII.6a

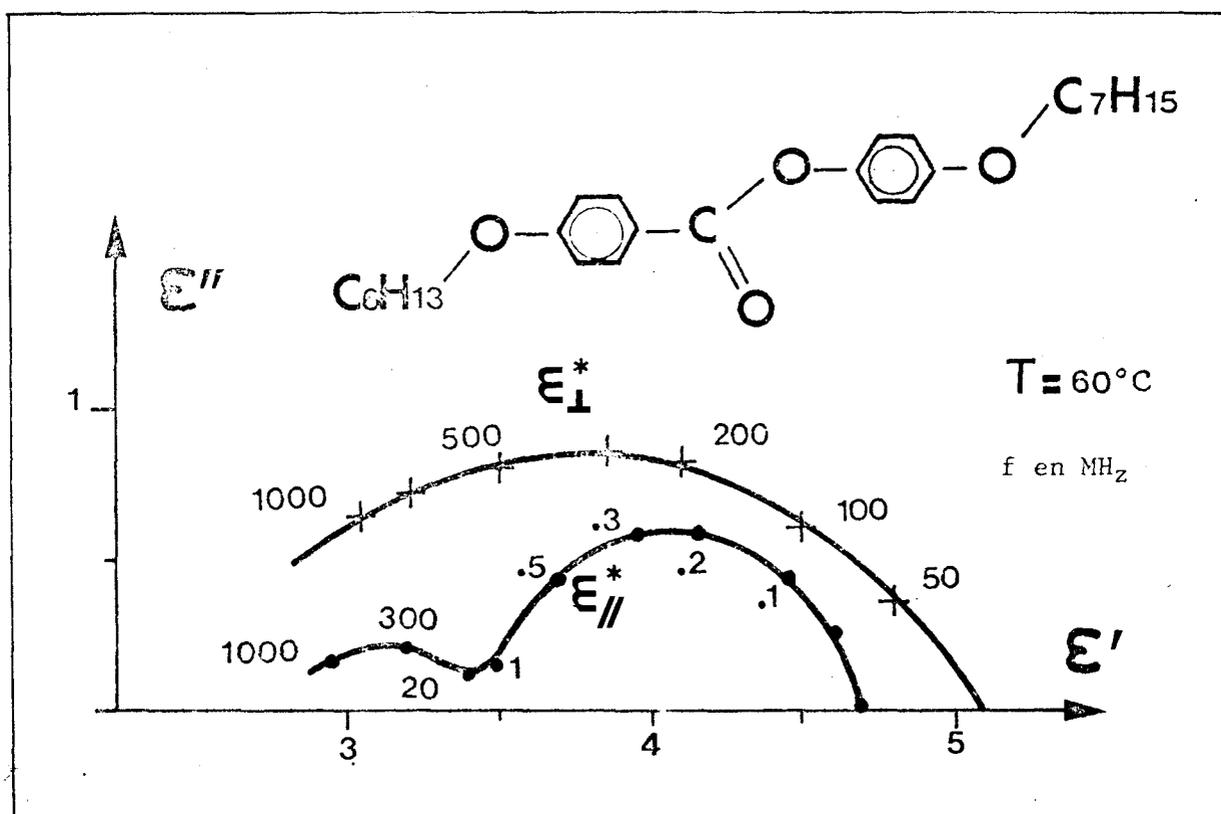


HEPTAB Phase Isotrope

figure VIII.6b

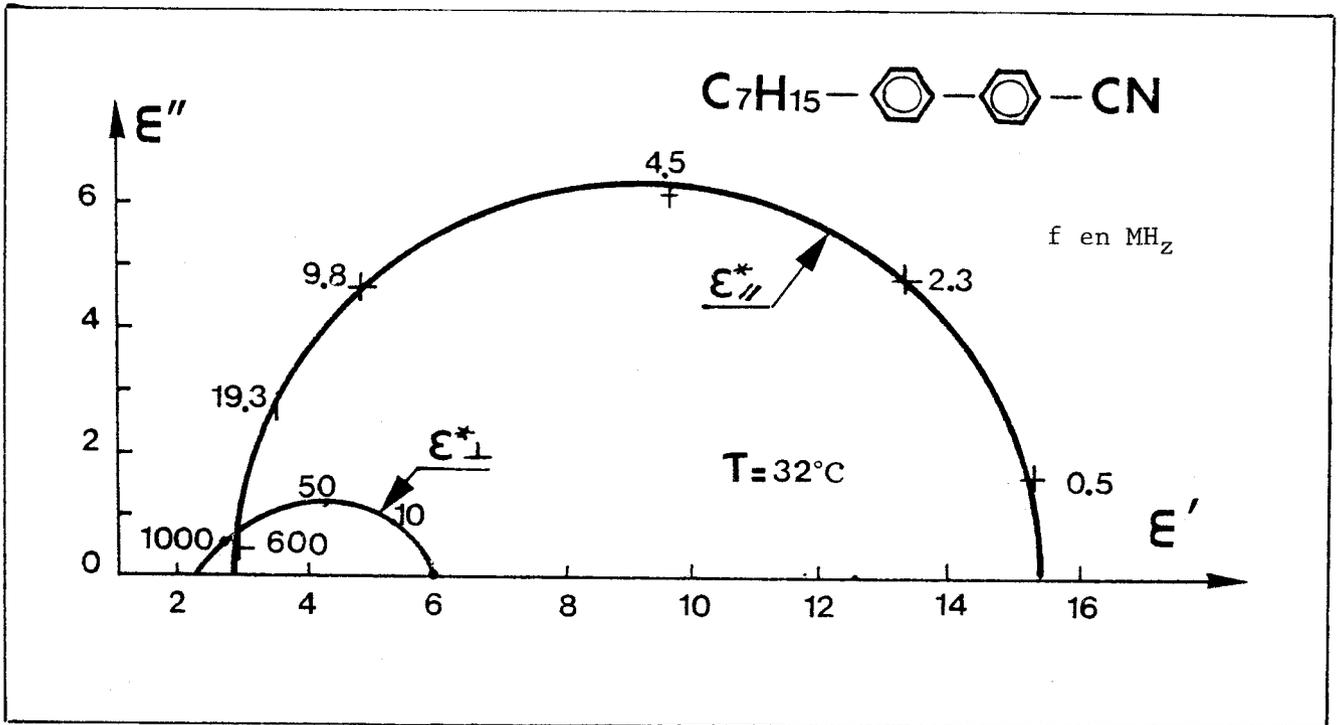
Sur la figure VIII.7 sont représentés les diagrammes de Cole et Cole obtenus avec le H.H.B. Nous retrouvons sensiblement les mêmes variations que précédemment. En phase nématique il faut toutefois noter que la fréquence critique du domaine basses fréquences est beaucoup plus faible que dans les cas précédents ( $f_c \sim 200 \text{ kHz}$ ), l'énergie d'activation de ce domaine restant du même ordre de grandeur ( $W = 0,86 \text{ eV}$ ). Nous remarquons d'autre part que la présence des deux chaînes alkoxy conduit à des domaines hautes fréquences beaucoup plus distribués dans les deux directions de mesure.

Enfin, l'introduction d'un groupement fortement polaire cyano dans une chaîne latérale conduit aux résultats présentés sur les figures VIII.8 pour le cyanobiphenyl CB 7 [26]. Nous observons dans la direction parallèle (figure VIII.8a) un seul domaine basses fréquences d'amplitude très importante ( $\epsilon''_M \sim 6$ ). Son énergie d'activation est également importante mais toutefois sensiblement plus faible que dans les cas précédents ( $W = 0,5 \text{ eV}$ ). Dans la direction perpendiculaire, nous observons un domaine fortement distribué dont la fréquence correspondant au maximum d'absorption se situe dans le domaine des hautes fréquences.



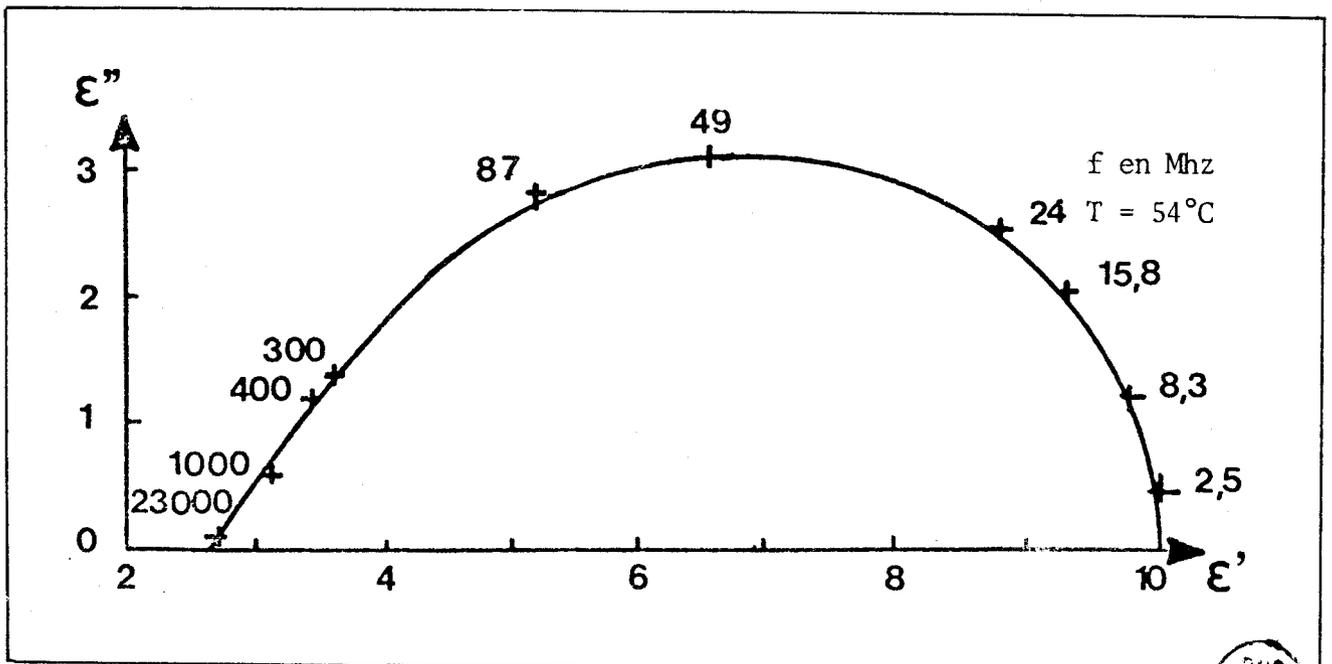
HHB Phase Nématique

figure VIII.7



CB 7 Phase Nématique

figure VIII.8a



CB 7 Phase Isotrope

figure VIII.8b



VIII.2.2 *Longueur des chaînes latérales*  
-----

Pour terminer l'étude de l'influence des chaînes latérales, il était intéressant, comme pour l'anisotropie statique, d'étudier le comportement dynamique en fonction de la longueur de la chaîne. Cette étude a été effectuée au laboratoire sur la série homologue d'alkylcyanobiphenyls  $CB_n$ , en phase nématique pour  $n$  variant de 5 à 8 [26,64], et également en phase isotrope pour  $n$  variant de 4 à 8 [30], cette dernière étude étant intéressante à titre comparatif, le composé  $CB_4$  n'étant pas mésomorphe. En fait les résultats en phase nématique ne conduisent pas à des phénomènes significatifs, en particulier, dans la direction perpendiculaire où il est difficile de définir une fréquence critique. Dans la direction parallèle, la fréquence critique diminue légèrement lorsque  $n$  augmente alors que l'énergie d'activation augmente [65]. Cet effet a déjà été observé sur une série homologue d'alkoxyazoxybenzènes [66].

En ce qui concerne la phase isotrope, nous constatons sur la figure VIII.9 que du  $C_4$  au  $C_8$ , l'allure du Cole et Cole obtenu reste la même. Ainsi nous obtenons un domaine de type Debye légèrement distribué du côté des très hautes fréquences. L'évolution de la fréquence critique avec l'inverse de la température (figure VIII.10) montre que si celle-ci diminue lorsque  $n$  augmente, l'énergie d'activation reste la même dans les cinq cas ( $W = 0,42eV$ ). Ces résultats montrent qu'il n'existe pas de différence significative en phase isotrope entre le composé  $C_4$  qui ne présente pas de phase mésomorphe et les autres composés.

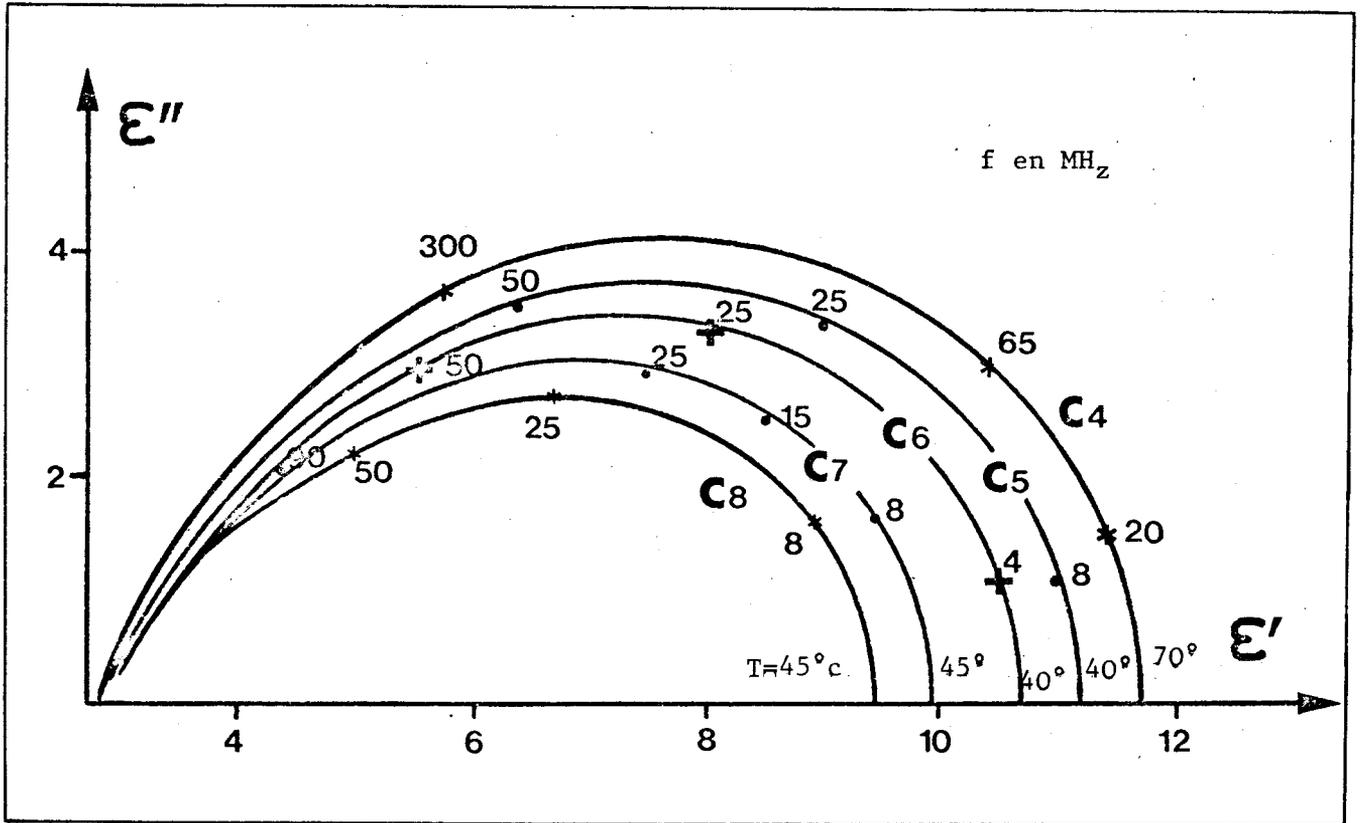


figure VIII.9

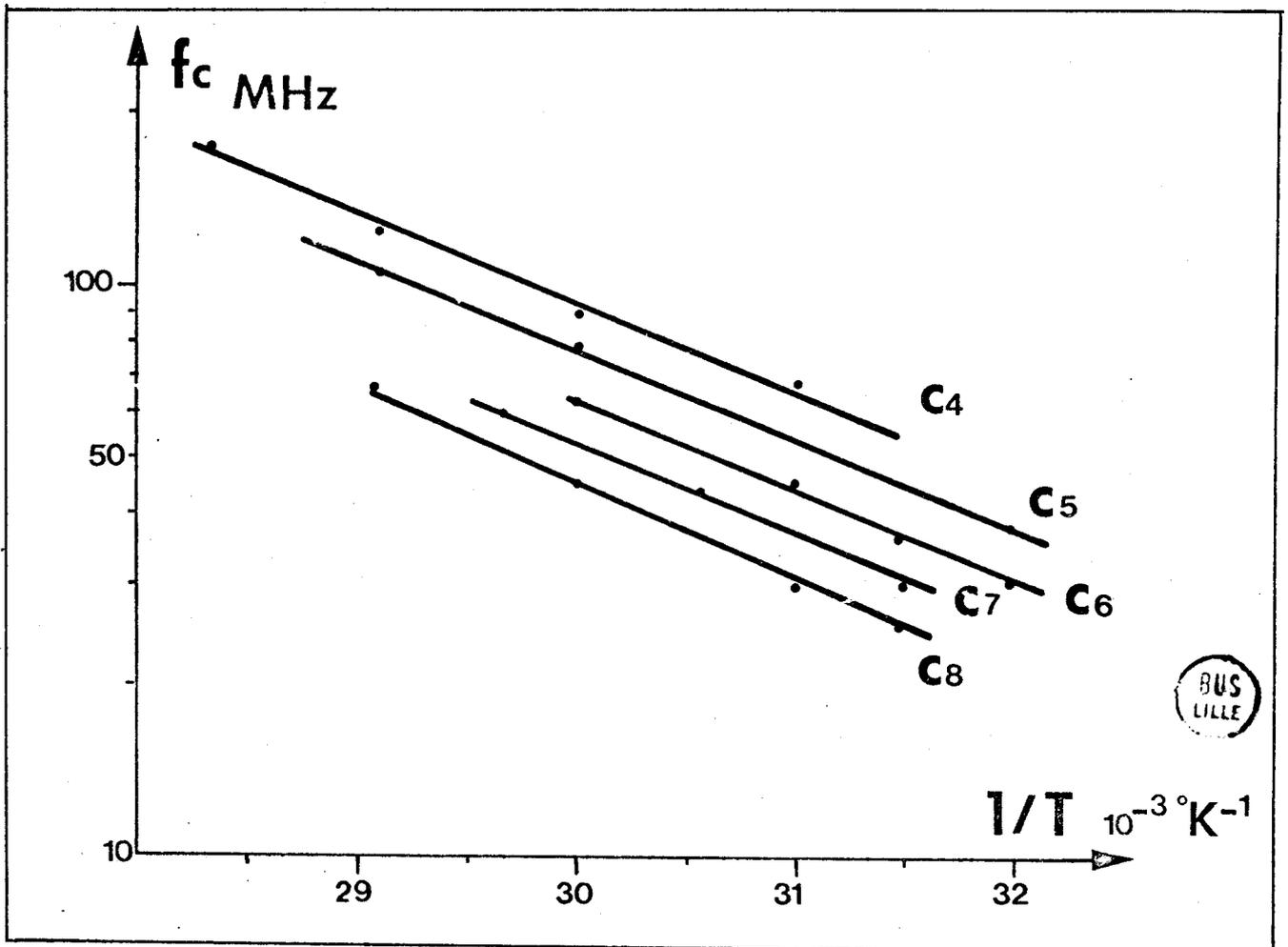


figure VIII.10

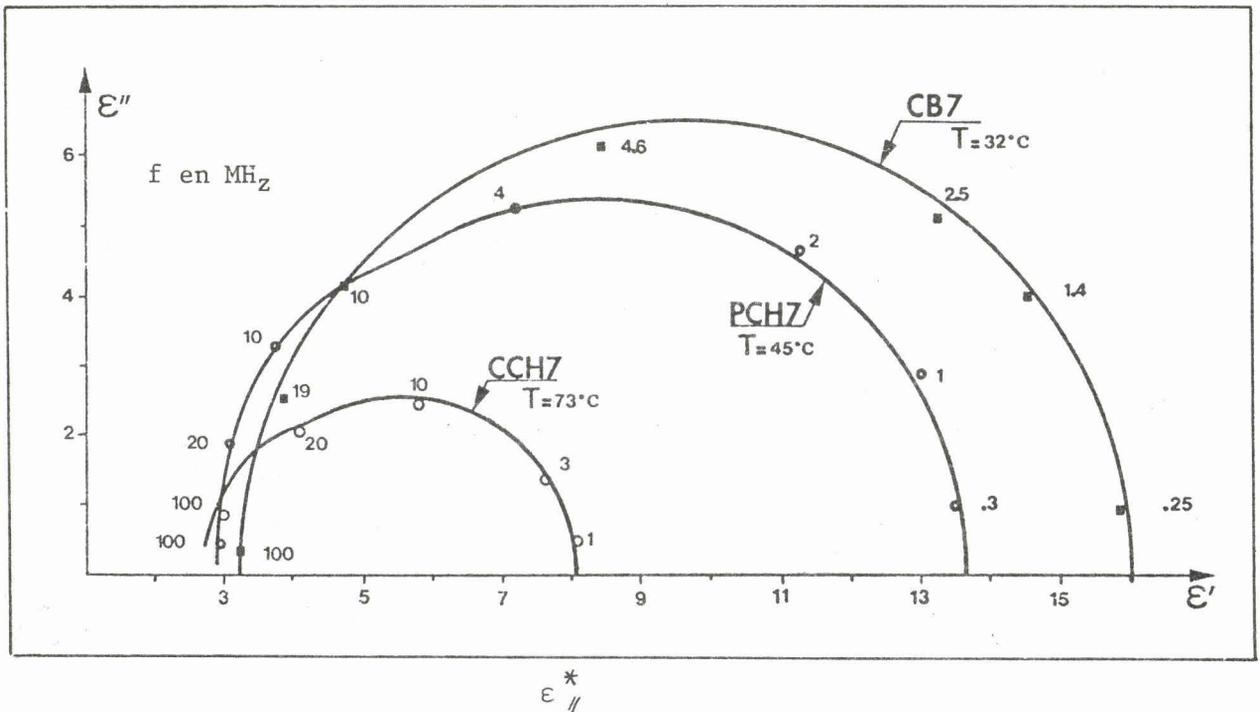
VIII.3 Influence des noyaux

Nous donnons sur les figures VIII.11, les résultats obtenus lorsqu'un cycle hexane est substitué à un cycle aromatique du CB7 ( PCH7 ), et lorsque cette substitution est effectuée sur les deux cycles ( CCH7 ).

Nous présentons les résultats des mesures en phase nématique sur deux diagrammes distincts, les absorptions observées dans les deux directions de mesure étant d'amplitudes très différentes ( voir figure VIII.8a ).

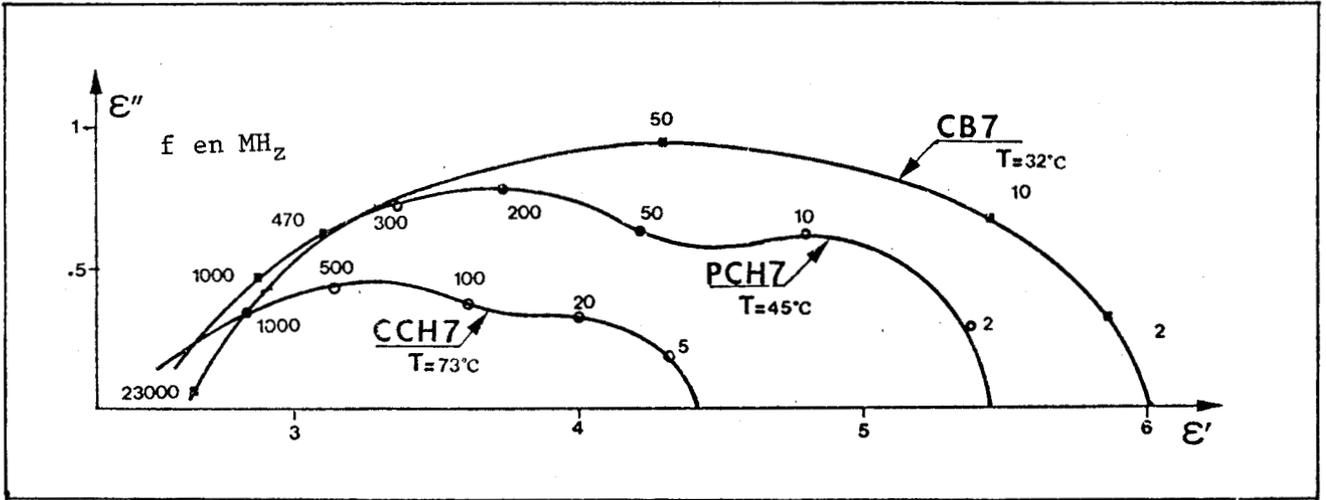
Sur la figure VIII.11a, nous donnons les spectres obtenus dans la direction parallèle de mesure. Nous remarquons que le passage du CB7 au PCH7 puis au CCH7 entraine une diminution de l'amplitude du domaine d'absorption basses fréquences et l'apparition d'une légère distribution du domaine vers les hautes fréquences. Par contre nous observons une augmentation importante de l'énergie d'activation (  $W = 0,6eV$  pour le PCH7, et  $W = 0,9eV$  pour le CCH7 ) .

Dans la direction perpendiculaire de mesure ( figure VIII.11b ), la substitution des noyaux entraine à la fois une diminution de l'absorption, et surtout fait apparaître une légère séparation entre les mécanismes mis en jeu.



CB 7 , PCH 7, CCH 7 Phase Nématique

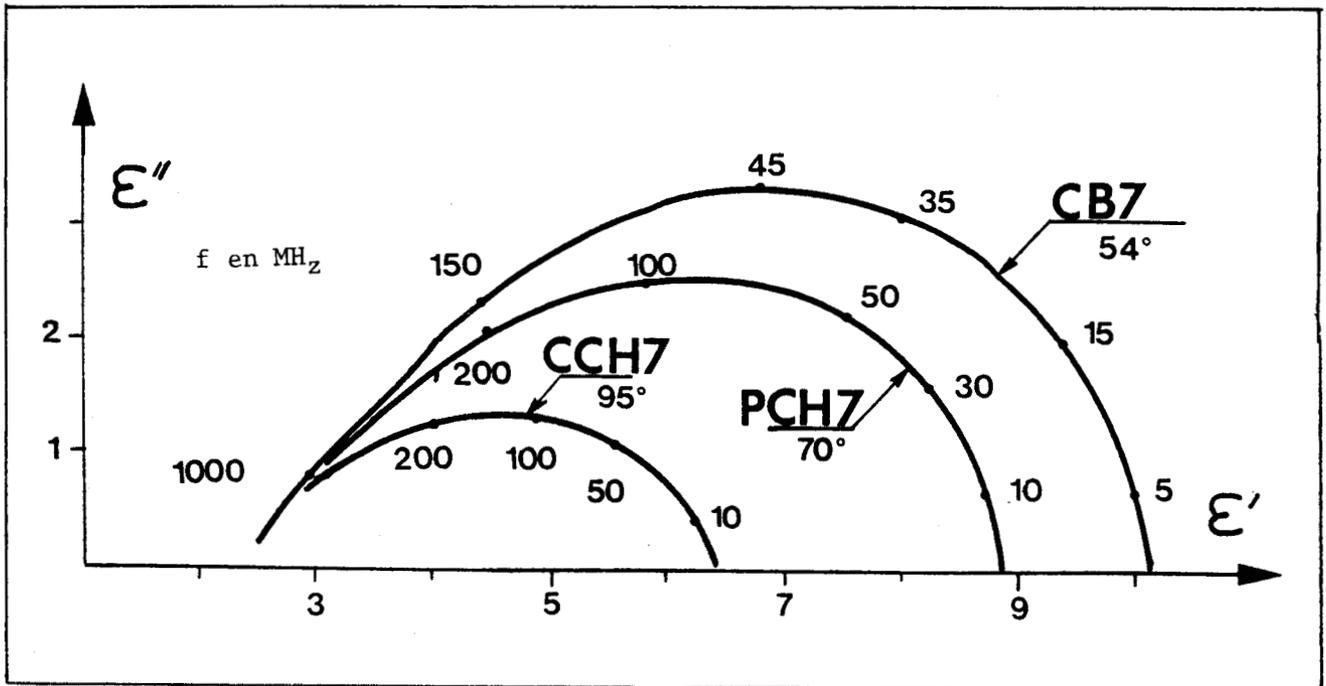
figure VIII.11a



$\epsilon_{\perp}^*$

CB 7 , PCH 7 , CCH 7 Phase Nématique

figure VIII.11b



CB7, PCH7, CCH7, Phase isotrope

figure VIII.11c



En phase isotrope, nous ne remarquons pas de différences sensibles sur les diagrammes obtenus pour les trois composés sauf, ici encore pour l'amplitude des domaines observés. Le remplacement d'un cycle aromatique par un cycle hexane s'accompagne également dans la phase isotrope d'une diminution de cette amplitude.

## CHAPITRE IX : ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

### IX.1. Analyse qualitative

-----

#### IX.1.1 Régime quasi-statique

-----

Qualitativement nous pouvons interpréter les résultats précédents de la façon suivante :

#### \* *influence de la polarisation*

-----

à température donnée :

- s'il n'existe pas de groupements polaires dans la structure moléculaire, ou si ces différents moments se compensent entre eux, l'anisotropie  $\Delta\epsilon$  dépend alors de l'anisotropie de polarisation induite caractérisée par l'anisotropie de polarisabilité  $\Delta\alpha = \alpha_l - \alpha_t$ . Cette anisotropie, comme nous le verrons par la suite, est surtout fonction de l'anisotropie des deux noyaux qui est positive. Ainsi, nous obtenons une anisotropie  $\Delta\epsilon$  positive, avec de faibles valeurs des  $\epsilon_\lambda$ .

- s'il existe un groupement polaire, l'anisotropie  $\Delta\epsilon$  est fonction de l'emplacement de ce groupement dans la structure de la molécule ;

#### *groupement polaire dans la chaîne latérale*

-----

L'examen de la figure VII.2 montre que malgré la valeur importante du moment dipolaire ( 1.28 D ) du groupement alkoxy les valeurs des constantes diélectrique restent faibles. Néanmoins, ces moments étant dirigés plutôt perpendiculairement à la liaison C alkoxy - C aromatique ( 72° ), leur influence est plus importante sur  $\epsilon_\perp$ . Ceci peut conduire à une valeur négative de  $\Delta\epsilon$  [43] .

Si le groupement polaire est orienté plutôt parallèlement à l'axe moléculaire ( groupement cyano ), nous constatons normalement une forte augmentation de  $\epsilon_{//}$  et donc de l'anisotropie  $\Delta\epsilon$  .

Tout ceci indique clairement que la rotation des groupements polaires autour de la liaison C - C aromatique, qui coïncide pratiquement avec l'axe longitudinal ( L ) de la molécule, est très peu perturbée par le potentiel nématique .

groupement central polaire

Dans ce cas, nous obtenons des valeurs plus fortes des  $\epsilon$  quelle que soit l'orientation du moment dipolaire. Ceci indique que le groupement central est beaucoup plus rigide que les chaînes latérales, et que le signe de l'anisotropie  $\Delta\epsilon$  est directement lié à l'inclinaison du moment dipolaire par rapport à l'axe longitudinal ( L ) .

\* influence de la température

L'influence de la température sur l'anisotropie diélectrique est assez complexe à analyser. L'étude de cette influence tant du point de vue théorique qu'expérimental, a été effectuée systématiquement par ailleurs [43], aussi nous ne nous étendons pas ici sur cet aspect. Toutefois, en utilisant la relation II.5.6 reliant  $\Delta\epsilon$  à S et T, nous pouvons faire les remarques suivantes :

- pour les composés non polaires,  $\Delta\epsilon$  varie comme S , c'est à dire que  $\Delta\epsilon$  augmente lorsque la température diminue,  $\Delta\epsilon$  atteint une saturation pour les basses températures.

- pour les composés polaires,  $\Delta\epsilon$  varie comme  $\frac{S}{T}$  .  $\Delta\epsilon$  augmente lorsque la température décroît ( figures VII.3, VII.5, VII.6, VII.9 ) . Dans le cas où le composé est fortement polaire ( figure VII.9 ), nous pouvons noter une variation particulière de  $\bar{\epsilon}$  et même  $\epsilon_{is}$  qui augmentent lorsque T augmente. Ceci indique l'existence d'une interaction caractéristique de ces composés que nous mettrons clairement en évidence lors de l'analyse de l'étude dynamique.

### IX.1.2 Régime dynamique

-----

#### \* phase nématique

-----

#### absorption basses fréquences

-----

Examinons tout d'abord le domaine basses fréquences qui se situe dans une gamme de fréquences facilement accessible à la mesure et qui est ainsi le plus souvent étudié [67,68,69,70,71,72]. Le mécanisme mis en jeu pour une telle absorption est bien connu [73]. Il correspond à l'orientation de la composante longitudinale  $\mu_l$  du moment dipolaire de la molécule autour d'un axe transversal. Ce mouvement est fortement perturbé par le potentiel nématique entraînant ainsi une fréquence critique très basse pour un fluide et une énergie d'activation pour ce mécanisme très importante.

Sur la figure IX.1, nous avons représenté les variations de fréquences critiques des domaines basses fréquences en fonction de l'inverse de la température pour toutes les substances étudiées. Nous remarquons que les énergies d'activation liées aux pentes de droites obtenues [34], sont élevées et comprises entre 0,5 eV pour le CB7 et 1,15 eV pour l'HEPTAB. La faible valeur de  $W$  dans le cas du CB7 peut s'interpréter qualitativement de la façon suivante : les molécules de biphenyl sont très plates [47]. Ainsi les rotations moléculaires plan sur plan sont certainement plus aisées que dans les autres cas. En particulier, nous pouvons voir l'influence des noyaux sur l'énergie d'activation lorsque l'on passe du CB7 au CCH7. Dans ce dernier cas, l'arrangement moléculaire est plus rigide.

#### autres mécanismes de relaxation

-----

Les résultats obtenus montrent clairement l'existence d'au moins deux mécanismes distincts se situant dans des gammes de fréquences toujours inhabituelles pour des substances fluides. Les mouvements moléculaires mis en jeu sont encore perturbés par le potentiel nématique, mais toutefois beaucoup moins que celui invoqué au paragraphe précédent. Ces mouvements correspondent à l'orientation de la composante transversale du moment dipolaire  $\mu_t$  autour de l'axe longitudinal. Cependant les résultats expérimentaux nous permettent de distinguer entre deux mouvements selon la position du groupement polaire dans la structure moléculaire.

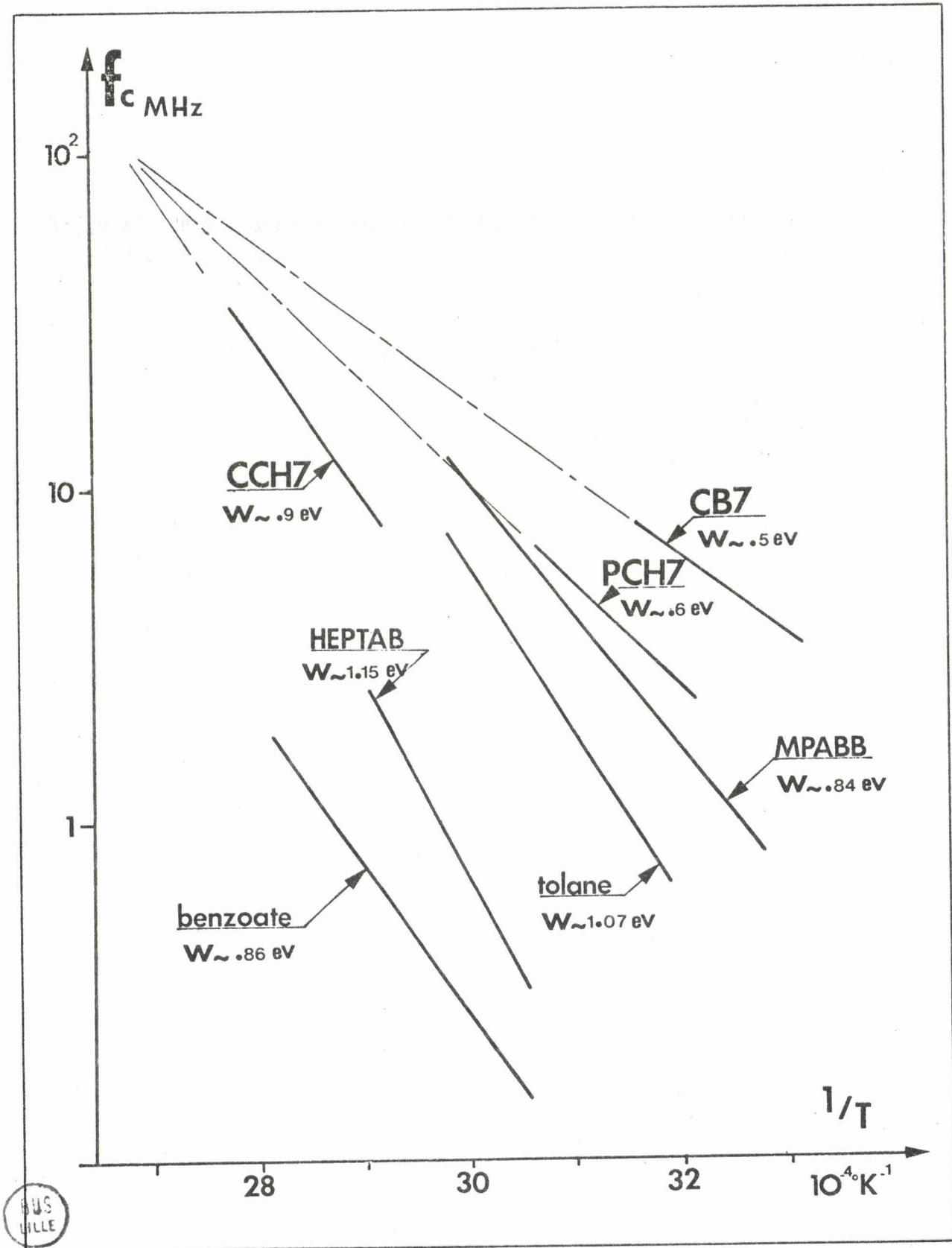


figure IX.1

- le premier mouvement est lié aux dipôles situés dans les chaînes latérales. Ceci apparaît clairement lorsque l'on examine le spectre obtenu avec le tolane ( figure VIII.5a ). En effet, dans ce cas, les groupements polaires sont situés dans les chaînes selon le schéma de la figure IX,2.

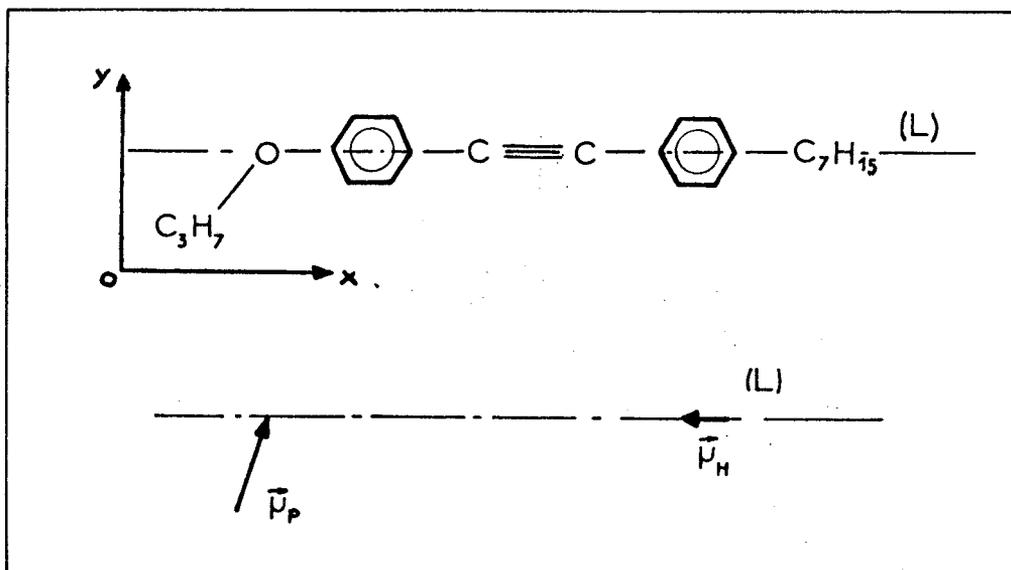


figure IX.2

Le moment de la chaîne alkyl a une amplitude de 0,4 D. Il est dirigé selon l'axe longitudinal ( L ) . Le moment du groupement alkoxy de module 1,3 D est incliné d'un angle de  $72^\circ$  par rapport à ( L ) . Ainsi, la composante de ce moment selon ( L ) est compensée presque exactement par le moment de la chaîne alkyl. Ceci entraîne l'inexistence du domaine basses fréquences. L'absorption observée ne fait donc intervenir que la composante perpendiculaire du moment du groupe alkoxy. Elle se situe dans la région des microondes (  $f_c \sim 3 \text{ GHz}$  ). Son amplitude est d'environ 0,25 dans la direction perpendiculaire de mesure [ 100].

- le second mouvement met en jeu la composante perpendiculaire du moment dipolaire du groupement central. Cette attribution est évidente si l'on observe le Cole et Cole obtenu avec l'HEPTAB où le seul groupement qui intervient est le groupement central azoxy, les moments des deux chaînes alkyl se compensant mutuellement ( figure IX.3 ). La gamme de fréquences de ce mécanisme, plus faible que pour le mouvement précédent, indique que le groupement central est lié beaucoup plus rigidement à l'intérieur de la structure.

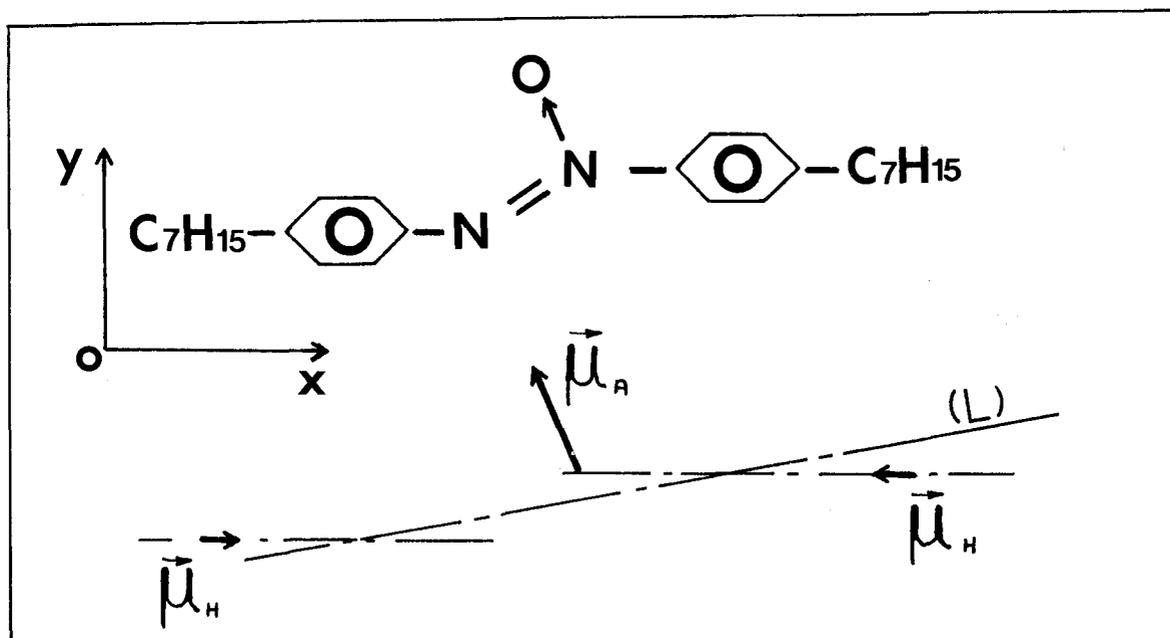


figure IX.3

\* Phase isotrope

Les spectres en phase isotrope sont intéressants à examiner car ils mettent en évidence des effets stériques caractéristiques de ces composés.

Nous observons deux situations extrêmes :

- la première est celle où le moment dipolaire est longitudinal ( $\mu_t \sim 0$ ). C'est le cas des composés cyanobiphenyls. La figure ( VIII.8b ) montre que le Cole et Cole obtenu est pratiquement de type Debye, sa fréquence critique est de l'ordre de 50 Mégahertz. Ce mécanisme basses fréquences est lié à un basculement de la molécule autour d'un axe transversal.

- la deuxième correspond à la situation inverse, où le moment dipolaire est transversal ( $\mu_l \sim 0$ ). C'est le cas du composé tolane ( figure ( VIII.5b ) ). Le Cole et Cole obtenu est également de type Debye. Sa fréquence critique, par contre, est de l'ordre de 2 GHz . Ici le mécanisme est lié à la rotation de la molécule, ou d'une partie de la molécule autour de l'axe longitudinal, mouvement stériquement beaucoup plus rapide que précédemment.

- les cas intermédiaires apparaissent avec les autres composés pour lesquels le moment dipolaire fait un angle différent de  $0^\circ$  ou  $90^\circ$  avec l'axe moléculaire longitudinal. Les spectres obtenus sont distribués indiquant que les deux mécanismes existent simultanément avec des fréquences caractéristiques distinctes ( figures ( VIII.4b ) pour le MPABB, ( VIII.6b ) pour l'HEPTAB, ( VIII.11c ) pour le CCH7. Dans le cas de l'HEPTAB, les deux mécanismes sont presque complètement séparés.

D'autres résultats rapportés dans la littérature [74] confirment cette interprétation.

L'étude effectuée sur une série de cyanobiphenyls CBn ( figures ( VIII.9 ) et ( VIII.10 ) ) montre aussi l'influence de l'effet stérique. Les fréquences critiques du mécanisme, correspondant au basculement de la molécule autour de l'axe transversal, diminuent normalement lorsque la longueur de la molécule augmente.

Par ailleurs, la diminution de l'amplitude des domaines lorsque la longueur de la chaîne augmente indique la présence d'une interaction particulière à ces substances. En effet, les moments dipolaires des différentes molécules sont identiques, puisque seule change la longueur de la chaîne alkyl dont le dipole est très faible par rapport au groupement cyano et constant quel que soit n (  $\sim 0.4$  D ). Aussi les mesures ayant été effectuées à des températures très voisines (  $\sim 40^\circ\text{C}$  ), sauf pour le CB4 (  $\sim 70^\circ$  ), cette diminution d'amplitude indique que les moments apparents deviennent de plus en plus faibles. Cet effet peut s'expliquer par un accroissement de l'arrangement de type antiferroélectrique des molécules. Ces interactions courtes distances diminuent lorsque la température augmente, entraînant un accroissement de l'amplitude du domaine et donc de la valeur statique  $\epsilon_{is}$  ( figures ( VII.6 ) et ( VII.9 ) ).

IX.2 Analyse quantitative du régime dynamique en phase nématique

---

Nous nous intéressons ici plus particulièrement au régime dynamique qui va nous permettre de calculer différents paramètres caractéristiques des substances étudiées. Nous nous servons pour celà du modèle théorique développé dans la première partie du mémoire. Rappelons-en rapidement les principaux résultats .

Nous avons montré que la permittivité dynamique  $\epsilon_\lambda$  dans chaque direction  $\lambda$  de mesure était donnée par la relation ( III.2.4 ).

$$\frac{\epsilon_\lambda - \epsilon_\lambda^\infty}{\epsilon_\lambda^0 - \epsilon_\lambda^\infty} = \alpha \left[ -\dot{\Psi}_\lambda(t) \right] \quad ( IX.1 )$$

Les fonctions d'autocorrélation  $\Psi_\lambda(t)$  s'expriment en fonction de paramètres moléculaires à l'aide des équations ( III.2.9 ).

En première approximation, nous avons vu que deux termes seulement interviennent dans les expressions  $\Psi_\lambda(t)$  qui s'écrivent sous la forme suivante :

$$\left\{ \begin{aligned} \Psi_{\parallel}(t) &= A_{00}^1 e^{-\frac{t}{\tau_{00}^1}} \cdot \frac{\mu_\parallel^2}{\langle \mu_\parallel^2(0) \rangle_{\parallel}} \cdot K_\parallel^2 + A_{01}^1 e^{-\frac{t}{\tau_{01}^1}} \cdot \frac{\mu_\parallel^2}{\langle \mu_\parallel^2(0) \rangle_{\parallel}} \cdot K_\parallel^2 \\ \Psi_{\perp}(t) &= A_{10}^1 e^{-\frac{t}{\tau_{10}^1}} \cdot \frac{\mu_\perp^2}{\langle \mu_\perp^2(0) \rangle_{\perp}} \cdot K_\perp^2 + A_{11}^1 e^{-\frac{t}{\tau_{11}^1}} \cdot \frac{\mu_\perp^2}{\langle \mu_\perp^2(0) \rangle_{\perp}} \cdot K_\perp^2 \end{aligned} \right. \quad ( IX.2 )$$

avec  $\tau_{lm}^1 = (D \cdot \alpha_{lm}^1)^{-1}$

Les  $K_i$  sont les composantes du tenseur champ local données par les relations ( II.3.3 ), et D le coefficient de diffusion en phase isotrope. Les fonctions de corrélation  $\langle \mu_{do}^2 \rangle_\lambda$  à l'instant  $t = 0$  sont obtenues à l'aide de l'équation ( III.3 ). Enfin, les termes  $\alpha_{lm}^1$  et  $A_{lm}^1$ , fonctions de l'ordre orientationnel, sont donnés par les figures ( III.1 ) et ( III.2 ).

L'étude expérimentale nous a montré que les spectres se présentent en général sous la forme de deux domaines remarquablement séparés. Les temps de relaxation étant très différents, nous pouvons réécrire l'équation ( IX.1 ) en faisant apparaître chaque contribution :

$$\epsilon_\lambda - \epsilon_\lambda^\infty = \frac{\epsilon_\lambda^0 - \epsilon_\lambda^\infty}{1 + j\omega\tau_1} + \frac{\epsilon_\lambda^\infty - \epsilon_\lambda^0}{1 + j\omega\tau_2} = (\epsilon_\lambda^0 - \epsilon_\lambda^\infty) \cdot \mathcal{N} \left[ -\dot{\Psi}_\lambda(t) \right]$$

( IX.3 )

$\tau_1 \gg \tau_2$

$\epsilon_\lambda^\infty$ , représente la valeur de  $\epsilon_\lambda$  lorsque  $\omega$  est très grand devant  $\frac{1}{\tau_1}$  mais aussi très petit devant  $\frac{1}{\tau_2}$ . Nous considérons donc que la valeur  $\epsilon_\lambda^\infty$  correspondant au mécanisme basses fréquences coïncide avec la valeur statique du mécanisme suivant [28].

Ainsi, nous pouvons identifier chaque mécanisme compte tenu des ordres de grandeur des temps de corrélation  $\tau_{lm}^1$ . Cette identification justifie l'étude qualitative donnée précédemment. Dans la direction parallèle de mesure, le domaine basses fréquences est relatif à la composante  $\mu_1$  du moment dipolaire. Dans la direction perpendiculaire, le domaine de plus basses fréquences est dû à  $\mu_t$ . Dans cette direction, le domaine lié à  $\mu_1$ , apparaissant à plus hautes fréquences, a souvent une amplitude négligeable. A partir des relations ( IX.2 ) et ( IX.3 ), nous pouvons donc écrire :

direction parallèle de mesure ( $\lambda = //$ )

$$\left\{ \begin{array}{l} \tau_{//1} = \tau_{00}^1 ; (\epsilon_{//}^0 - \epsilon_{//1}^\infty) \cdot K_{//}^\epsilon = \frac{4\pi N}{kT} \cdot A_{00}^1 \cdot \mu_e^2 \cdot K_e^2 \\ \tau_{//2} = \tau_{01}^1 ; (\epsilon_{//1}^\infty - \epsilon_{//}^\infty) \cdot K_{//}^\epsilon = \frac{4\pi N}{kT} \cdot A_{01}^1 \cdot \mu_e^2 \cdot K_e^2 \end{array} \right. \quad (\text{IX.4})$$

avec

$$K_{//}^\epsilon = \frac{\epsilon_{//}^0 + (\epsilon_{//}^\infty - \epsilon_{//}^0) \Omega_{//}^\epsilon}{\epsilon_{//}^0}$$

direction perpendiculaire de mesure ( $\lambda = \perp$ )

$$\left\{ \begin{array}{l} \tau_{\perp 1} = \tau_{10}^1 ; (\epsilon_{\perp 1}^\infty - \epsilon_{\perp}^\infty) \cdot K_{\perp}^\epsilon = \frac{4\pi N}{kT} \cdot A_{10}^1 \cdot \mu_e^2 \cdot K_e^2 \\ \tau_{\perp 2} = \tau_{11}^1 ; (\epsilon_{\perp}^0 - \epsilon_{\perp 1}^\infty) \cdot K_{\perp}^\epsilon = \frac{4\pi N}{kT} \cdot A_{11}^1 \cdot \mu_e^2 \cdot K_e^2 \end{array} \right. \quad (\text{IX.5})$$

avec

$$K_{\perp}^\epsilon = \frac{\epsilon_{\perp}^0 + (\epsilon_{\perp}^\infty - \epsilon_{\perp}^0) \Omega_{\perp}^\epsilon}{\epsilon_{\perp}^0}$$

Dans le cas où les spectres expérimentaux montrent des domaines effectivement bien séparés dans les deux directions de mesure (MPABB, l'HEPTAB, PHT), les expressions précédentes nous permettent de calculer différentes quantités telles que paramètre d'ordre ( $S = \langle P_2 \rangle$ ), hauteur de barrière de potentiel ( $U_2$ ), et composantes  $\mu_1$  et  $\mu_e$  du moment dipolaire. Ces différents calculs nécessitent la connaissance des facteurs  $\Omega_\lambda^\epsilon$  et des composantes  $K_i$ . Les facteurs  $\Omega_\lambda$  sont calculés à l'aide des relations (II.1.7)

Le calcul des composantes  $K_i$  est effectué au chapitre XI à partir d'une évaluation des dimensions géométriques de la molécule.

En fait, ces composantes sont sensiblement constantes. Elles ont pour valeurs :  $K_{\perp} \sim 1,1$  ;  $K_t \sim 1,6$  .

Enfin, nous supposons dans le calcul que le domaine relatif à la composante  $\mu_{\perp}$  , dans la direction perpendiculaire a une amplitude négligeable. Nous pourrions vérifier en fin de calcul que cette approximation est tout à fait justifiée dans la plupart des cas.

La procédure de calcul est donc la suivante :

a/ à partir du rapport des amplitudes des domaines relatifs à la composante  $\mu_t$ , nous évaluons le paramètre d'ordre à l'aide de la figure ( III.2 ) .

$$\frac{\epsilon_{\perp}^0 - \epsilon_{\perp}^{\infty}}{\epsilon_{\parallel}^{\infty} - \epsilon_{\parallel}^0} \cdot \frac{K_{\perp}^E}{K_{\parallel}^E} = \frac{A_{11}^1}{A_{01}^1} \longrightarrow S$$

La valeur obtenue est comparée à la valeur théorique déduite de la courbe universelle de Maier.Saupe ( figure I.3 ) qui nous permet également d'évaluer la hauteur de la barrière de potentiel  $U_2$  .

b/ connaissant la valeur de S, nous calculons les temps de corrélation de chaque mécanisme à l'aide de la figure ( III.1 ). En comparant les résultats aux valeurs expérimentales, nous pouvons alors estimer la forme du potentiel nématique.

c/ en utilisant les amplitudes des domaines obtenus expérimentalement, et les valeurs calculées  $A_{1m}^1$  avec la figure ( III.2 ), nous déduisons les composantes  $\mu_{\perp}$  et  $\mu_t$  .

Nous présentons dans le tableau ( IX.1 ) les résultats obtenus pour les trois substances considérées. Plutôt que les temps de corrélation nous utilisons les fréquences critiques  $f_c = (2\pi\tau)^{-1}$  que l'on compare ainsi directement avec les fréquences critiques expérimentales. La valeur du coefficient de diffusion D n'étant qu'imparfaitement connu, nous rapportons ces fréquences à la fréquence critique  $f_{c_{\infty}}$  du domaine lié à  $\mu_{\perp}$  dans la direction parallèle de mesure. Toutefois, nous pouvons vérifier que l'ordre de grandeur de  $f_{c_{\infty}}$  est satisfaisant. En effet, en prenant  $D \sim 10^8 \text{s}^{-1}$  [ 20 ] , nous obtenons avec  $S = 0,5$  , une fréquence critique de l'ordre de quelques Mégahertz en accord avec l'expérience.

| Substance | S<br>théo. | S<br>exp. | $\frac{f_{co}}{f_{coo}}$<br>théo | $f_{coo}$<br>MHz<br>exp. | $\frac{f_{co}}{f_{coo}}$<br>exp. | $\mu_1$<br>D | $\mu_t$<br>D | $\hat{\mu}_t$<br>D |
|-----------|------------|-----------|----------------------------------|--------------------------|----------------------------------|--------------|--------------|--------------------|
| MPABB     | 0,5        | 0,58      | 60                               | ~ 10                     | 75                               | 1,04         | 1,80         | 1,60               |
| HEPTAB    | 0,5        | 0,52      | 60                               | ~ 2                      | 300                              | 1,36         | 1,17         | 1,18               |
| PHT       | 0,5        | 0,54      | 60                               | ~ 5                      | 600                              | 0,34         | 1,02         | 0,96               |

Tableau IX.1

L'ensemble de ces résultats amène les remarques suivantes :

- dans les trois cas, le paramètre d'ordre calculé est voisin de 0,5 , valeur tout à fait cohérente avec la théorie de Maier.Saupe.

- les valeurs de  $\mu_1$  et  $\mu_t$  sont en accord avec les valeurs obtenues avec une procédure différente que nous décrivons en quatrième partie du mémoire. Elles sont sensiblement différentes des valeurs que l'on détermine par la méthode d'additivité ( c.f.discussion chapitre XI ).

- les valeurs de  $\mu_t$  calculées, à partir des domaines qui lui sont attribués dans les deux directions de mesure sont pratiquement identiques.

Ainsi, sur ces deux aspects ( paramètre d'ordre, moments dipolaires ) les résultats théoriques sont satisfaisants.

Concernant les fréquences critiques, il apparaît des différences sensibles entre valeurs théoriques et expérimentales. Nous pouvons en tirer quelques indications :

- les ordres de grandeur des rapports de fréquences critiques, dans les cas du MPABB et de l'HEPTAB, sont sensiblement respectés, si l'on considère que l'écart observé pour l'HEPTAB est dû à une forte diminution de  $f_{coo}$  que l'on peut qualitativement expliquer par un allongement de la molécule. Nous devons pour cela considérer d'une part une valeur  $U_4$  négative, et d'autre part une anisotropie des coefficients de diffusion (  $D_{//} / D_{\perp} \sim 4$ , [20]) qui tend à rapprocher les fréquences critiques des domaines correspondant à  $\mu_t$  (  $\tau_{01} \sim \tau_{11}$  ), et à les écarter du domaine correspondant à  $\mu_1$  dans la direction parallèle (  $\tau_{00}$  ).

- inversement, dans le cas du P H T , l'écart constaté ne peut s'expliquer par une diminution de  $f_{COO}$ . En fait, l'analyse qualitative a montré que dans ce cas, la rotation du dipole situé dans une chaîne latérale était beaucoup moins perturbée par le potentiel nématique que lorsque le dipole est situé dans le groupement central, et qui entraîne une rotation de toute la partie rigide de la molécule. Les mouvements intramoléculaires ne sont pas pris en compte par le modèle théorique.

Examinons maintenant les quatre autres substances étudiées:

H H B, CB 7, PCH 7 et CCH 7.

Dans tous les cas, le spectre distribué obtenu dans la direction perpendiculaire de mesure ne permet pas de séparer les mécanismes comme précédemment. Toutefois, à l'aide du spectre obtenu dans la direction parallèle, nous pouvons calculer les composantes du moment dipolaire. Nous utilisons ici la valeur de S déterminée par la courbe universelle de Maier-Saupe ( figure III.1 ) . Les résultats sont donnés dans le tableau ( IX.2 ).

| Substance | S<br>M.S. | $\frac{f_{col}}{f_{COO}}$<br>théo | $f_{COO}$<br>MHz<br>exp | $\frac{f_{CO}}{f_{COO}}$<br>exp | $\mu_l$<br>D | $\mu_t$<br>D |
|-----------|-----------|-----------------------------------|-------------------------|---------------------------------|--------------|--------------|
| H H B     | 0,58      | ~200                              | ~0,3                    | ~1000                           | 1,88         | 1,89         |
| CB 7      | 0,58      | ~200                              | ~5                      | ---                             | 3,62         | 0            |
| P C H 7   | 0,58      | ~200                              | ~3                      | ---                             | 3,42         | ~0           |
| C C H 7   | 0,56      | ~150                              | ~10                     | ---                             | 2,77         | ~0           |

Tableau IX.2

Dans le cas du benzoate HHB, nous retrouvons des résultats comparables aux trois précédents avec la même remarque que celle donnée pour l'HEPTAB (  $\nu_{\text{CO}} \sim 0,3 \text{ MHz}$  ).

Concernant les spectres des composés cyano ( CB 7, PCH 7, CCH 7 ), nous pouvons faire les observations suivantes :

- dans la direction parallèle, le domaine dû à  $\mu_1$  est légèrement distribué en hautes fréquences pour le PCH 7 et le CCH 7 indiquant l'apparition d'une légère composante perpendiculaire du moment dipolaire. Cette composante est difficile à évaluer compte tenu des amplitudes relatives des deux domaines. Le moment  $\mu_1$  calculé dans les trois cas est sensiblement plus faible que celui que l'on obtient à partir des dipôles élémentaires (  $\mu_1 = 4,42\text{D}$ ; c.f. chapitre XI ) . Ceci entraîne un facteur de corrélation  $g_{//}$  inférieur à 1, qui indique la présence d'interactions courtes distances de type anti-ferroélectrique.

- dans la direction perpendiculaire, nous obtenons un domaine fortement distribué qui ne peut-être expliqué entièrement par la théorie. Cet effet qui semble particulier aux composés biphenyls est actuellement étudié au laboratoire tant du point de vue expérimental que théorique [26,64] .

*CONCLUSION DE LA TROISIEME PARTIE*

---

Cette partie expérimentale constitue la principale originalité de ce travail. L'étude diélectrique en dynamique est, à notre connaissance, la seule caractérisation systématique effectuée dans une gamme de fréquences aussi large ( 0- 25 GHz ) sur des échantillons nématiques orientés. Le nombre important de points de mesure dont nous disposons dans toute la bande de fréquences permet d'étudier avec précision l'absorption diélectrique de ces substances. Les mécanismes observés sont généralement d'amplitude importante et bien séparés en fréquence. Ceci permet de vérifier la validité des théories sur le comportement dynamique de ces substances, ce qui n'était pas possible jusqu'alors. En particulier, nous pouvons calculer, à l'aide de ces modèles les composantes  $\mu_1$  et  $\mu_t$  du moment dipolaire, et d'autres paramètres caractéristiques comme la hauteur de la barrière de potentiel  $U_2$ , ou le paramètre d'ordre S. Les valeurs obtenues avec les substances utilisées dans ce travail sont tout à fait satisfaisantes, et justifient, au moins en première approximation, les modèles théoriques. La détermination du paramètre d'ordre est relativement simple à mettre en oeuvre lorsque les mécanismes sont bien séparés. Il est notamment très facile d'étudier l'évolution de ce paramètre avec la température.

Les spectres observés en phase isotrope montrent l'influence des effets purement stériques sur les propriétés diélectriques de ces substances.

QUATRIEME PARTIE

DETERMINATION DE L ANISOTROPIE DIELECTRIQUE

A PARTIR DE LA CONFIGURATION

MOLECULAIRE

## *INTRODUCTION*

---

Dans cette dernière partie, nous montrons comment il est possible d'évaluer l'anisotropie diélectrique des substances nématiques en partant d'une configuration moléculaire donnée.

Pour cela, nous devons calculer successivement le tenseur polarisabilité de la molécule puis son moment dipolaire. Nous présentons des méthodes de calcul, utilisant le principe d'additivité, qui permettent d'obtenir simplement et rapidement ces grandeurs.

Dans chaque cas, nous comparons les résultats obtenus avec les résultats expérimentaux ce qui nous permet de discuter de la valeur relative de différents modèles théoriques présentés dans la première partie de ce mémoire.

En fin de partie, nous donnons des exemples d'évaluation des anisotropies statique et dynamique de composés non étudiés au laboratoire, dont nous avons trouvé les valeurs expérimentales dans la littérature. Les spectres dynamiques n'étant pas connus, ou seulement très partiellement, nous utilisons les valeurs mesurées des constantes diélectriques statiques et celles des indices.

CHAPITRE X : TENSEUR POLARISABILITE

X.1. Détermination du tenseur polarisabilité à partir de la structure  
 -----  
 moléculaire  
 -----

Nous avons vu, dans la première partie de ce mémoire, que nous pouvons exprimer le moment induit M dans la molécule par le champ interne  $E_i$ , sous la forme linéaire suivante :

$$M = \alpha \cdot E^i \quad (X.1.1)$$

où  $\alpha$  est le tenseur polarisabilité moléculaire défini par :

$$\alpha = \begin{vmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{vmatrix}$$

Le repère Oxyz permet de définir la direction du champ par rapport à la molécule.

On peut définir deux invariants tensoriels indépendants de l'orientation de ce système d'axes :

- La polarisabilité moyenne  $\bar{\alpha}$  de la molécule :

$$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3} \quad (X.1.2)$$

- L'anisotropie de polarisabilité  $\Delta\alpha$  :

$$\Delta\alpha = \left\{ \frac{1}{2} [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2] + 3(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{yz}^2 + \alpha_{zx}^2) \right\}^{1/2} \quad (X.1.3)$$

Si l'on rapporte le système Oxyz aux axes principaux de la molécule,  $\alpha$  devient diagonal, et l'on obtient :

$$\alpha = \begin{vmatrix} \alpha_l & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_t & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_v \end{vmatrix} \quad (\text{X.1.4})$$

Dans ces conditions, les deux invariants deviennent :

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{\alpha} = \frac{\alpha_l + \alpha_t + \alpha_v}{3} \\ \Delta\alpha = \left\{ \frac{1}{2} \left[ (\alpha_l - \alpha_t)^2 + (\alpha_t - \alpha_v)^2 + (\alpha_v - \alpha_l)^2 \right] \right\}^{1/2} \end{array} \right. \quad (\text{X.1.5})$$

#### X.1.1. Modèle utilisé

Nous allons supposer selon le principe d'additivité que le tenseur polarisabilité  $\alpha$  de la molécule est une combinaison simple des tenseurs polarisabilités  $b_i$  des liaisons  $i$  constituant la molécule.

Dans les axes propres de la liaison  $i$ ,  $b_i$  s'écrit :

$$b_i = \begin{vmatrix} b_{li} & 0 & 0 \\ 0 & b_{ti} & 0 \\ 0 & 0 & b_{vi} \end{vmatrix} \quad (\text{X.1.6})$$

On pourra trouver en référence [75] les valeurs des polarisabilités longitudinale  $b_l$  et transverses  $b_t$  et  $b_v$  des principales liaisons que nous rencontrons dans les structures moléculaires nématiques.

Nous pouvons faire à ce propos deux remarques importantes :

- à quelques exceptions près, nous pouvons admettre en première approximation que  $b_t = b_v$ . Cela suppose une symétrie de révolution autour de

l'axe de la liaison.

Ainsi, les relations ( X.1.5 ) deviennent :

$$\begin{cases} \bar{b}_i = \frac{b_{\ell i} + 2b_{t i}}{3} \\ \Delta b_i = b_{\ell i} - b_{t i} \end{cases} \quad ( X.1.7 )$$

la méthode d'additivité que nous allons utiliser suppose que les valeurs des polarisabilités principales, pour une liaison donnée, ne dépendent pas de la structure dans laquelle se place la liaison, ce qui est évidemment inexact dans la plupart des cas. De façon à minimiser cette source d'erreurs, il conviendra de choisir dans la littérature, les valeurs des polarisabilités en fonction de l'environnement dans lequel elles ont été mesurées.

Nous allons maintenant pouvoir calculer ce tenseur polarisabilité moléculaire, en déterminant tout d'abord le tenseur polarisabilité des chaînes alkyl puis celui de la molécule toute entière [76] .

Le principe de la méthode utilisée est donné en annexe III. L'intérêt de cette méthode est que l'on ne tient compte, dans un premier temps que de la géométrie de la molécule. Les polarisabilités de chaque liaison n'interviennent que dans la toute dernière partie du calcul. Ceci simplifie notablement la procédure et permet, en particulier, d'étudier aisément l'influence de différentes configurations moléculaires.

### X.1.2 Tenseur polarisabilité de la chaîne alkyl

---

Nous allons supposer que la chaîne  $C_n H_{2n+1}$  est sous la forme entièrement trans [77] . Elle est schématisée sur la figure X.1.

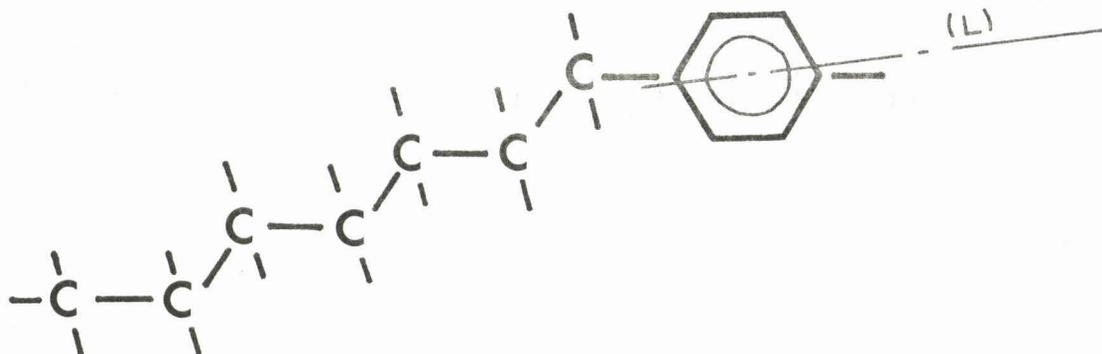


figure X.1

Nous verrons lors des comparaisons avec les résultats expérimentaux l'influence d'autres configurations sur le tenseur polarisabilité de la chaîne.

Nous définissons deux tenseurs selon que le nombre d'atomes de carbone de la chaîne est pair ou impair. Les tenseurs sont rapportés aux axes propres de la liaison carbone-carbone aromatique qui relie la chaîne au noyau phényl. Les composantes sont données en  $\text{Å}^3$ .

- n pair

$$d = \begin{vmatrix} 2n - \frac{1}{3} & -\frac{\sqrt{2} \cdot n}{12} & 0 \\ -\frac{\sqrt{2} \cdot n}{12} & 2n - \frac{n-5}{12} & 0 \\ 0 & 0 & 2n - \frac{5(n-1)}{12} \end{vmatrix} \quad (\text{X.1.8})$$

- n impair

$$d = \begin{vmatrix} 2n & -\frac{\sqrt{2}(n-1)}{12} & 0 \\ -\frac{\sqrt{2}(n-1)}{12} & 2n - \frac{(n-1)}{12} & 0 \\ 0 & 0 & 2n - \frac{5(n-1)}{12} \end{vmatrix} \quad (\text{X.1.9})$$

De ces résultats, nous pouvons déduire les ordres de grandeur des polarisabilités principales de la chaîne, et de l'accroissement de l'anisotropie de polarisabilité lorsque l'on rajoute un atome de carbone.

Adoptons, en première approximation, les valeurs suivantes :

$$\begin{cases} d_l = d_{11} \\ d_t = \frac{d_{22} + d_{33}}{2} \\ \Delta d = d_l - d_t \end{cases} \quad (\text{X.2})$$

Ainsi, nous obtenons les valeurs récapitulées dans le tableau X.1.

| $C_n \rightarrow C_{n+1}$ | $\delta a_l \text{ \AA}^3$ | $\delta a_t \text{ \AA}^3$ | $\delta (\Delta a) \text{ \AA}^3$ |
|---------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------------|
| pair $\rightarrow$ impair | 1.67                       | 1.92                       | - 0.25                            |
| impair $\rightarrow$ pair | 2.33                       | 1.58                       | + 0.75                            |

Tableau X.1

Nous observons, sur ce tableau, que l'accroissement de l'anisotropie  $\Delta a$  dépend du changement de parité de la chaîne. Il change à la fois de signe et d'amplitude selon que l'on passe d'un nombre pair d'atomes de carbone à un nombre impair et inversement.

### X.1.3 Tenseur polarisabilité moléculaire

Nous procédons comme précédemment pour déterminer le tenseur polarisabilité global de la molécule. De façon à opérer plus rapidement et tenir compte au maximum des conditions d'environnement, nous utilisons, quand leurs valeurs sont connues [75,47], les tenseurs polarisabilité des groupements d'atomes. C'est le cas en particulier pour les noyaux aromatiques que nous retrouvons dans la plupart des composés nématogènes thermotropes.

Une difficulté apparaît lorsque l'on doit choisir le référentiel dans lequel est rapporté le tenseur calculé. C'est le problème de la définition de l'axe moléculaire longitudinal (L). Si l'on suppose que la configuration la plus probable de la molécule est la forme la plus allongée all-trans, nous pouvons choisir la droite qui joint les centres géométriques des deux noyaux aromatiques.

Pour les composés usuels, cette direction forme un angle d'environ  $11^\circ$  avec les para-axes des noyaux (figure X.1). Cette valeur s'obtient à l'aide d'un modèle développé de la molécule utilisant les valeurs tabulées des angles et distances inter-atomiques [78]. Dans le cas particulier des biphenyls, ces deux axes sont colinéaires.

Les calculs sont effectués en faisant l'approximation d'une configuration moléculaire plane. Cette hypothèse simplificatrice, qui est loin d'être évidente pour toutes les substances étudiées [46,47], n'entraîne pas en réalité d'erreurs importantes sur les polarisabilités principales puisque nous avons admis une symétrie moléculaire cylindrique autour de l'axe longitudinal. Ceci nous conduit à utiliser les relations approchées (X.2).

## X.2 Détermination du tenseur polarisabilité à partir des indices

---

Différents modèles permettent de calculer la valeur expérimentale du tenseur polarisabilité à partir des indices<sup>\*</sup>. Toutefois, le problème de la détermination du champ interne qui conduit à des tenseurs différents selon le modèle, rend difficile la comparaison avec le calcul théorique vu précédemment.

Le modèle le plus simple est celui de Vuks qui suppose l'existence d'un champ interne isotrope [79]. Dans le cas des nématiques, il se ramène au champ de Lorentz donné par la relation :

$$E^i = \frac{\bar{E} + 2}{3} \cdot E \quad (\text{X.2.1})$$

où E est le champ appliqué et  $\bar{E} = \frac{E_{\parallel} + 2E_{\perp}}{3}$

Ainsi la polarisation induite dans le milieu s'écrit ( c.f. chapitre II ) :

$$P_{\lambda} = \frac{\epsilon_{\lambda} - 1}{4\pi} \cdot E_{\lambda} = N \cdot \langle \alpha \cdot E^i \rangle_{\lambda} \quad (\text{X.2.2})$$

$\lambda = \parallel, \perp$

N est le nombre de molécule et  $\alpha$  le tenseur polarisabilité dont nous cherchons les composantes principales  $\alpha_{\parallel}$  et  $\alpha_{\perp}$ .

Nous pouvons réécrire les équations ( X.2.1 ) et ( X.2.2 ) en faisant apparaître le paramètre d'ordre S sous la forme :

$$\alpha_{\lambda} = \frac{3}{4\pi N} \cdot \frac{\epsilon_{\lambda} - 1}{\bar{\epsilon} + 2} \quad (\text{X.2.3})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_{\parallel} = \bar{\alpha} + \frac{2\Delta\alpha}{3S} \\ \alpha_{\perp} = \bar{\alpha} - \frac{\Delta\alpha}{3S} \end{array} \right. \quad \lambda = \parallel, \perp \quad (\text{X.2.4})$$

\* Nous rappelons qu'en première approximation, l'indice peut-être relié à la permittivité aux fréquences infinies par la relation :  $\epsilon^{\infty} = \epsilon = n^2$

avec

$$\begin{cases} \Delta_{\lambda} \alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} \\ \bar{\alpha} = \frac{\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}}{3} \end{cases}$$

L'équation ( X.2.3 ) est l'équation de Vuks. Elle est équivalente à l'équation ( II.5.6 ) de Maier et Meier pour le cas des corps non polaires (  $\mu = 0$  ) .

Une autre formulation possible est celle de Neugebauer qui a généralisé le calcul du champ interne dans le cas d'un cristal. Les molécules sont représentées par des points de polarisabilités anisotropes, placés sur un réseau cubique, les axes principaux étant parallèles. Les polarisabilités principales  $\alpha_{\lambda}$  s'obtiennent à l'aide des relations [80] :

$$\begin{cases} \frac{1}{\alpha_{\parallel}} + \frac{2}{\alpha_{\perp}} = \frac{4\pi N}{3} \left\{ \frac{\epsilon_{\parallel} + 2}{\epsilon_{\parallel} - 1} + \frac{2(\epsilon_{\perp} + 2)}{\epsilon_{\perp} - 1} \right\} \\ \frac{\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}}{3} = \frac{3}{4\pi N} \frac{\bar{\epsilon} - 1}{\bar{\epsilon} + 2} \end{cases} \quad ( X.2.5 )$$

Les valeurs  $\alpha_{\parallel}$  et  $\alpha_{\perp}$  sont alors déduites en utilisant les équations ( X.2.4 )

Enfin le dernier modèle possible est celui de Bordewijk, de Jeu que nous avons développé au chapitre II. Dans ce modèle, nous avons vu que le champ interne  $E^i$  est donné par l'expression semi-empirique :

$$E^i = K \cdot E \quad ( X.2.6 )$$

avec

$$K_{\lambda} = \frac{1}{1 - 4\pi N \alpha_{\lambda} \Omega_{\lambda}} \quad \lambda = \parallel, \perp$$

$\Omega_{\lambda}$  est un facteur géométrique qui dépend des dimensions moléculaires. Ses valeurs sont données par les relations ( II.3.5 )

Ainsi à l'aide des relations ( X.2.2 ), ( X.2.4 ) et ( X.2.6 ) nous obtenons :

$$\left\{ \alpha_{\ell} = \frac{1}{4\pi N} \left\{ \Omega_{\ell} + \frac{1}{\epsilon_{\perp} - 1 + \frac{1}{3}(\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp})\left(1 + \frac{2}{S}\right)} \right\}^{-1} \right.$$

$$\left. \alpha_t = \frac{1}{4\pi N} \left\{ \Omega_t + \frac{1}{\epsilon_{\perp} - 1 + \frac{1}{3}(\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp})\left(1 - \frac{1}{S}\right)} \right\}^{-1} \right.$$

( X.2.7 )

A titre d'exemple, nous avons calculé, à l'aide des trois modèles ( notés respectivement 1,2 et 3 ), les valeurs de  $\alpha_1$  et  $\alpha_t$  pour trois substances : le CB 7, l'HEPTAB et le PHT. Nous avons utilisé pour le calcul les indices de ces composés relevés dans la littérature [12,81e,86] . Les indices  $y$  sont donnés pour plusieurs longueurs d'onde. Nous les avons extrapolés à fréquence nulle en utilisant la formule de dispersion de Cauchy [28] .

| Substance | modèle | $\alpha_1 \text{ \AA}^3$ | $\alpha_t \text{ \AA}^3$ | $\Delta\alpha \text{ \AA}^3$ |
|-----------|--------|--------------------------|--------------------------|------------------------------|
| CB 7      | 1      | 46,53                    | 28,31                    | 18,22                        |
|           | 2      | 44,38                    | 29,38                    | 15,00                        |
|           | 3      | 59,22                    | 27,13                    | 32,09                        |
|           | théo   | 42,60                    | 30,35                    | 12,25                        |
| HEPTAB    | 1      | 63,83                    | 48,08                    | 15,75                        |
|           | 2      | 61,90                    | 49,04                    | 12,86                        |
|           | 3      | 87,24                    | 43,98                    | 43,26                        |
|           | théo   | 55                       | 44,5                     | 10,5                         |
| PHT       | 1      | 56,90                    | 30,21                    | 26,69                        |
|           | 2      | 53,57                    | 31,86                    | 21,71                        |
|           | 3      | 76,52                    | 29,24                    | 47,28                        |
|           | théo   | 47,7                     | 37,1                     | 10,6                         |

Tableau X.2

Nous constatons que les résultats diffèrent sensiblement, surtout sur la composante  $\alpha_1$  qui est toujours plus grande que la valeur théorique. Il en résulte une forte dispersion des résultats sur l'anisotropie  $\Delta\alpha$ . Cette différence est particulièrement marquée dans le cas du modèle 3. La comparaison de ces différents modèles a fait l'objet de nombreuses publications [43,76,81,82,83,84,85,99]. Nous pensons que cette comparaison est très délicate dans la mesure où le problème du champ interne n'est toujours pas résolu. Il est donc difficile de trouver des arguments décisifs tant sur le plan théorique qu'expérimental. Nous ferons seulement les remarques suivantes :

- le modèle théorique conduit certainement à des valeurs de  $\alpha_1$  trop faibles. Cet effet est lié à la présence d'électrons délocalisés au niveau des noyaux aromatiques qui augmentent les polarisabilités longitudinales des liaisons les plus proches du noyau. Nous pouvons évaluer cet accroissement en utilisant des valeurs de polarisabilités obtenues dans un environnement similaire, et répertoriées dans la littérature [75].

- Les modèles de Vuks et Neugebauer donnent des résultats en bon accord avec le modèle théorique. Ils sont toutefois discutables sur le plan de la formulation, et conduisent dans certains cas à des résultats en contradiction avec l'expérience [99].

- Le modèle de Bordewijk- de Jeu conduit à des valeurs de  $\alpha_1$ , et donc  $\Delta\alpha$ , sensiblement différentes du modèle théorique. Les remarques précédentes concernant celui-ci ne suffisent pas à expliquer les écarts observés. Ces différences peuvent avoir pour origine une évaluation incorrecte de l'anisotropie géométrique moléculaire, ce qui entraîne des valeurs erronées des facteurs  $\Omega_1$  et  $\Omega_t$  dans les équations ( X.2.7 ).

Un autre aspect intéressant de ce calcul du tenseur polarisabilité résulte de la relation entre l'anisotropie moléculaire ( $\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_t$ ) et la température de transition nématique-isotrope  $T_{NI}$ . Nous avons vu au chapitre I, que la théorie de Maier et Saupe conduit à une équation de la forme :

$$\Delta\alpha = \lambda V \sqrt{T_{NI}}$$

où  $\lambda$  est une constante et  $V$  le volume molaire.

Cette relation permet d'expliquer qualitativement l'effet d'alternance pair-impair de  $T_{NI}$  dans le cas d'une série nématique homologue lorsque l'on allonge d'un atome de carbone une chaîne alkyl ou alkoxy.

Cet effet pair-impair, que l'on retrouve dans les alcanes [87] fait l'objet de nombreuses études [88,89,90,91,92,93] qui montrent la valeur qualitative de l'équation (X.2.8)

A l'aide du tableau X.1, nous voyons que le passage d'un nombre pair à un nombre impair d'atomes de carbone et réciproquement, conduit à des variations opposées de  $\Delta\alpha$ , et ainsi, selon l'équation (X.2.8) explique cet effet d'alternance de  $T_{NI}$ .

Ainsi, nous avons étudié les variations de l'anisotropie  $\Delta\alpha$  en fonction du nombre  $n$  d'atomes de carbone de la chaîne alkyl pour la série homologue des alkyl cyanobiphenyls  $CB_n$ ,  $n$  variant de 5 à 8. Pour le calcul théorique, deux configurations de la chaîne sont envisagées : la configuration tout-trans évoquée plus haut, et la configuration trans-cis (figure X.2) dont certains auteurs ont envisagé l'existence [91,92].

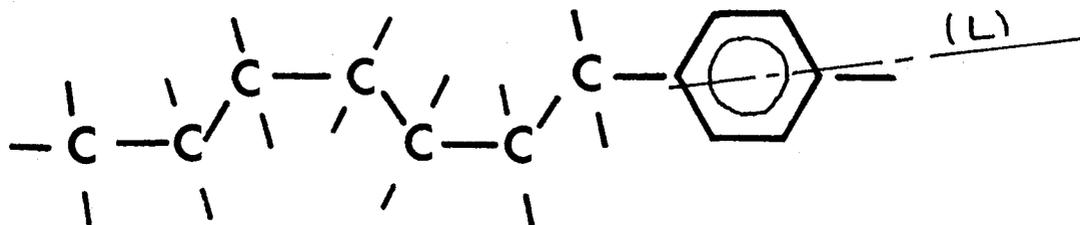


figure X.2

Sur la figure X.3 sont donc représentées les quatre variations de  $\Delta\alpha$  obtenues expérimentalement respectivement par les modèles de Vuks (exp.1), Neugebauer (exp.2), Bordewijk-de Jeu (exp.3) et Maier-Saupe (exp.4) et les deux variations théoriques relatives aux deux configurations de la chaîne alkyl.

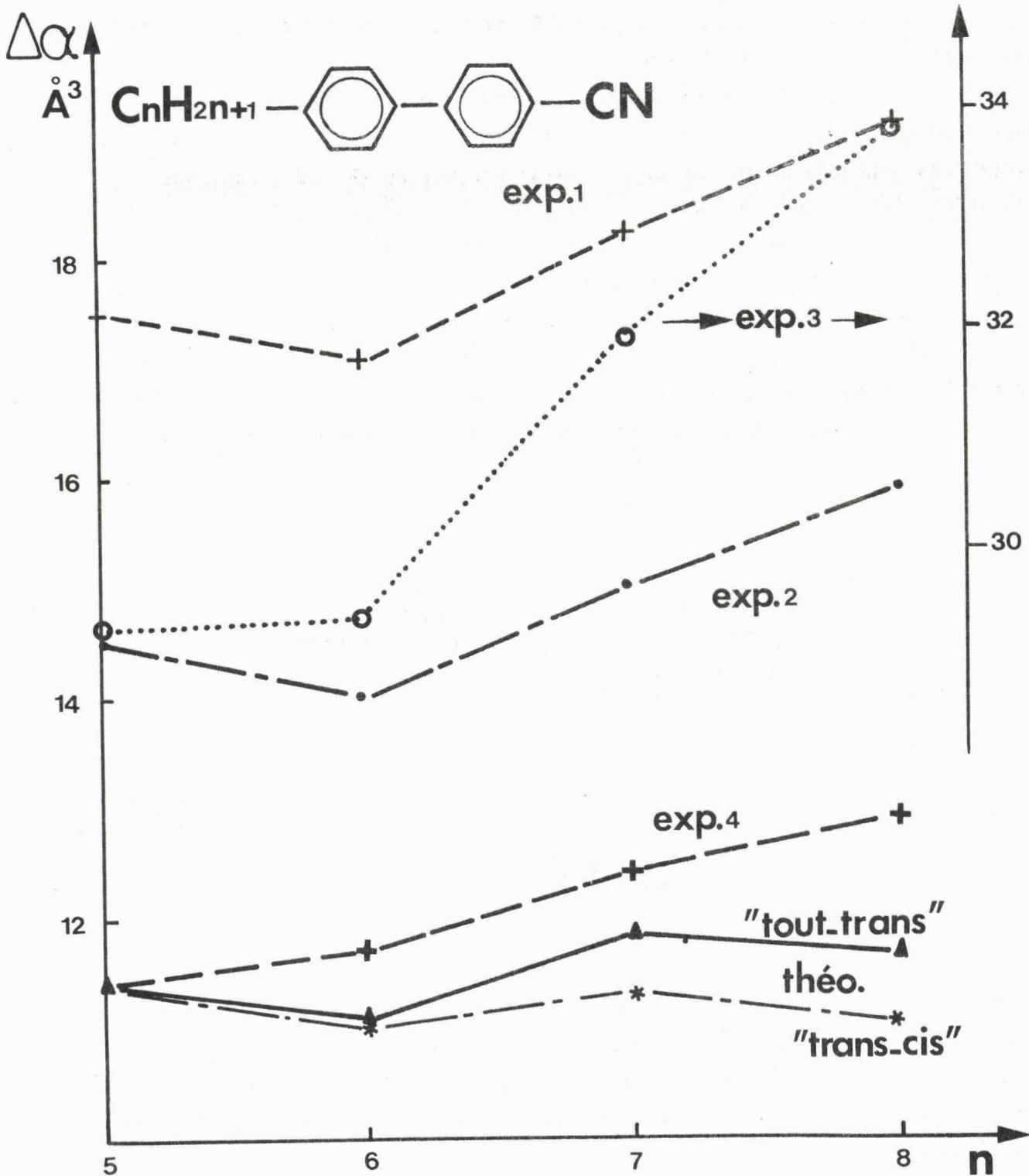


figure X.3



Nous constatons que l'effet pair-impair est bien rendu par le modèle théorique. Toutefois, les différences d'amplitude de ces variations, de même que le fait que le modèle ne rende pas compte des variations globalement croissantes ou décroissantes de  $T_{NI}$  selon la substance [88], ( passage de  $n$  à  $n+2$  ) laissent à penser que les forces de dispersion ne sont certainement pas seules en cause. En fait, le modèle de simulation développé au laboratoire [8], montre clairement l'influence non négligeable des effets stériques répulsifs sur l'existence de la phase nématique. L'effet pair-impair peut-être décrit aussi par ces mécanismes à plus courtes distances [29].

Enfin, nous constatons que les deux configurations extrêmes de la chaîne alkyl n'entraînent pas de différences très importantes sur les variations de  $\Delta\alpha$ . L'existence de ces différentes configurations a été étudiée à la fois théoriquement [29] et expérimentalement [93,94,95] par l'utilisation d'autres techniques.

## CHAPITRE XI : MOMENT DIPOLAIRE

### XI.1. Détermination du moment dipolaire à partir de la structure moléculaire

---

Dans ce chapitre, nous n'envisageons que l'influence des moments dipolaires permanents des liaisons constituant la molécule.

Selon le principe d'additivité que nous avons déjà évoqué, la valeur instantanée du moment dipolaire résultant est donnée par la relation :

$$\vec{\mu} = \sum_j \vec{\mu}_j \quad (\text{XI.1})$$

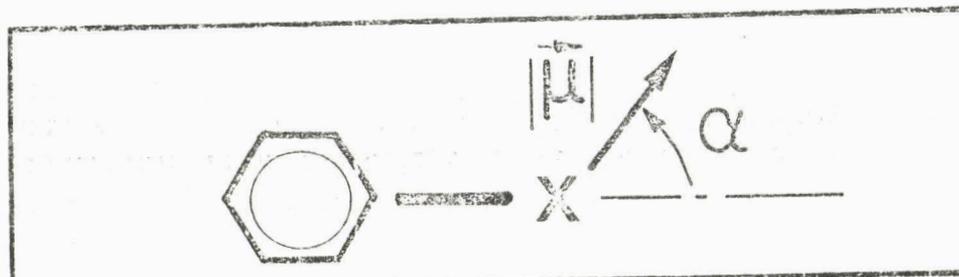
ou  $\vec{\mu}_j$  est le vecteur moment dipolaire de la liaison  $j$ .

Plutôt que de raisonner sur les liaisons, il est plus commode de le faire sur les groupements élémentaires qui composent la molécule. On écrit alors :

$$\vec{\mu} = \sum_{i=1}^n \vec{\mu}_i \quad (\text{XI.2})$$

ou  $\vec{\mu}_i$  est le moment dipolaire du groupement  $i$ , et  $n$  le nombre total de groupements polaires.

Les moments dipolaires des groupements élémentaires rencontrés dans les substances mésomorphes sont en général connus. Les valeurs de leur module  $\mu$  et de leur inclinaison  $\alpha$  par rapport à l'axe de l'une des liaisons du groupement peuvent être trouvées dans la littérature [47,96]. Nous en avons rassemblé quelques unes dans le tableau XI.1. Ces valeurs sont choisies en tenant compte de l'environnement dans lequel elles ont été mesurées. Il s'agit ici des systèmes aromatiques. Il faut noter également que comme pour les polarisabilités, la proximité de différents groupements polaires peut entraîner des variations à la fois des angles de valence et de la répartition électronique dans chacune des liaisons. Il en résulte des modifications de  $\mu$  et  $\alpha$ . Cet effet est observé par exemple avec certains composés benzéniques di-substitués [47]. Il convient d'en tenir compte, lorsque cela est possible, pour la détermination du moment dipolaire résultant.



| GROUPEMENT<br>X   | $\vec{\mu}$<br>Debye | $\alpha$<br>degré |
|---|----------------------|-------------------|
| CH <sub>3</sub>   | 0,37                 | 180               |
| CF <sub>3</sub>   | 2,54                 | 0                 |
| CCl <sub>3</sub>  | 2,04                 | 0                 |
| CN  | 4,05                 | 0                 |
| F   | 1,47                 | 0                 |
| OCH <sub>3</sub>  | 1,28                 | 108               |
| NO <sub>2</sub>   | 4,01                 | 0                 |
| CHO   | 2,96                 | 34                |
| OCOCH <sub>3</sub>  | 1,69                 | 114               |
| CHN-               | 1,57                 | 75                |
| COO-               | 1,90                 | 62                |
| $\frac{N=N}{O}$ -  | 1,70                 | 60                |

Tableau XI.1

BUS  
LILLE

Cette détermination s'effectue donc à l'aide de l'équation ( XI.1 ) Elle serait facile à effectuer si l'on pouvait considérer la molécule dans une configuration rigide et bien définie. Or nous avons vu dans la partie expérimentale que cette hypothèse était loin d'être vérifiée. Nous devons donc examiner ce problème en fonction de la position des groupements polaires au sein de la structure.

Considérons la configuration moléculaire la plus générale des substances mésomorphes de type calamitique telle que nous la connaissons ( figure XI.1 )

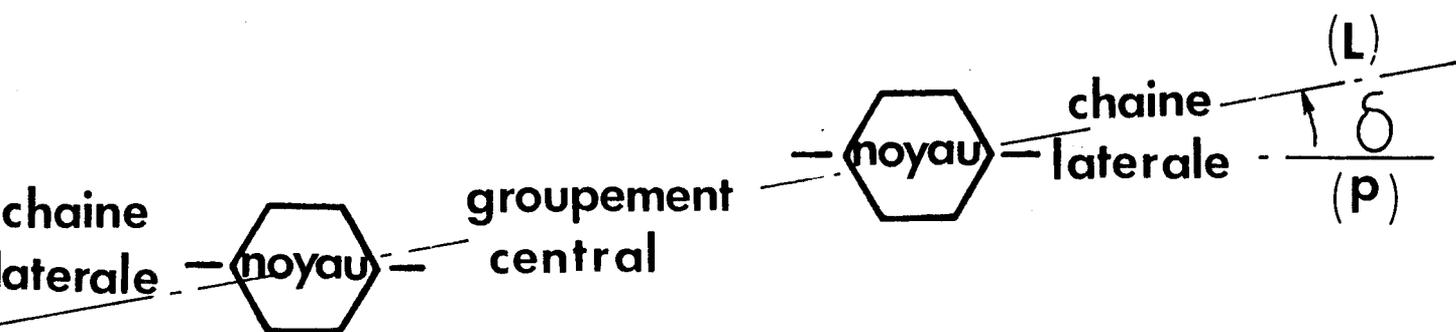


figure XI.1

Comme nous l'a montré l'analyse des résultats expérimentaux, nous distinguons dans la structure moléculaire deux parties distinctes :

- la première constituée du groupement central associé aux deux noyaux aromatiques.

L'ensemble présente une configuration généralement plane que l'on peut considérer comme rigide.

- la seconde constituée des deux chaînes latérales para-substituées aux deux noyaux aromatiques. Nous avons vu que ces chaînes tournent pratiquement en libre rotation autour des para-axes.

Dans le cas des substances étudiées, ces axes sont colinéaires avec la direction notée ( p ) sur la figure XI.1 , direction qui est généralement inclinée (  $\delta \sim 11^\circ$  ) par rapport à l'axe longitudinal ( L ) joignant les centres des deux noyaux.

Si chacun des groupements est polaire, nous sommes ramenés à la configuration schématisée sur la figure XI.2.

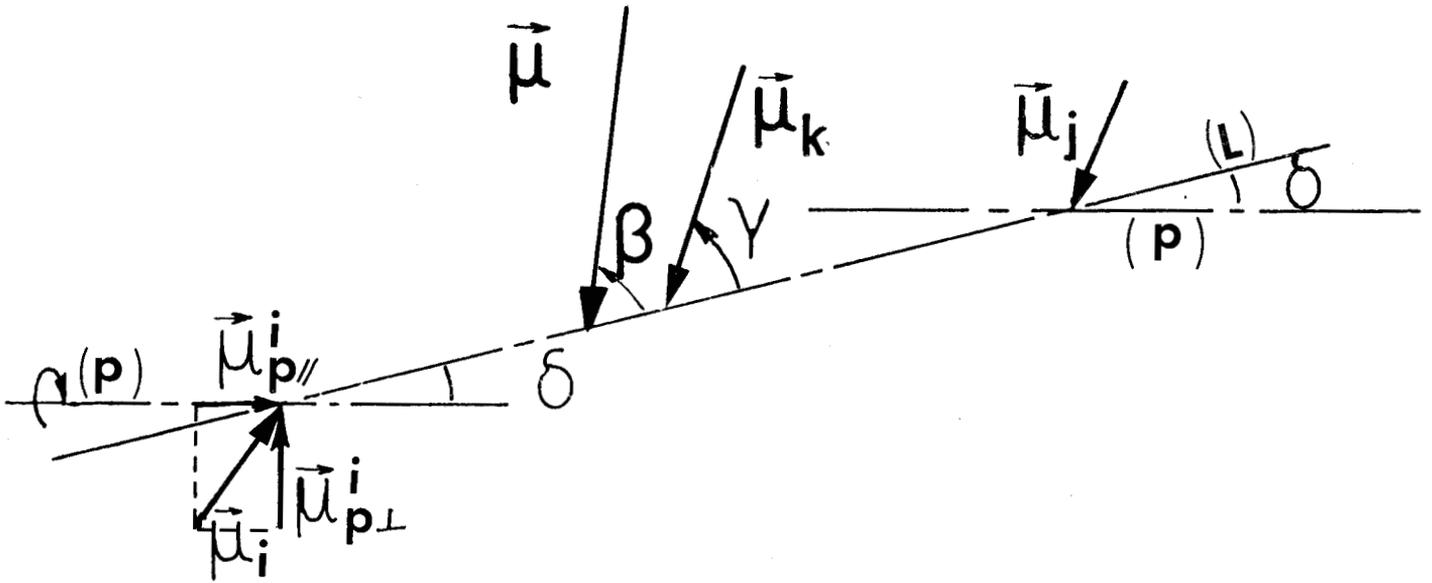


figure XI.2

De façon à simplifier les calculs, il est souvent plus simple de décomposer les moments  $\vec{\mu}_i$  et  $\vec{\mu}_j$  selon l'axe (p) et un axe perpendiculaire. Ainsi le moment résultant aux deux chaînes mobiles peut être considéré comme la résultante d'un vecteur  $\vec{\mu}_{p\parallel}$ , dirigé selon (p), lié rigidement à la structure et d'un vecteur  $\vec{\mu}_{p\perp}$  tournant librement dans un plan perpendiculaire à (p). Les modules de ces vecteurs sont donnés par les relations (c.f.annexe IV):

$$\begin{cases} (\mu_{p\parallel})^2 = (\mu_{p\parallel}^i + \mu_{p\parallel}^j)^2 \\ (\mu_{p\perp})^2 = (\mu_{p\perp}^i)^2 + (\mu_{p\perp}^j)^2 \end{cases}$$

( XI.3 )

Si de plus les chaînes latérales sont des chaînes alkyl ou alkoxy, ces expressions se simplifient encore puisque, en utilisant le tableau XI.1, nous voyons que si l'on suppose une structure tétraédrique des chaînes, nous obtenons suivant les différentes configurations possibles :

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \text{- toutes configurations} \longrightarrow \mu_{p//} \approx 0 \\
 \text{- (alkyl- alkyl} \quad \longrightarrow \mu_{p\perp} = 0 \\
 \quad \text{alkyl- alkoxy} \quad \longrightarrow \mu_{p\perp} = (\mu_{\perp})_{\text{CH}_3\text{O}} \\
 \quad \text{alkoxy- alkoxy} \quad \longrightarrow \mu_{p\perp} = \sqrt{2} (\mu_{\perp})_{\text{CH}_3\text{O}}
 \end{array} \right.$$

A titre d'exemples, considérons les structures moléculaires de l'HEPTAB et du H.H.B. qui sont du même type que celle schématisée sur la figure XI.1.

- Dans le premier cas, les deux chaînes sont du type alkyl. Ainsi, le moment dipolaire résultant de la molécule est égal à celui du groupement central azoxy dont les caractéristiques sont bien connues ( tableau XI.1 ), soit :

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \mu = 1,7 \text{ D} \\
 \beta = 70^\circ
 \end{array} \right.$$

- Dans le second cas, les deux chaînes latérales sont du type alkoxy. Le moment résultant de ces deux chaînes en rotation libre autour du para-axe (p) a pour composantes selon  $p_{//}$  et  $p_{\perp}$  :

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \mu_{p//} = 0 \\
 \mu_{p\perp} = \mu_{\perp} \sqrt{2}
 \end{array} \right.$$

où  $\mu_{\perp}$  est la composante du groupement methoxy selon un axe perpendiculaire à l'axe (p).

Nous pouvons donc calculer les composantes du moment dipolaire résultant de la molécule toute entière selon l'axe longitudinal (L) et un axe transverse, en supposant une faible valeur de l'angle  $\delta$  ( $\delta \sim 11^\circ$ ), à l'aide des relations suivantes :

$$\begin{cases} \mu^2 \cos^2 \beta = \mu_K^2 \cos^2 \gamma + 2 \mu_{\perp}^2 \cdot \frac{\sin^2 \delta}{2} \\ \mu^2 \sin^2 \beta = \mu_K^2 \sin^2 \gamma + 2 \mu_{\perp}^2 \cdot \left(1 - \frac{\sin^2 \delta}{2}\right) \end{cases}$$

( XI.4 )

A partir de ces relations, nous pouvons calculer aisément les valeurs de  $\mu$  et  $\beta$ .

Nous obtenons :

$$\begin{cases} \mu \sim 2,56 \text{ D} \\ \beta \sim 76,5^\circ \end{cases}$$

Nous avons donc montré qu'il est relativement aisé de calculer le moment dipolaire résultant moyennant certaines approximations sur les degrés de liberté des dipôles en fonction de leur position dans la structure moléculaire. Revenons maintenant sur la détermination expérimentale de  $\mu$  et  $\beta$ .

## XI.2. Détermination expérimentale du moment dipolaire.

---

### XI.2.1 Phase isotrope.

---

En phase isotrope, nous utilisons l'équation de Kirkwood-Fröhlich établie dans la première partie du mémoire (équation II.5.1), et que nous rappelons :

$$\frac{(\epsilon - \epsilon_{\infty})(2\epsilon + \epsilon_{\infty})}{\epsilon (\epsilon_{\infty} + 2)^2} = \frac{4\pi N}{9KT} \cdot \frac{g \cdot \mu^2}{\Delta} \quad (\text{ XI.5 } )$$

A partir des moments dipolaires théoriques calculés comme précédemment, nous pouvons déterminer les facteurs de corrélation  $g$  pour chacune des substances étudiées. Ces valeurs sont récapitulées dans le tableau XI.2.

| SUBSTANCE | $\mu_{\text{théo. D}}$ | $g$  |
|-----------|------------------------|------|
| MPABB     | 2,09                   | 0,81 |
| PHT       | 1,22                   | 0,81 |
| CB4       | 4,42                   | 0,63 |
| CB7       | 4,42                   | 0,59 |
| PCH7      | 4,42                   | 0,58 |
| CCH7      | 4,42                   | 0,46 |
| HEPTAB    | 1,70                   | 0,91 |
| HHB       | 2,56                   | 0,98 |
| CBA       | 1,92                   | 1,08 |
| BCA       | 2,50                   | 1,12 |

tableau XI.2

Nous constatons que nous pouvons considérer dans la plupart des cas que  $g$  est voisin de 1, si l'on considère les diverses approximations introduites tant sur le calcul théorique que sur la détermination expérimentale.

Dans le cas des composés cyano, le facteur  $g$  est voisin de 0,5. Ceci indique la nature antiferroélectrique des interactions courtes distances dans le cas de ces composés. Ce facteur de corrélation a tendance à diminuer lorsque l'on allonge la chaîne alkyl, et lorsque l'on substitue un cycle hexane à un cycle aromatique.

Le facteur  $g$  obtenu pour l'HEPTAB est en bon accord avec la valeur obtenue sur le même produit et relevée dans la littérature [28]. Ce n'est pas le cas pour le CB7 pour lequel les auteurs donnent une valeur de  $g$  égale à 0,98 ce qui semble très surprenant. En fait, même en phase diluée nous avons mis en évidence des facteurs  $g$  plus petits que [26,73b].

### XI.2.2 Phase nématique

-----

En phase nématique, nous pouvons calculer les composantes du moment dipolaire de deux façons différentes :

- la première consiste à utiliser les spectres diélectriques de chaque substance dans une direction ou dans les deux directions de mesure. La méthode de calcul est celle indiquée au chapitre IX.

- la deuxième, que nous allons développer ici, consiste à utiliser l'équation générale ( II.4.9 ) établie au chapitre II. Nous rappelons ici son expression :

$$\frac{(\epsilon_\lambda - \epsilon_\lambda^\infty) [\epsilon_\lambda + (\epsilon_\lambda^\infty - \epsilon_\lambda) \Omega_\lambda]}{\epsilon_\lambda} = \frac{4\pi N}{RT} g_\lambda \langle \mu_d^2 \rangle_\lambda \quad (\text{XI.6})$$

avec

$$\begin{cases} \langle \mu_d^2 \rangle_{\parallel} = \frac{\mu_{de}^2}{3} (1+2S) + \frac{\mu_{dt}^2}{3} (1-S) \\ \langle \mu_d^2 \rangle_{\perp} = \frac{\mu_{de}^2}{3} (1-S) + \frac{\mu_{dt}^2}{3} (1+\frac{S}{2}) \end{cases} \quad (\text{XI.7})$$

et

$$\begin{cases} \mu_d = \mu_i \cdot K_i \\ K_i = (1 - 4\pi N \alpha_i \Omega_i)^{-1} \end{cases} \quad (\text{XI.8})$$

Le calcul des  $\mu_i$  nécessite donc la connaissance des composantes  $K_i$  du tenseur champ local. Elles sont évaluées en déterminant les valeurs  $\alpha_i$  et  $\Omega_i$  à l'aide respectivement des équations ( X.2.7 ) avec  $\epsilon_\lambda = \epsilon_\lambda^\infty$ , et ( II.3.5 ) avec des ordres de grandeur des dimensions géométriques de la cavité ellipsoïdale :  $2l$ ,  $2t$ . Nous obtenons  $l$  et  $t$  par une représentation graphique de la molécule en nous servant des valeurs connues des distances inter-atomiques [ 78 ] . Dans le cas des substances étudiées,  $K_l$  varie de 1,1 pour l'HEPTAB à 1,2 pour le MPABB, et  $K_t$  de 1,6 pour le PHT à 1,78 pour le MPABB.

Ainsi avec les valeurs expérimentales  $\epsilon_\lambda$ , d'où l'on déduit  $\Omega_\lambda^E$  avec les relations ( II.1.7 ), les paramètres d'ordre  $S$  donnés par la courbe universelle de la figure ( I.3 ), les équations ( XI.1.6 ), ( XI.1.7 ) et ( XI.1.8 ) nous permettent de calculer  $\mu_l$  et  $\mu_t$ . Nous donnons dans le tableau ( XI.3 ) les résultats obtenus avec les composés MPABB, PHT, HEPTAB et HHB en prenant  $g_\lambda = 1$ . Nous les comparons aux valeurs théoriques calculées comme indiqué au paragraphe précédent.

| Substance | $\mu_{théo_D}$ | $\mu_{exp_D}$ | $\beta_{théo}$<br>deg | $\beta_{exp}$<br>deg |
|-----------|----------------|---------------|-----------------------|----------------------|
| MPABB     | 2,09           | 1,92          | 73                    | 51                   |
| PHT       | 1,22           | 1,1           | 90                    | 68                   |
| HEPTAB    | 1,70           | 1,75          | 70                    | 40                   |
| HHB       | 2,56           | 2,7           | 76,5                  | 52                   |

Tableau XI.3

Dans le cas de ces substances, nous retrouvons les résultats obtenus au chapitre IX. Les valeurs des modules des moments dipolaires sont satisfaisantes, mais non les valeurs de  $\beta$  qui expérimentalement sont toujours plus faibles d'un angle compris entre 20 et 30°. Cet effet a déjà été observé sur d'autres composés notamment sur des azoxybenzènes [43]. Certaines hypothèses peuvent être avancées :

- mauvaise définition de l'axe moléculaire
- modification des angles de valence des liaisons entraînant une diminution de  $\beta$ , en particulier lorsqu'il existe un atome d'oxygène délocalisé dans le groupement central ( azoxy, benzoate... )

Comme les modules des moments calculés sont très proches des valeurs théoriques, nous pensons que cette dernière hypothèse est la plus vraisemblable. Il convient de tenir compte de cet effet dans l'évaluation de l'anisotropie.

Concernant la méthode de calcul décrite précédemment nous pouvons remarquer qu'elle ne nécessite pas la connaissance du spectre diélectrique. Seules les valeurs statiques  $\epsilon_\lambda$  et les valeurs aux fréquences infinies  $\epsilon_\lambda^\infty$  sont nécessaires. Dans ce dernier cas, la relation  $\epsilon_\lambda^\infty = n_\lambda^2$ , où  $n_\lambda$  est l'indice dans la direction  $\lambda$ , est le plus souvent utilisée. La valeur du paramètre d'ordre S est déterminée par la courbe universelle de Maier, Saupe ( figure III.1 ) Cette méthode comme nous l'avons vu donne des résultats satisfaisants ( tableau XI.3 ). D'autres auteurs [49], ont montré avec des substances différentes, et sous une forme un peu simplifiée, qu'elle donnait également de bons résultats. En fait, elle peut conduire à des erreurs importantes. Ceci apparaît clairement si l'on considère les composés cyano ( CB7, PCH7, CCH7 ) pour lesquels l'application de la relation II.1.6, amène une valeur de  $\mu_t$ , importante (  $\mu_t > 1 D$  ) même si l'on considère des facteurs de corrélation différents de 1. Ceci est dû à l'hypothèse que l'absorption observée est liée uniquement à  $\mu_l$  et  $\mu_t$  sous la forme indiquée. Or cela est certainement inexact pour ces composés [65].

Nous pensons donc qu'il est préférable d'utiliser la méthode dynamique, qui en ce qui concerne les équations de base revient sensiblement au même, mais qui, en séparant chaque mécanisme permet de vérifier la validité du calcul.

CHAPITRE XII : EVALUATION DE L'ANISOTROPIE DIELECTRIQUE

XII.1 Anisotropie statique  
-----

XII.1.1 Choix du modèle  
-----

Ce qui nous intéresse ici, c'est une évaluation rapide et simple de l'anisotropie quasi-statique. Nous avons vu lors de l'étude théorique que le modèle le plus facilement exploitable de ce point de vue était celui de Maier et Meier. Les permittivités quasi-statiques dans les deux directions principales peuvent se mettre sous la forme :

$$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon_{\parallel}^{\circ} - 1 = \frac{4\pi N}{3} \cdot hF \cdot \left\{ (\alpha_e + F \frac{\mu_e^2}{kT})(1+2S) + 2(\alpha_t + \frac{F\mu_t^2}{2kT})(1-S) \right\} \\ \epsilon_{\perp}^{\circ} - 1 = \frac{4\pi N}{3} \cdot hF \cdot \left\{ (\alpha_e + F \frac{\mu_e^2}{kT})(1-S) + 2(\alpha_t + \frac{F\mu_t^2}{2kT})(1+\frac{S}{2}) \right\} \end{array} \right. \quad (\text{XII.1.})$$

d'où l'on déduit :

$$\Delta \epsilon^{\circ} = 4\pi N \cdot hF \left\{ (\alpha_e - \alpha_t) + \frac{F}{kT} \cdot \left( \mu_e^2 - \frac{\mu_t^2}{2} \right) \right\} \cdot S$$

( XII.2 )

Dans ces expressions, h et F sont respectivement les facteurs de cavité et de réaction de la théorie d'Onsager [11] qui sont donnés par les relations :

$$h = \frac{3\bar{\epsilon}_0}{2\bar{\epsilon}_0 + 1} \quad ; \quad F = \frac{(2\bar{\epsilon}_0 + 1)(\bar{\epsilon}_\infty + 2)}{3(2\bar{\epsilon}_0 + \bar{\epsilon}_\infty)}$$

avec

$$\begin{cases} \bar{\epsilon}_0 = \frac{\epsilon_{\parallel}^0 + 2\epsilon_{\perp}^0}{3} \sim \epsilon_{is}^0 \\ \bar{\epsilon}_\infty = \frac{\epsilon_{\parallel}^\infty + 2\epsilon_{\perp}^\infty}{3} \sim \epsilon_{is}^\infty \end{cases} \quad (\text{XII.3})$$

En fait, ces facteurs sont sensiblement constants. Leurs valeurs moyennes pour les substances étudiées sont respectivement :  
 $h \sim 1,37$  et  $F \sim 1,34$ , les écarts restant inférieurs à 5%. Nous prenons donc en première approximation :

$$\begin{cases} hF \sim 1,83 \\ F \sim 1,34 \end{cases}$$

L'équation ( XII.2 ) montre que nous devrions obtenir un changement de signe de l'anisotropie lorsque la relation suivante est vérifiée, où l'on fait apparaître le module du moment dipolaire  $\mu$  et son inclinaison  $\beta$  par rapport à l'axe longitudinal :

$$F \frac{\mu^2}{2kT} \cdot (1 - 3\cos^2\beta) = (\alpha_p - \alpha_t) \quad (\text{XII.4})$$

Si l'on tient compte des ordres de grandeur pour  $\alpha_1$  et  $\alpha_t$ , et si l'on exprime  $\mu$  en Debye, cette relation, à température ambiante, devient :

$$\mu^2(1 - 3\cos^2\beta) \sim 2,5 \quad (\text{XII.5})$$

En phase isotrope,  $S=0$  et l'anisotropie devient nulle. Les relations ( XII.1 ) se réduisent à l'équation bien connue d'Onsager :

$$\epsilon_{is}^0 - 1 = 4\pi N h F \left\{ \alpha_{is} + F \frac{\mu^2}{3kT} \right\} \quad (\text{XII.6})$$

avec

$$\alpha_{is} = \bar{\alpha} = \frac{\alpha_p + 2\alpha_t}{3}$$

### XII.1.2 Exemples de calcul

Pour illustrer la méthode d'évaluation de l'anisotropie statique, nous avons choisi des substances non étudiées au laboratoire, dont les valeurs des constantes diélectriques statiques sont connues [ 43 ]. Le choix de ces exemples a été effectué de manière à envisager différentes situations :

- molécule non polaire
- molécule polaire; anisotropie faible, positive ou négative
- molécule polaire; forte anisotropie positive ou négative.

Dans le calcul, nous utilisons :

- les valeurs des  $\alpha_1$  et  $\alpha_t$  calculées comme indiqué au chapitre X, augmentées de 10%, ce qui correspond approximativement à la valeur de la polarisation atomique [ 11 ].

- les valeurs des  $\mu_l$  et  $\mu_t$ , en suivant la méthode donnée au chapitre XI.

Si la molécule possède un groupement central polaire (groupements azoxy  $N_2O$ , benzoate  $COO$ , ou azomethine  $CHN$ ), nous avons adopté une valeur ( $\alpha = 25^\circ$ ) pour l'angle d'inclinaison du dipole par rapport à l'axe de la liaison carbone-carbone aromatique (c.f. tableau XI.1). Nous avons vérifié que cette valeur constitue une bonne approximation, en recalculant de cette façon les valeurs des constantes diélectriques des composés HEPTAB et HHB.

Les calculs sont effectués dans les phases nématique ( $T/T_{NI} = 0,988$ ;  $S \sim 0,5$ ), et isotrope ( $T = T_{NI} + 10^\circ C$ ).

\* Phase nématique

Les résultats obtenus en phase nématique sont donnés dans le tableau XII.1

| Substance   | $\epsilon_{  }$ |      | $\epsilon_{\perp}$ |      | $\Delta\epsilon$ |        |
|---|-----------------|------|--------------------|------|------------------|--------|
|   | théo.           | exp. | théo.              | exp. | théo.            | exp.   |
| $C_7H_{15}$  - N=N-  $C_7H_{15}$  | 2,87            | 2,72 | 2,65               | 2,33 | + 0,22           | + 0,39 |
| $CH_3O$  -  -  - $OCH_3$       | 4,96            | 5,59 | 5,21               | 5,73 | - 0,25           | - 0,14 |
| $C_6H_{13}O$  - N=N-  - CN  | 17,78           | 22   | 7,31               | 10   | + 10,47          | +12    |
| $C_2H_5O$ -  -CCN=CH-  - $OC_6H_{13}$   | 7,16            | 7    | 12,67              | 10,8 | - 5,51           | -3,8   |
| $C_7H_{15}$  -CO-O  -CO-O  -CN | 24,05           | 24   | 9,67               | 8    | + 14,38          | +16    |
| HEPTAB  | 4,01            | 3,6  | 3,49               | 3,2  | + 0,52           | +0,4   |
| HHB   | 4,65            | 4,82 | 4,75               | 5,02 | - 0,1            | -0,2   |

Tableau XII.1

Nous constatons que les valeurs théoriques sont assez proches des valeurs expérimentales. Dans le cas où l'anisotropie est faible, l'erreur résultante sur l'amplitude de l'anisotropie peut-être importante.

Pour le composé azobenzène qui comprend un substituant cyano dans une chaîne latérale, nous observons des écarts sensibles sur les valeurs des constantes diélectriques parallèle et perpendiculaire ( $\sim 25\%$ ). Cet effet est à rapprocher de ceux obtenus avec les composés CB7, PCH7 et CCH7. Les variations des constantes diélectriques avec la température, qui augmentent lorsque T augmente<sup>[43]</sup>, indiquent ici aussi l'existence d'interactions courte-distances qui expliquent les différences observées. Pour tous ces composés, contrairement à ce que nous avons fait dans le calcul, nous devons considérer un facteur de corrélation  $g_1$  différent de 1. Il est plus petit que 1 pour le CB7, PCH7 et CCH7 ( $\sim 0,5$ ). Il doit être légèrement plus grand que 1 pour l'azobenzène.

\*Phase isotrope

Nous donnons dans le tableau XII.2, les résultats obtenus en phase isotrope avec les mêmes composés.

Nous ajoutons dans ce tableau, les valeurs calculées pour les composés CBA et BCA. L'étude de ces deux substances était intéressante dans la mesure où leur structure moléculaire est très voisine de celle des substances mésogènes. Elle permet aussi de voir l'influence de la position de l'atome de chlore par rapport au groupement central (figure XII.1)

Nous constatons ici encore que les résultats sont satisfaisants sauf pour le composé cyano azobenzène. Dans ce cas, nous retrouvons le même type d'interactions qu'en phase nématique.

CBA

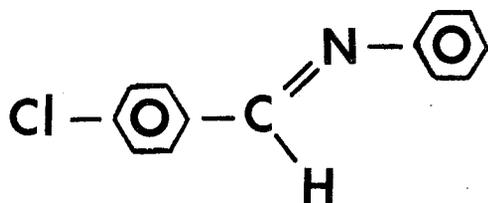
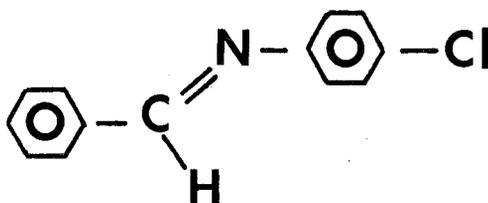


figure XII.1

BCA



| Substance   | $\epsilon_{is}$ théo. | $\epsilon_{is}$ exp. |
|---|-----------------------|----------------------|
| $C_4H_{15} \langle O \rangle -N=N- \langle O \rangle C_7H_{15}$               | 2,72                  | 2,45                 |
| $CH_3O \langle O \rangle -N=N- \langle O \rangle -OCH_3$                      | 5,04                  | 5,61                 |
| $C_6H_{13}O \langle O \rangle -N=N- \langle O \rangle -CN$                    | 10,50                 | 18                   |
| $C_2H_5O \langle O \rangle -CCN=CH \langle O \rangle OC_6H_{13}$              | 10,50                 | 9,3                  |
| $C_7H_{15} \langle O \rangle -COO \langle O \rangle COO \langle O \rangle CN$ | 14,07                 | 13,5                 |
| HEPTAB  | 3,63                  | 3,30                 |
| HHB   | 4,62                  | 4,96                 |
| CBA   | 4,86                  | 4,85                 |
| BCA   | 6,25                  | 7,05                 |



Tableau XII.2

XII.2. Anisotropie dynamique

Nous donnons ici les idées générales permettant d'obtenir qualitativement les spectres de substances mésogènes possédant une structure moléculaire de même type que celle envisagée dans cette étude.

\* Phase nématique

Nous supposons que les mouvements de rotation des dipôles autour des axes moléculaires sont caractérisés par un seul temps de relaxation. Les amplitudes des mécanismes d'absorption qui leur correspondent dans chaque direction de mesure, sont données par les relations ( IX.4 ) et ( IX.5 ), avec les approximations : ( III.3.1 ) que nous rappelons :

$$\left\{ \begin{array}{l} A_{00}^1 = \frac{1}{3} (1+2S) \\ A_{10}^1 = A_{01}^1 = \frac{1}{3} (1-S) \\ A_{11}^1 = \frac{1}{3} \left(1 + \frac{S}{2}\right) \end{array} \right. \quad ( \text{XII.7} )$$

S est le paramètre d'ordre.

Si l'on tient compte des valeurs numériques  $K_i$  (  $i=1,t$  ) et  $K_\lambda^E$  (  $\lambda=//,\perp$  ) obtenues avec les substances étudiées dans ce travail, nous pouvons utiliser les valeurs approchées :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{K_{\perp}^2}{K_{\parallel}^E} \sim \frac{K_{\perp}^2}{K_{\perp}^E} \sim 1,5 \\ \frac{K_{\perp}^2}{K_{\parallel}^E} \sim \frac{K_{\perp}^2}{K_{\perp}^E} \sim 3 \end{array} \right. \quad ( \text{XII.8} )$$

Envisageons successivement les deux directions de mesure :

Direction parallèle (  $\lambda = //$  )

En général, il doit exister deux mécanismes d'absorption bien séparés en fréquence :

- le premier est lié à l'orientation de la composante  $\mu_l$  autour d'un axe transversal. C'est un mécanisme basses fréquences ( B.F. ) dont la fréquence critique est voisine du mégahertz. Celle ci est d'autant plus faible que la molécule est plus longue. Elle est donc directement liée à la longueur des chaînes latérales. Avec les approximations ( XII.7 ) et ( XII.8 ), l'amplitude de ce mécanisme est donnée par l'équation :

$$\epsilon''_{\max} = \frac{\pi N}{kT} \cdot (1+2S) \cdot \mu_l^2 \quad (\text{XII.9})$$

- le second mécanisme d'absorption dans cette direction de mesure est lié à la réorientation de la composante  $\mu_t$  autour de l'axe moléculaire longitudinal. La fréquence critique est, soit de l'ordre de quelques centaines de mégahertz (H.F.) si le moment dipolaire est situé dans le groupement central, soit de quelques gigahertz ( T.H.F. ) si il est situé dans une chaîne latérale. L'amplitude du mécanisme est donnée par la relation :

$$\epsilon''_{\max} = \frac{2\pi N}{kT} \cdot (1-S) \cdot \mu_t^2 \quad (\text{XII.10})$$

Direction perpendiculaire (  $\lambda = \perp$  )

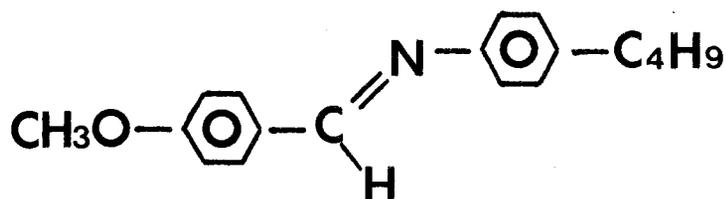
Dans cette direction, le problème est sensiblement plus complexe dans la mesure ou les temps de corrélation, liés à la réorientation des composantes  $\mu_l$  et  $\mu_t$ , sont voisins (  $\tau_{10} \sim \tau_{11}$ ; c.f.annexe I ). Tout dépend donc des amplitudes relatives de ces mécanismes. Elles sont données par les relations :

$$\epsilon''_{\max} = \frac{\pi N}{kT} \cdot (1-S) \cdot \mu_l^2 \quad (\text{XII.11})$$

$$\epsilon''_{\max} = \frac{2\pi N}{kT} \cdot \left(1 + \frac{S}{2}\right) \cdot \mu_t^2 \quad (\text{XII.12})$$

Dans la plupart des cas, le domaine du à la composante  $\mu_1$  à une amplitude négligeable. A titre d'exemple, si l'on prend  $\mu_t = \mu_1 \sqrt{2}$  avec  $S=0,5$ , cette amplitude est dix fois plus petite que celle relative à la composante  $\mu_t$ . Toutefois, si la composante  $\mu_1$  est importante, les deux mécanismes peuvent se superposer. Ceci peut expliquer, en partie, les spectres distribués obtenus dans la direction perpendiculaire de mesure pour certains composés, notamment ceux comportant un groupement cyano dans une chaîne latérale.

Pour illustrer cette évaluation du comportement dynamique des mésomorphes, nous avons effectué le calcul avec une substance mésogène très classique: le MBBA dont la formule développée est la suivante :



Les spectres diélectriques de cette substance dans les deux directions de mesure ne sont pas entièrement connus. Aussi, nous comparons les valeurs théoriques des amplitudes de chaque domaine calculées à l'aide des relations ( XII.9 ), ( XII.10 ), ( XII.11 ) et ( XII.12 ) aux valeurs expérimentales utilisant d'une part le relevé expérimental du domaine B.F dans la direction parallèle [67,71a], et d'autre part les valeurs des permittivités statiques [67a] et des indices [97] de cette substance.

En utilisant, la procédure indiquée au paragraphe précédent, nous calculons :

$$\begin{cases} \mu_1 = 0,78 \text{ D} \\ \mu_t = 1,83 \text{ D} \end{cases}$$

Ces valeurs sont en accord avec celles rapportées par d'autres auteurs dans la littérature [98]. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ( XII.3 ).

| direction de mesure | Mécanisme mis en jeu |         | $\epsilon''_{\max}$ théo. | $\epsilon''_{\max}$ |
|---------------------|----------------------|---------|---------------------------|---------------------|
|                     | //                   | $\mu_1$ | BF                        | 0,21                |
| $\mu_t$             |                      | HF      | 0,6                       | calculé<br>0,7      |
| ⊥                   | $\mu_1$              | HF      | 0,05                      | -                   |
|                     | $\mu_t$              | HF      | 1,53                      | calculé<br>1,35     |

Tableau XII.3

Nous constatons que ces résultats sont très satisfaisants. Dans le cas de ce composé, le domaine dû à  $\mu_1$  dans la direction perpendiculaire a une amplitude négligeable ( $\epsilon''_{\max} \sim 0,05$ ) vis à vis de celui lié à  $\mu_t$  (1,35).

Pour terminer ce paragraphe concernant l'anisotropie dynamique des substances mésomorphes, examinons l'influence de la fréquence sur le signe de l'anisotropie. Nous avons vu en effet que, l'anisotropie de polarisabilité étant toujours positive avec ces composés (c.f. chapitre X), l'anisotropie diélectrique aux fréquences infinies est toujours positive. Aussi, nous pouvons envisager différents cas selon le signe de l'anisotropie statique. Nous les avons schématisé sur la figure XII.1.

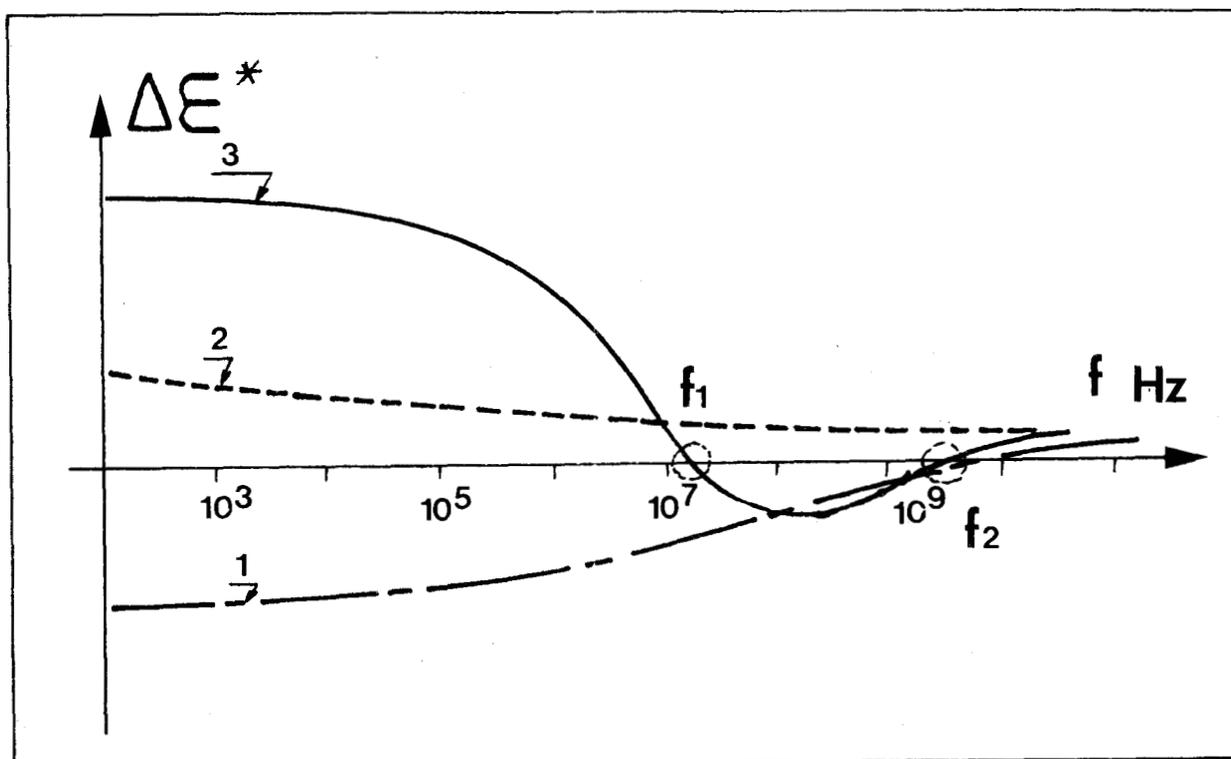


figure XII.1

\* Si l'anisotropie statique est négative, il existe nécessairement une fréquence  $f_2$  où l'anisotropie s'annule (1).

Si l'anisotropie est positive, deux cas sont possibles :

\* - deux changements de signe de l'anisotropie aux fréquences  $f_1$  et  $f_2$  (3).

\* - aucun changement de signe (2).

Nous donnons dans le tableau XII.4, les ordres de grandeur des valeurs de ces fréquences, quand elles existent, pour les composés mésogènes étudiés dans ce travail.

| Substance        | $\Delta \epsilon'_0$ | $f_1$ MHZ | $f_2$ MHZ |
|------------------|----------------------|-----------|-----------|
| HEPTAB           | + 0,4                | 3         | 800       |
| PHT              | + 0,1                | —         | —         |
| CB <sub>7</sub>  | + 10                 | 5         | 1000      |
| PCH <sub>7</sub> | + 8                  | 10        | 2000      |
| CCH <sub>7</sub> | + 4                  | 30        | 5000      |
| HHB              | - 0,4                | —         | 1000      |
| MPABB            | - 0,2                | —         | 800       |

Tableau XII.4

Nous observons que  $f_1$  est de l'ordre de quelques mégahertz alors que  $f_2$  est de l'ordre de quelques gigahertz.

Il n'y a pas d'inversion du signe de l'anisotropie dans le cas du PHT. Ceci est dû vraisemblablement au fait que le moment dipolaire, situé dans une chaîne, est dirigé perpendiculairement à l'axe moléculaire. La valeur très faible de  $\mu_1$  entraîne une absorption basses fréquences d'amplitude négligeable dans la direction parallèle de mesure. Ainsi, la partie réelle  $\epsilon'_{//}$  de la permittivité varie très peu dans cette gamme de fréquences et l'anisotropie reste positive.

#### \* Phase isotrope

En phase isotrope, signalons que selon l'orientation du dipole par rapport à l'axe longitudinal, plusieurs cas peuvent être envisagés :

-  $\mu_t = 0$ ; le domaine d'absorption est lié à la rotation de  $\mu_1$ . Il a une fréquence critique de quelques dizaines de mégahertz, et n'est pas distribué

-  $\mu_1 = 0$ ; le domaine d'absorption, lié à la rotation de  $\mu_t$ , a une fréquence critique de l'ordre du gigahertz.

- lorsque  $\mu_1$  et  $\mu_t$  sont différents de zéro, les deux mécanismes existent simultanément, et le domaine d'absorption obtenu est distribué. Les amplitudes des domaines relatifs à  $\mu_1$  et  $\mu_t$  sont données par les relations ( XII.9 ), ( XII.10 ), ( XII.11 ) et ( XII.12 ) en faisant  $S = 0$ .

## CONCLUSION DE LA QUATRIEME PARTIE

---

Dans cette partie, nous avons présenté des méthodes de calcul permettant la détermination du tenseur polarisabilité et des composantes du moment dipolaire de la molécule à partir du tenseur polarisabilité et des moments dipolaires des groupements qui la composent. Les résultats obtenus nous permettent de faire les remarques suivantes :

- la valeur de la polarisabilité moléculaire transversale  $\alpha_t$  est obtenue avec une bonne approximation. Par contre, la polarisabilité longitudinale  $\alpha_l$  est certainement sous évaluée par ce calcul. Le modèle, en effet, ne tient pas compte des interactions avec les électrons délocalisés des noyaux aromatiques qui tendent à augmenter  $\alpha_l$  .

- la valeur du module du moment dipolaire calculé est en bon accord avec l'expérience, sauf dans le cas des molécules comportant dans une chaîne latérale un dipole important dirigé dans l'axe moléculaire.

- l'inclinaison du moment dipolaire par rapport à l'axe de la molécule est sur-évaluée. Ceci est vrai en particulier lorsque le groupement central est polaire. Ceci peut-être expliqué si l'on admet une modification des angles de valence des liaisons constituant le groupement central. L'origine de cette modification est aussi probablement lié aux électrons délocalisés.

En tenant compte de ces résultats, nous avons montré qu'il était possible de prévoir le comportement diélectrique des substances nématiques :

- en statique, nous utilisons un modèle simplifié permettant une évaluation rapide de l'anisotropie. Quelques exemples de calcul sur des substances non étudiées au laboratoire montrent la validité de la méthode. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les valeurs expérimentales relevées dans la littérature.

- en dynamique, à partir du modèle développé dans la première partie du mémoire, les mécanismes d'absorption dans les deux directions principales sont décrits a priori. Ce modèle permet de calculer les amplitudes des domaines de relaxation et d'obtenir un ordre de grandeur de leur fréquence critique. Les valeurs obtenues sur un exemple sont satisfaisantes.

## CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons montré l'intérêt des mesures diélectriques à large bande de fréquences pour l'étude des substances mésomorphes. Cette étude a été rendue possible par la mise au point de techniques de mesure adaptées à la nature particulière de ces composés. Nous avons notamment développé :

- deux cellules de mesure, de conception tout à fait originale, permettant la mesure de l'anisotropie diélectrique du continu à 18 GHz : une cellule à constantes localisées qui est utilisée du continu à 1 GHz, et une cellule à constantes distribuées utilisée de 1 GHz à 18 GHz. Dans le premier cas, la quantité d'échantillon nécessaire est inférieure à 100 mg. Dans l'autre elle varie de 100 mg à 400 mg selon la longueur de cellule. Au delà de 18 GHz, la cellule est de même type que celle utilisée pour les liquides.

- une méthode nouvelle de mesure permettant de déterminer automatiquement les permittivités d'une substance de 1 GHz à 18 GHz, à toute fréquence préalablement choisie. Pour les mésomorphes, la cellule associée à ce dispositif est la cellule à constantes distribuées. Pour des liquides ou des solides, la cellule peut être une cellule coaxiale plus classique. Le système est constitué d'un analyseur de réseaux piloté par un ordinateur qui est utilisé également pour traiter en temps réel les résultats expérimentaux.

L'ensemble des dispositifs a permis la caractérisation diélectrique du continu à 26 GHz de plusieurs substances mésomorphes dans les phases nématique et isotrope ce qui n'avait jamais été effectué auparavant. Les substances ont été choisies de façon à faire apparaître l'influence de la configuration moléculaire sur les permittivités diélectriques.

En phase nématique, les spectres obtenus sont très différents suivant la direction de mesure. Ils montrent, dans la direction parallèle la présence d'un domaine d'absorption non distribué de fréquence critique très

basse pour une substance liquide ( quelques Mégahertz ) et d'énergie d'activation importante ( de l'ordre de l'électron-volt ) . Ce mécanisme est lié à un basculement de la molécule autour d'un axe transversal, et fait intervenir la composante parallèle du moment dipolaire. Les spectres observés montrent aussi l'existence d'autres absorptions que nous attribuons à un mécanisme de réorientation de la composante perpendiculaire du moment dipolaire, qui entraîne une rotation de la molécule autour de son grand axe. Ce mécanisme est moins perturbé par le potentiel nématique. Il est donc caractérisé par une fréquence critique plus élevée ( quelques centaines de Mégahertz ), et une énergie d'activation plus faible ( de l'ordre de 0,2 eV ) .

Cette interprétation qualitative est confirmée par les résultats quantitatifs obtenus à partir du modèle théorique développé. Les temps de corrélation des mécanismes calculés à l'aide de ce modèle pour différentes formes du potentiel moyen indiquent que celui-ci serait plutôt carré qu'harmonique ( valeur de  $U_4$  négative ) .

En phase isotrope, dans les cas particuliers où le moment dipolaire est dirigé soit parallèlement ( dérivés cyano ) soit perpendiculairement ( tolane ) à l'axe longitudinal de la molécule, les mesures effectuées montrent l'existence de domaines peu ou pas distribués. Leurs fréquences sont très différentes ( respectivement 50 MHz et 2 GHz ) . Ces domaines sont interprétés par des mouvements de rotation de la molécule soit autour d'un axe transversal soit autour de l'axe longitudinal.

Les résultats montrent que les effets stériques sont certainement très importants dans le cas de ces substances. Ils sont confirmés par les mesures effectuées sur une série homologue de composés cyanobiphenyls. L'accroissement de la longueur de la chaîne entraîne une diminution de la fréquence critique du mécanisme de rotation autour d'un axe transversal, l'énergie d'activation restant constante. Ces résultats sont également en accord avec des travaux récents effectués au laboratoire avec un modèle de simulation numérique [ 1 ] . Dans le cas général, où le moment dipolaire fait un angle, compris entre 0 et 90 degrés, avec le grand axe de la molécule, les deux mécanismes coexistent, et le domaine observé est distribué, ce que nous avons toujours vérifié ( azoxybenzènes, benzoate, etc.. ) . La nature et la position du groupement polaire dans la structure moléculaire met également en évidence ;

- la plus grande mobilité des chaînes latérales par rapport au reste de la molécule. En effet, la comparaison des spectres, en phase nématique dans

la direction perpendiculaire de mesure, des composés HEPTAB, MPABB et PHT, montre, avec une chaîne alkoxy, l'existence d'un domaine d'amplitude 0,3 et de fréquence critique de l'ordre de 3 GHz. Cette fréquence est plus grande que celle liée au mouvement de l'ensemble de la molécule ( 500 MHz environ ).

- l'existence d'interactions très caractéristiques dans le cas des substances comportant un substituant fortement polaire dans une chaîne latérale ( cas des dérivés cyano ). Dans tous les cas, le moment dipolaire apparent est toujours très inférieur au moment théorique. Le moment dipolaire étant longitudinal, ceci entraîne une valeur du facteur de corrélation dans la direction parallèle de mesure très inférieur à l'unité (  $g \sim 0,5$  ).

Nous pouvons donc admettre l'existence d'interactions courte-distances entraînant un arrangement moléculaire de type anti ferroélectrique. Cette interprétation justifie les variations expérimentales des permittivités statique et dynamique de ces dérivés avec la température. La substitution d'un cycle hexane à un cycle aromatique renforce ce type d'interactions.

A la lumière de ces résultats, nous avons montré qu'il était possible de prévoir le comportement diélectrique des substances nématogènes à partir de leur configuration moléculaire. Ceci a pu être obtenu par la détermination du tenseur polarisabilité et du moment dipolaire de la molécule, ainsi que par l'utilisation de différents modèles décrits dans ce mémoire. Les anisotropies statique et dynamique calculées pour différents nématiques sont en accord avec les valeurs expérimentales relevées dans la littérature. Cette méthode d'évaluation des anisotropies, facteurs importants pour les applications, permet d'envisager une plus grande collaboration avec les chimistes en vue de l'élaboration de nouvelles synthèses.

Ce travail laisse prévoir différentes orientations de recherches futures.

- sur le plan expérimental, l'amélioration des techniques de mesure notamment leur automatisation offre la possibilité d'une caractérisation diélectrique plus rapide donc plus complète. En particulier, nous pouvons envisager d'étudier plus en détail les effets de température. Cette amélioration des mesures est déjà envisagée au laboratoire en substituant à l'étude dans le domaine fréquentiel l'étude dans le domaine du temps ( "time domain spectroscopy" . T.D.S., [2] ) .

- sur le plan théorique, nous pensons que les méthodes développés dans ce mémoire, qui utilisent la théorie du champ moyen, rendent qualitativement bien compte des mécanismes observés. Il serait possible de développer ce type de modèles en faisant intervenir des mouvements intramoléculaires. Toutefois, l'indétermination sur la valeur du champ interne rend douteuse toute interprétation trop fine des résultats expérimentaux. C'est pourquoi, il nous semble plus réaliste d'aborder le problème de façon différente, notamment par l'utilisation de la simulation numérique [1,3].

- quant à la caractérisation proprement dite, en plus de nouvelles substances nématiques ou smectiques [4], nous envisageons l'étude diélectrique des systèmes rentrants[5], des phases à molécules discoïdes[6], et peut-être, à plus long terme, des systèmes ferroélectriques [7], des polymères nématiques [8], ou des lyotropes [9].

Bibliographie

- 1 D.DECOSTER  
Thèse, Lille ( en préparation )
  
- 2 A.SUGGETT  
Diél.and Rel.Mol.Processes,  
Vol.1, The Chem.Soc. ( 1972 )
  
- 3 J.KUSHICK, B.J.BERNE  
J.Chem.Phys., 64,4,1362 ( 1976 )  
J.Y.DENHAM, G.R.LUCKHURST, C.ZANNONI  
Mol.Cryst.Liq.Cryst., 60, 185 ( 1980 )  
G.R.LUCKHURST, S.ROMANO  
40,1,129 ( 1980 )
  
- 4 C.DRUON, A.M.LEVELUT  
article accepté au J.Physique Lett.  
L.BENGUIGUI  
J.Physique, 41,341 ( 1980 )  
L.BATA, A.BUKA  
Mol.Cryst.Liq.Cryst., 63, 307 ( 1981 )
  
- 5 L.BENGUIGUI, F.HARDOUIN  
J.Physique Lett . , 42, 111 ( 1981 )  
B.R.RATNA, R.SHASHIDAR, K.V.RAO  
Proc. of Int.Liq.Cryst Conf. Bangalore ( 1979 )

- 6 voir par exemple quelques propriétés physiques de ces substances dans  
"Liquid Crystals 1,2 dim.order", Chem.Phys.11, Springer.Verlag, Berlin ( 1980 )
- 7 PH.MARTINOT-LAGARDE, G.DURAND  
J.Physique,42,269 ( 1981 )
- L.BENGUIGUI  
Communication personnelle
- R.BLINC  
Adv.in Liq.Cryst.Res.and Appl., Pergamon Press, New-York ( 1981 )
- 8 C.NOEL, J.BILLARD  
8<sup>th</sup> Int.Liq.Cryst.Conf., Bordeaux ( 1978 )
- B.FAYOLLE, C.NOEL, J.BILLARD  
J.Physique Supp<sup>t</sup> 4, C 3, 435 ( 1979 )
- 9 - Y.HAMNERIUS, I.LUNDSTROM, L.E.PAULSSON, K.FONTELL, H.WENNERSTROM  
Chem. and Phys.of Lipids, 22, 135 ( 1978 )
- Pour une revue des propriétés de ces substances, voir par exemple:  
J.CHARVOLIN, Y.HENDRIX, référence 6 .

## BIBLIOGRAPHIE GENERALE

1 J.A.POPLE

---

Proc.Roy.Soc.A,221,498 ( 1954 )

2 M.E.ROSE

---

"Elementary Theory of Angular Momentum" , Wiley ( 1957 )

3 R.L.HUMPHRIES, P.G.JAMES, G.R.LUCKHURST

---

J.C.S. Faraday II, 68, 1031 ( 1972 )

4 W.MAIER, A.SAUPE

---

Z.Naturforsch.,15a, 287 ( 1960 )

5 G.R.LUCKURST, C.ZANNONI

---

Nature, 267, 412 ( 1977 )

6 Pour une discussion de cet hypothèse moléculaire, voir :

J.W.EMSLEY, G.R.LUCKHURST, G.W.GRAY, A.MOSLEY

---

Mol.Phys., 35, 1499 ( 1978 )

7 voir discussion article de synthèse :

P.J.WOJTOWICZ

---

RCA Rev., 35, 105 ( 1974 )

8 D.DECOSTER

---

Thèse, Lille ( en préparation )

9 P.BORDEWIJK

---

Physica, 69, 422 ( 1973 )

Physica, 75, 146 ( 1974 )

- 10 H. FROHLICH  
"Theory of Dielectrics" , Clarendon Press, Oxford ( 1949 )
- 11 C.J.F. BOTTCHER  
"Theory of Electric Polarization"  
Vol. I, 2nd ed, Elsevier, Amsterdam ( 1973 )
- 12 W.H. DE JEU, P. BORDEWIJK  
J.Chem.Phys., 68, 109 ( 1978 )
- 13 L.D. LANDAU, E.M. LIFCHITZ  
"Electrodynamique des milieux continus",  
Pergamon Press, London ( 1960 )
- 14 F. LEENHOUTS  
Thèse, Groningen ( 1979 )
- 15 J.P. PARNEIX  
Thèse 3<sup>e</sup> Cycle, Lille ( 1975 )
- 16 W. MAIER, G. MEIER  
Z. Naturforsch , 16a,262 ( 1961 )  
Z. Naturforsch , 16a,470 ( 1961 )  
Z. Naturforsch , 16a,1200 ( 1961 )
- 17 L. ONSAGER  
J.Am. Chem.Soc.,58,1486 ( 1936 )
- 18 N.V. MADHUSUDANA, S. CHANDRASEKHAR  
Pramana, Suppl, 1,57 ( 1975 )
- 19 P.L. NORDIO, G.RIGATTI, U. SEGRE  
Mol. Phys., 25, 1, 129 ( 1973 )

- 20 P.L. NORDIO, U. SEGRE  
Nuovo Cimento, 63B, 1,322 ( 1981 )
- 21 A.J.MARTIN, G.MEIER, A.SAUPE  
Symp. Faraday Soc., 5, 119 ( 1971 )
- 22 C.BROT  
"Dielectric and Related Mol.Process",  
Vol.2, 1, London ( 1975 )
- 23 G.R.LUCKHURST, C.ZANNONI  
Proc.Roy.Soc.Lond.A, 343, 389 ( 1975 )
- 24 S.H.GLARUM  
J.Chem.Phys., 33,1371 ( 1960 )
- 25 R.H.COLE  
J.Chem.Phys., 42,637 ( 1965 )
- 26 D.LIPPENS  
Thèse 3<sup>e</sup> Cycle, Lille ( 1978 )
- 27 C.DRUON  
Résultats non publiés, Lille
- 28 C.J.F. BOTTCHER, P.BORDEWIJK  
"Theory of Electric Polarization",  
Vol.II, 2nd ed., Elsevier, Amsterdam ( 1978 )
- 29 S.MARCELJA  
J.Chem.Phys., 60,9, 3599 ( 1974 )
- 30 T.GOUDSMEDT  
D.E.A. Lille ( 1979 )

- 31 A.CHAPOTON  
Thèse, Lille ( 1973 )
- 32 P.G.DE GENNES  
"The Physics of Liquid Crystals",  
Oxford Univ. Press ( 1974 )
- 33 A.LEBRUN  
Rapport Interne IREL, 64,1 ( 1964 )
- 34 N.E.HILL, W.E.VAUGHAN, A.H.PRICE, M.DAVIES  
"Dielectric Properties and Molecular  
Behavior," Van Nostrand, London ( 1969 )
- 35 H.E.GREEN  
I.E.E.E. Trans. M.T.T., 13,676 ( 1965 )
- 36 C.LEGRAND  
D.E.A. Lille ( en préparation )
- 37 a- D.DEMUS, H.ZASCHKE  
Mol.Cryst.Liq.Cryst., 63,129 ( 1981 )
- b- G.W.GRAY  
Mol.Cryst.Liq.Cryst., 63,3 ( 1981 )
- c- NGUYEN HUU TINH  
Thèse, Bordeaux ( 1978 )
- d- W.H.DE JEU, J.VAN DER VEEN  
Philips Res.Repts. 27,172 ( 1972 )
- 38 MERCK  
Darmstadt ( Germany )
- 39 Documentation Technique SEAC , Douai ( France )

- 40 B.D.H. Chem.Limited, Poole Dorset ( England )
- 41 H.GASPAROUX  
Centre P.Pascal ( Talence )
- 42 J.BILLARD, J.JACQUES  
Collège de France ( Paris )
- 43 W.H.DE JEU  
"Liquid Crystals" Solid State  
Physics Suppl., n°14, Academic Press, New-York ( 1978 )
- 44 L.A.KARAMYSHEVA, S.I.TORGOVA, E.I.KOV SHEV, M.I.BARNIK  
J.Physique, 40, C3-37 ( 1979 )
- 45 J.P.VAN METER, R.T.KLINGBIEL, D.J.GENOVA  
Solid State Commun., 16,315 ( 1975 )
- 46 W.H.DE JEU, TH.W.LATHOUWERS, P.BORDEWIJK  
Phys.Rev.Lett., 32,2,40 ( 1974 )
- 47 V.I.MINKIN, D.A.OSIPOV, Y.A.ZHDANOV  
"Dipole Moments in Organic Chemistry"  
Plenum Press, New-York ( 1970 )
- 48 M.SCHADT  
J.Chem.Phys., 56,4,1494 ( 1972 )
- 49 R.T.KLINGBIEL, D.J.GENOVA, T.R.CRISWELL, J.P.VAN METER  
J.Am.Chem.Soc., 96,25,7651 ( 1974 )
- 50 a- E.I.RYUMTSEV, A.P.KOVSHIK, S.G.POLUSHIN, P.V.ADOMENAS  
Sov.Phys.Cryst. 25,2,197 ( 1980 )  
b- E.I.RYUMTSEV. et al.  
Dokl.Acad. S.S.S.R., 239,5,1150 ( 1978 )

- 51 W.H.DE JEU, TH.W.LATHOUWERS  
Z.Naturforsch ., 30a,79 ( 1975 )
- 52 B.R.RATNA, R.SHASHIDHAR  
Mol. Cryst.Liq. Cryst., 45, 103 ( 1978 )
- 53 a- H.KRESSE, A.WIEGELEBEN, D.DEMUS  
Krist.Und Techn., 15,3,341 ( 1980 )
- b- H.KRESSE, D.DEMUS, A.WIEGELEBEN  
Phys.Stat.Sol. (a), 50,K,181 ( 1978 )
- c- H.KRESSE, J.PIETSCHER, H.J.DEUTSCHER, D.DEMUS, W.WEISSFLOG  
Z.Phys.Chem.,259,4,779 ( 1978 )
- 54 M.A.VAN DE RAVENSTEIN  
Rapport de fin d'études  
Techn.Hogeschool, Delft ( 1976 )
- 55 J.P.PARNEIX, A.CHAPOTON  
"Adv.in Liq.Cryst, Res.and Appl",  
Pergamon Press, Oxford ( 1980 )
- 56 M.J.BRADSHAW, D.G. Mc DONELL, E.P.RAYNES  
8<sup>th</sup> Int.Liq.Cryst.Conf., Kyoto ( 1980 )
- 57 L.POHL, R.EIDENSCHINK, J.KRAUSE  
Phys. Lett., 65A,2, 169 ( 1978 )
- 58 a-Hp.SCHAD, B.SCHEUBLE, J.NEHRING  
J.Chem.Phys.,71,12,5140 ( 1979 )
- b-Hp.SCHAD, G.BAUR, G.MEIER  
J.Chem.Phys., 71,8,3174 ( 1979 )
- c-Hp.SCHAD, M.A.OSMAN  
J.Chem.Phys., 75,2,880 ( 1981 )

- 59 M.I.BARNIK, L.M.BLINOV, A.V.IVASHCHENKO, N.M.SHTYKOV  
Kristallografiya, 24,4,811 ( 1979 )
- 60 D.ROLFO  
Rapport de stage, E.S.E., Paris ( 1975 )
- 61 W.P.VAN DE MERWE  
Rapport de fin d'études  
Techn. Hogeschool, Delft ( 1975 )
- 62 H.KRESSE, P.CHMIDT, D.DEMUS  
Phys.Stat.Sol.(a), 32,315 ( 1975 )
- 63 L.M.BLINOV  
"Adv.Liq.Cryst.Res.and Appl"., Perg.Press ( 1981 )
- 64 C.DRUON, J.M.WACRENIER  
J.Physique, 38,47 ( 1977 )
- 65 J.M.WACRENIER, C.DRUON, D.LIPPENS  
Mol.Phys. , 43, 1, 97 ( 1981 )
- 66 A.MIRCEA-ROUSSEL, F.RONDELEZ  
J.Chem.Phys., 63,6, 2311 ( 1975 )
- 67 a- F.RONDELEZ, D.DIGUET, G.DURAND  
Mol.Cryst.Liq.Cryst., 15,183 ( 1971 )
- b- F.RONDELEZ, A.MIRCEA-ROUSSEL  
Mol.Cryst.Liq.Cryst.28,173 ( 1974 )

- 68 a- J.K.MOSCICKI, X.P.NGUYEN, M.RACHWALSKA, S.URBAN,S.WROBEL, J.A.JANIK  

---

Rapport 932/PS, Inst.Nucl.Phys., Gracovie ( 1976 )
- b- J.K.MOSCICKI, X.P.NGUYEN, M.RACHWALSKA, S.URBAN,S.WROBEL,J.A.JANIK  

---

Mol.Cryst.Liq Cryst., 40,177 ( 1977 )
- c- X.P.NGUYEN, S.URBAN, S.WROBEL, H.KRESSE  

---

Acta Phys. Pol.A 54,5, 617 ( 1978 )
- d- M.MASSALSKA, J.K.MOSCICKI, M.RACHWALSKA, S.WROBEL, A.JAICH  

---

7<sup>th</sup> Int,Liq.Cryst.Conf., Bordeaux ( 1978 )
- e- M.MASSALSKA-ARODZ, J.K.MOSCICKI, S.WROBEL  

---

Acta Phys.Pol.58,4,443 ( 1980 )
- 69 a- H.KRESSE, D.DEMUS, S.KONIG  

---

Phys.Stat.Sol. (a) 41, K67 ( 1977 )
- b- H.KRESSE, D.DEMUS, S.WROBEL, J.K.MOSCICKI, S.URBAN  

---

Acta Phys.Pol., A 57,5,699 ( 1980 )
- 70 a- L.BATA, C.HARANDAH, G.MOLNAR  

---

KFKI Repts,55, Budapest ( 1974 )
- b- L.BATA, G.MOLNAR  

---

Chem.Phys.Lett. 33,3,535 ( 1975 )
- c- A.BUKA, L.BATA, H.KRESSE  

---

KFKI Repts,4, Budapest ( 1980 )
- 71 a- V.K.AGARWAL, A.H.PRICE,  

---

J.C.S. Farad. II,70, 188 ( 1974 )
- b- M.DAVIES, R.MOUTRAN, A.H.PRICE, M.S.BEEVERS, G.WILLIAMS  

---

J.C.S. Farad.II,8,1447 ( 1976 )
- 72 P.C.CUMMINS, D.A.DUNMUR, D.A.LAIDLER  

---

Mol.Cryst.Liq.Cryst., 30,109 ( 1975 )

- 73 a- J.P.PARNEIX, A.CHAPOTON, E.CONSTANT  

---

J.Physique, 36, 1143 ( 1975 )
- b- D.LIPPENS, J.P.PARNEIX, A.CHAPOTON  

---

J.Physique, 38, 1465 ( 1977 )
- 74 J.K.MOSCICKI, H.KRESSE  

---

Adv.in Mol. Relax.Process , 19, 145 ( 1981 )
- 75 R.J.W.LE FEVRE  

---

Adv.Phys.Org:chem.,Vol.,3, Acad.Press, Londres ( 1965 )
- 76 J.P.PARNEIX, A.CHAPOTON  

---

Acta.Phys.Pol. A,54,667 ( 1978 )
- 77 E.L.ELIEL, N.L.ALLINGER, S.J.ANGYAL, G.A.MORRISON  

---

"Conformational Analysis", Interscience, New-York ( 1965 )
- 78 A.I.KITAIGORODSKII  

---

"Org.Chem.Cristallography", consultants Bureau, New-York ( 1961 )
- 79 M.F.VUKS  

---

Optics Spectr., 20,361 ( 1966 )
- 80 H.E.J.NEUGEBAUER  

---

Can.J.Phys., 32,i ( 1954 )
- 81 a- N.V.MADHUSUDANA, R.SHASHIDAR, S.CHANDRASEKHAR  

---

Mol.Cryst.Liq.Cryst.,13, 61 ( 1971 )
- b- H.S.SUBRAMHANYAM, D.KRISHNAMURTI  

---

Mol.Cryst.Liq.Cryst., 22,239 ( 1973 )
- c- R.SOMASHEKAR, D.REVANNASIDDAlAH, M.S.MADHAVA, H.S.SUBRAMHANYAM,  
D.KRISHNAMURTI  

---

Mol.Cryst.Liq.Cryst., 45,243 ( 1978 )
- d- R.K.SARNA, B.BAHADUR, V.G.BHIDE  

---

Mol.Cryst.Liq.Cryst., 51,117 ( 1979 )
- e- P.P.KARAT, N.V.MADHUSUDANA  

---

Mol.Cryst.Liq.Cryst., 36,51 ( 1976 )

- 82 D.A.DUNMUR, M.R.MANTERFIELD, W.H.MILLER, J.K.DUNLEAVY  
Mol.Cryst.Liq.Cryst., 45, 127 ( 1978 )
- 83 J.W.BARAN, F.BOROWSKI, J.KEDZIERSKI, Z.RASZEWSKI  
J.ZMIJA, K.W.SADOWSKA  
Acad.Pol.Sci., 262 ( 1978 )
- 84 H.GASPAROUX, J.R.LALANNE, B.MARTIN  
Mol.Cryst.Liq.Cryst., 51,221 ( 1979 )
- 85 D.BARBERO, R.MALVANO, M.OMINI  
Mol.Cryst.Liq.Cryst., 39,68 ( 1977 )
- 86 M.BRUNET, J.C.MARTIN  
C.R. Acad.Sc., 278B, 283, Paris ( 1974 )
- 87 S.I.MIZUSHIMA  
"Structure of Molecules and Internal Rotation",  
Acad.Press, New-York ( 1954 )
- 88 W.H.DE JEU, J.DAN DER VEEN, W.J.A.GOOSENS  
Solid.State Commun., 12,405 ( 1973 )
- 89 J.VAN DER VEEN  
J.Physique C, 3, 36,375 ( 1975 )
- 90 A.C.GRIFFIN  
Mol.Cryst.Liq.Cryst.Lett.34,4,111 ( 1976 )
- 91 G.W.GRAY, A.MOSLEY  
J.Chem.Soc.II; 97 ( 1976 )
- 92 D.DEMUS  
Z.Chem., 15, Jg ( 1975 )

93 J.R.LALANNE, B.LEMAIRE, J.ROUCH, C.VAUCAMPS, A,PROUTIERE

---

J.Chem.Phys., 73,4, 1927 ( 1980 )

94 C.DESTRADE, F.GUILLON, H.GASPAROUX

---

Mol.Cryst.Liq.Cryst., 36, 115 ( 1976 )

95 G.NIMTZ, M.SCHIFFERDECKER, I.SHIH, S.MISHRA

---

Solid State Commun., 29, 237 ( 1979 )

96 J.W.SMITH

---

"Electric Dipole Moments", Butterworths, London ( 1955 )

97 M.BRUNET-GERMAIN

---

C.R. Acad.Sc., 1075 B 271, Paris ( 1970 )

98 P.MAUREL, A.H.PRICE

---

J.C.S. Faraday II, 69, 1486 ( 1973 )

99 W.H. DE JEU

---

"Physical Properties of Liquid Crystalline Materials",  
Gordon an Breach, New-York ( 1980 )

100 Pour une discussion de cette approximation qui ne semble pas vérifiée  
si l'on considère des isomères du MPABB, voir :

W.H. DE JEU, TH.W.LATHOUWERS

---

Chem.Phys.Lett., 28,2, 239 ( 1974 )



## ANNEXE I

CALCUL DES FONCTIONS D'AUTOCORRELATION DIPOLAIRE.

UTILISATION DU FORMALISME DES MATRICES DE WIGNER

Nous décrivons brièvement dans cette annexe la méthode de calcul des fonctions d'autocorrélation dipolaire  $\langle \mu_\lambda (0) \cdot \mu_\lambda (t) \rangle$  dans les deux directions principales d'un nématique ( $\lambda = //, \perp$ ) [1,2]. Le calcul est effectué à partir de l'équation de diffusion, qui est appropriée au cas des cristaux liquides puisque la structure moléculaire n'autorise ni une rotation libre ni une réorientation par sauts instantanés. Cette méthode utilise le formalisme des matrices de Wigner qui permet de généraliser la méthode appliquée jusqu'alors aux substances nématiques [3].

En particulier, elle permet de faire intervenir différentes formes de potentiel, de tenir compte aisément des deux composantes longitudinale et transversale du moment dipolaire, et enfin d'envisager une anisotropie des coefficients de diffusion.

A.1.1. *Mise en équation*

-----

Considérons un système de coordonnées  $(l, t, v)$  lié à la molécule,  $l$  étant dirigé selon l'axe longitudinal de la molécule.

Ce système d'axes est repéré par rapport à un système d'axes  $(x, y, z)$  lié au laboratoire ( $z$  dirigé selon le directeur  $\vec{n}$ ) par les trois angles d'Euler fonction du temps :  $\theta, \phi, \psi$  (figure A.1)

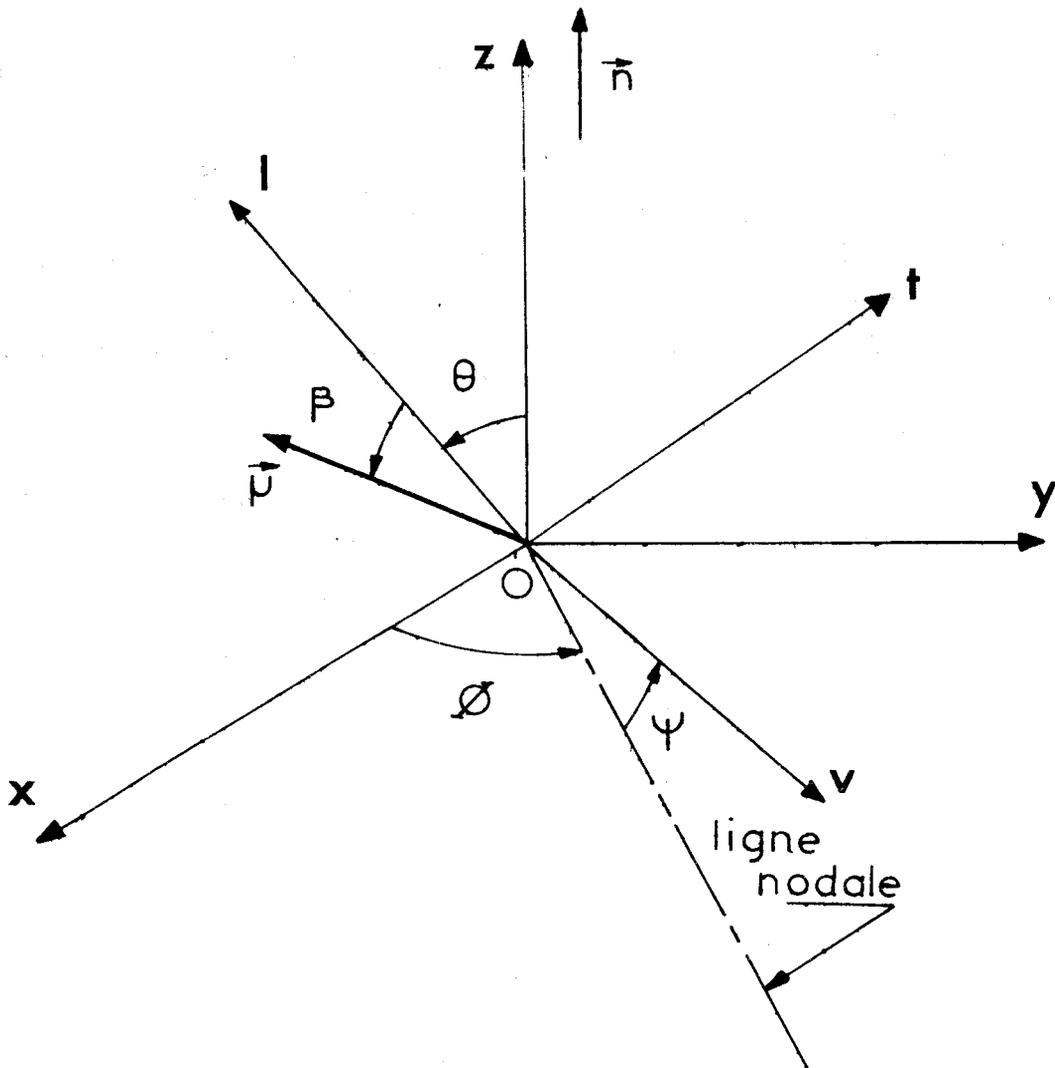


figure A.1

Les composantes du moment dipolaire  $\mu(t)$  lié à la molécule selon les deux axes  $z$  et  $x$  sont données par les relations [4] :

$$\begin{cases} \mu_z(t) = \sum_p (-1)^p \cdot D_{0,-p}^1(t) \cdot \mu^{(1,p)} \\ \mu_x(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_p (-1)^p \left[ D_{-1,-p}^1(t) - D_{1,-p}^1(t) \right] \cdot \mu^{(1,p)} \end{cases} \quad (\text{A.1.1})$$

$$p = 0, \pm 1$$

où les termes  $D_{l,m}^j$  sont les éléments des matrices rotation de Wigner, et les termes  $\mu^{(1,p)}$  les composantes du tenseur irréductible représentant le moment dipolaire données par les expressions suivantes :

$$\begin{cases} \mu^{(1,0)} = \mu_z \\ \mu^{(1,\pm 1)} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (\mu_x \pm i \mu_y) \end{cases} \quad (\text{A.1.2})$$

Le calcul des fonctions d'autocorrélation dipolaire se ramène alors au calcul des fonctions de corrélation des matrices de Wigner de la forme :

$$\langle D_{lm}^1(t_0) \cdot D_{lm}^{1*}(t) \rangle$$

De façon générale, ces fonctions s'écrivent sous la forme :

$$\langle D_{lm}^1(t_0) \cdot D_{lm}^{1*}(t) \rangle = \int D_{lm}^1(\Omega_0) \cdot f(\Omega_0) d\Omega_0 \quad (\text{A.1.3})$$

$$\int D_{lm}^{1*}(\Omega) \cdot f(\Omega_0, \Omega, t) \cdot d\Omega$$

$\Omega_0$  et  $\Omega$  représentent les angles d'Euler ( $\Omega = \theta, \phi, \psi$ ) aux temps  $t_0$  et  $t$ .

$f(\Omega_0, \Omega, t)$  est la fonction de probabilité et  $f(\Omega_0)$  la fonction de distribution orientationnelle qui s'obtient à partir de  $f(\Omega_0, \Omega, t)$  lorsque  $t$  tend vers l'infini. Ces fonctions sont calculées en supposant que le système suit une loi de diffusion.

Pour des molécules toupie-symétriques, soumises à un potentiel orientationnel  $U_N$ , cette loi prend la forme :

$$D_{\perp}^{-1} \frac{\partial f}{\partial t} = R \cdot f \quad (A.1.4)$$

où  $D_{\perp}$  est un coefficient de diffusion et R un opérateur défini par :

$$R = \nabla \cdot \left[ \nabla + \frac{1}{kT} \cdot \nabla U_N \right]$$

$\nabla$  est ici l'opérateur vecteur gradient.

#### A.1.2 Solution générale de l'équation de diffusion

La solution générale de l'équation (A.1.4) s'obtient en effectuant un développement de la fonction  $f(\Omega, t)$  en éléments de matrice de Wigner :

$$f(\Omega, t) = \sum_{l, m} C_{lm}^{\downarrow}(t) \cdot D_{lm}^{\downarrow}(\Omega) \quad (A.1.5)$$

Le potentiel nématique s'exprime également sous la forme d'un développement :

$$U_N = kT \sum_n \lambda_n P_n(\theta) = kT \sum_n \lambda_n D_{00}^n(\theta) \quad (A.1.6)$$

Les éléments de matrice de l'opérateur R sont obtenus en utilisant les relations suivantes :

- relation aux valeurs propres de l'opérateur Laplacien ( $\nabla^2 \equiv \nabla \cdot \nabla$ ) en fonction des angles d'Euler ( $\Omega = \theta, \phi, \psi$ ) [4] :

$$\nabla^2 D_{lm}^{\downarrow}(\Omega) = E_{jm} D_{lm}^{\downarrow}(\Omega) \quad (A.1.7)$$

avec

$$E_{jm} = - \left\{ j(j+1) + \left[ \left( \frac{D_{\parallel}}{D_{\perp}} \right) - 1 \right] m^2 \right\}$$

- relation de couplage des matrices D utilisant les coefficients de Clebsch-Gordan [4] :

$$D_{lm}^j \cdot D_{00}^n = \sum_{j'} C(j, n, j', 0, 0) \cdot C(j, n, j', m, 0) \cdot D_{lm}^{j'} \quad (\text{A.1.8})$$

Ainsi, les éléments  $R_{jj'}^{lm}$ , s'écrivent :

$$R_{jj'}^{lm} = - \left[ j(j+1) + \left( \frac{D_{\parallel}}{D_{\perp}} - 1 \right) m^2 \right] \delta_{jj'} \quad (\text{A.1.9})$$

$$- \frac{1}{2} \sum_n \lambda_n \left[ j(j+1) - j'(j'+1) + n(n+1) \right] C(n, j, j', 0, 0) \cdot C(n, j, j', 0, m)$$

Finalement en substituant les équations (A.1.5) et (A.1.6) dans l'équation générale (A.1.4), et après multiplication par  $D_{lm}^{j*}(\Omega)$  et intégration sur tout l'angle solide, nous obtenons un système d'équation différentielles couplées [5] :

$$D_{\perp}^{-1} \frac{\partial C_{lm}^j}{\partial t} = \sum_{j'} R_{jj'}^{lm} \cdot C_{lm}^{j'}(t) \quad (\text{A.2.0})$$

La solution de ce système à la forme suivante [2] :

$$\begin{cases} f(\Omega, t) = \sum_k a_k^{lm}(0) \cdot e^{D_{\perp} \alpha_k^{lm} t} \cdot \psi_k^{lm}(\Omega) \\ \psi_k^{lm}(\Omega) = \sum_{j'} X_{jk}^{lm} \cdot D_{lm}^j(\Omega) \end{cases} \quad (\text{A.2.1})$$

Les matrices X et les racines  $\alpha_k$  sont obtenues pour chaque couple d'indices (lm) en résolvant le problème aux valeurs propres :

$$X^{-1} \cdot R \cdot X = \alpha \quad (\text{A.2.2})$$

La fonction de probabilité  $f(\Omega_0, \Omega, t)$  s'obtient à partir de l'équation (A.2.1) avec la condition initiale :  $f(\Omega, 0) = \delta(\Omega - \Omega_0)$

$$f(\Omega_0, \Omega, t) = \sum_{j, k, l, m} (2l+1) (X_{ki}^{lm})^{-1} \cdot X_{jk}^{lm} \cdot e^{D_{\perp} \alpha_k^{lm} t} \cdot D_{lm}^i(\Omega_0) \cdot D_{lm}^j(\Omega) \quad (\text{A.2.3})$$

f(Ω) s'obtient à partir de cette équation lorsque t tend vers l'infini :

$$f(\Omega) = X_{00}^{-1} \sum_{j} X_{j0} \cdot D_{00}^j(\Omega) \quad (\text{A.2.4})$$

En utilisant les propriétés d'orthogonalité des matrices de Wigner qui permettent d'éliminer les cross-corrélations, et les propriétés de symétrie des coefficients de Clebsch-Gordan, les fonctions d'autocorrélation dipolaire s'écrivent finalement à l'aide des équations (A.1.1), (A.1.3) et (A.2.3) :

$$\begin{cases} \langle \mu_z(0) \cdot \mu_z(t) \rangle = \langle D_{00}^1(0) \cdot D_{00}^{1*}(t) \rangle \mu_l^2 + \langle D_{01}^1(0) \cdot D_{01}^{1*}(t) \rangle \mu_l^2 \\ \langle \mu_x(0) \cdot \mu_x(t) \rangle = \langle D_{10}^1(0) \cdot D_{10}^{1*}(t) \rangle \mu_l^2 + \langle D_{11}^1(0) \cdot D_{11}^{1*}(t) \rangle \mu_l^2 \end{cases} \quad (\text{A.2.5})$$

où  $\langle D_{lm}^1(0) \cdot D_{lm}^{1*}(t) \rangle$  est donné par la relation :

$$\langle D_{lm}^1(0) \cdot D_{lm}^1(t) \rangle = \sum_k A_{lm}^k \cdot e^{-\frac{t}{\tau_{lm}^k}} \quad (\text{A.2.6})$$

avec

$$\begin{cases} \tau_{lm}^k = - \left( D_{\perp} \cdot \alpha_{lm}^k \right)^{-1} \\ A_{lm}^k = \frac{1}{3} \sum_{i,j} (2j+1) \begin{pmatrix} j & l & m \\ k & i & j \end{pmatrix} X_{ki}^{lm} \cdot X_{jk}^{lm} \langle D_{00}^j \rangle C(j, i, 0, l) C(j, i, 0, m) \\ \langle D_{00}^j \rangle = X_{00}^{-1} \cdot X_{j0} / (2j+1) \end{cases}$$

Pour des molécules sphériques nous avons de plus :

$$\begin{cases} D_{||} / D_{\perp} = 1 \\ \langle D_{lm}^1(0) \cdot D_{lm}^{1*}(t) \rangle = \langle D_{me}^1(0) \cdot D_{me}^{1*}(t) \rangle \end{cases} \quad (\text{A.2.7})$$

### A.1.3 Résolution numérique

---

La résolution numérique de ces systèmes d'équations a été effectuée au laboratoire sur différentes formes de potentiel  $U_N$  développé à l'ordre 2, et en tenant compte d'une anisotropie des coefficients de diffusion [6,7].

Elle montre qu'en première approximation un seul terme ( $k=1$ ) intervient dans le développement (A.2.6), les autres restant négligeables. Les variations des facteurs  $\alpha_{1m}^1$  et  $A_{1m}^1$  en fonction du paramètre d'ordre  $\langle P_2 \rangle$  sont données sur les figures A.1.1 et A.1.2.

L'influence de l'anisotropie des coefficients de diffusion apparaît sur les équations (A.1.9), (A.2.0). Ces équations montrent que cette influence n'existe que pour  $m$  différent de zéro, et qu'elle n'apparaît que pour les facteurs  $\alpha_{1m}^k$  dont la variation est linéaire avec  $D_{//} / D_{\perp}$ . Cette variation est illustrée sur la figure A.1.3 pour un potentiel et un paramètre d'ordre  $\langle P_2 \rangle$  donné.

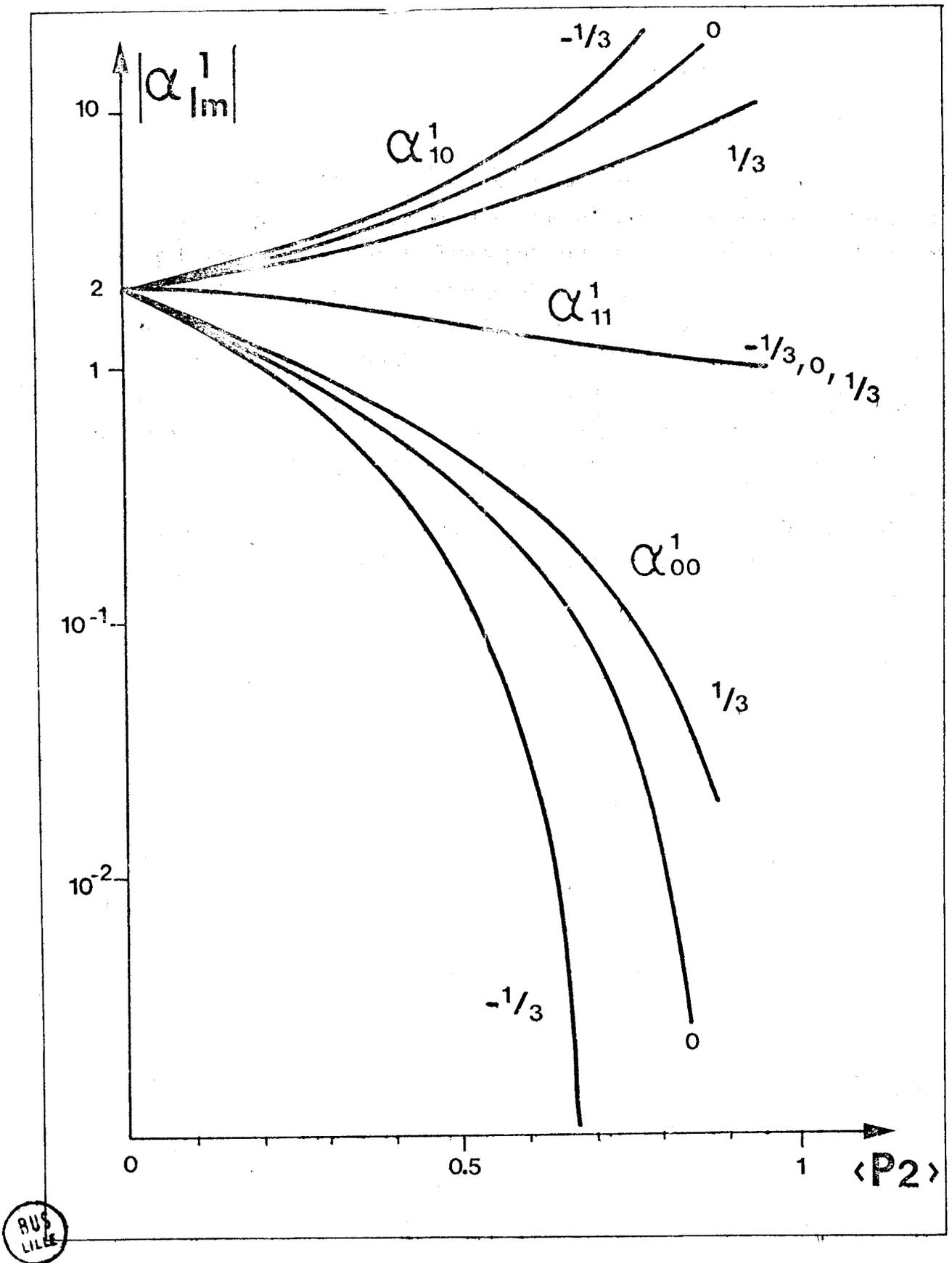


figure A.1.1

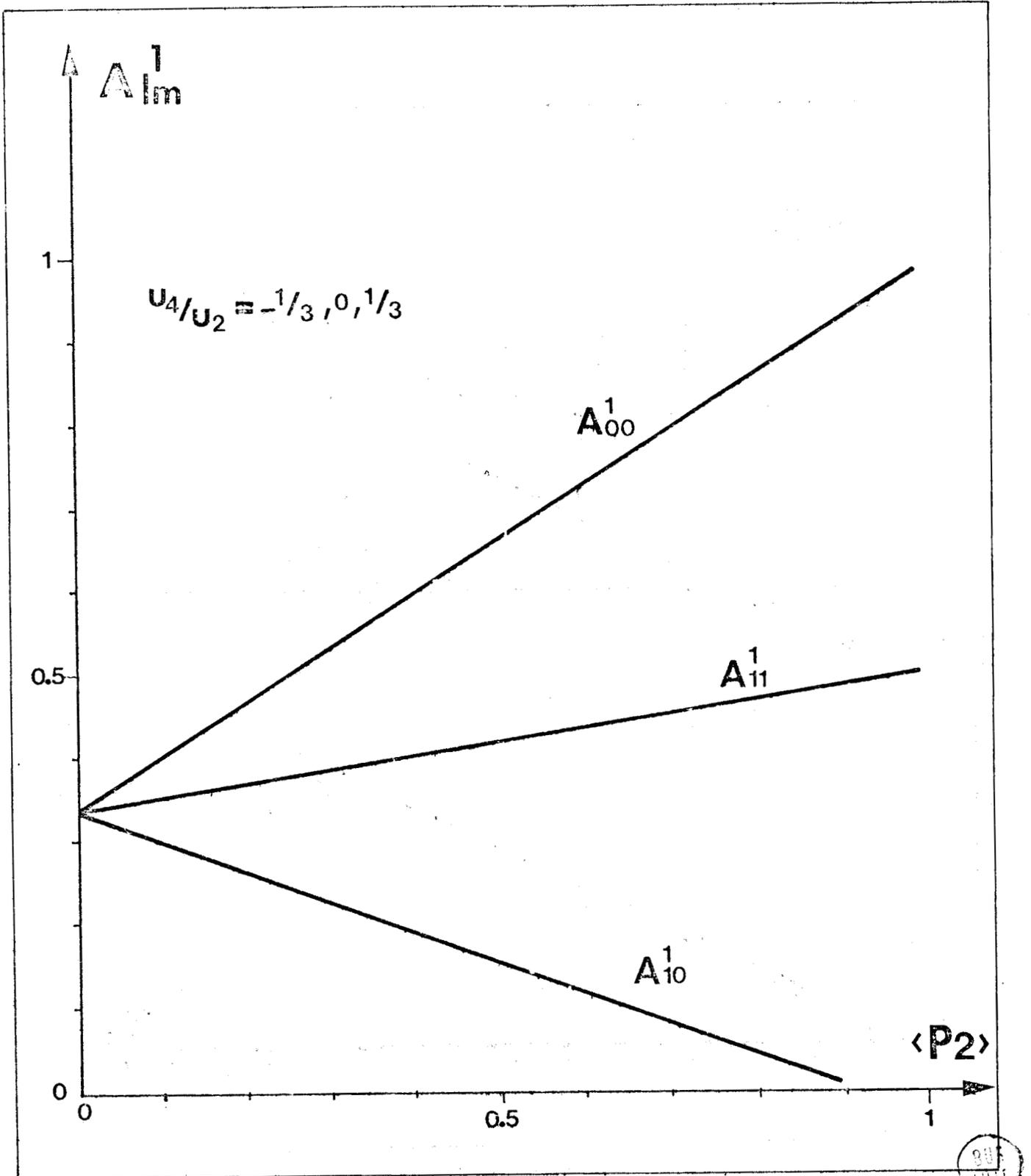


figure A.1.2



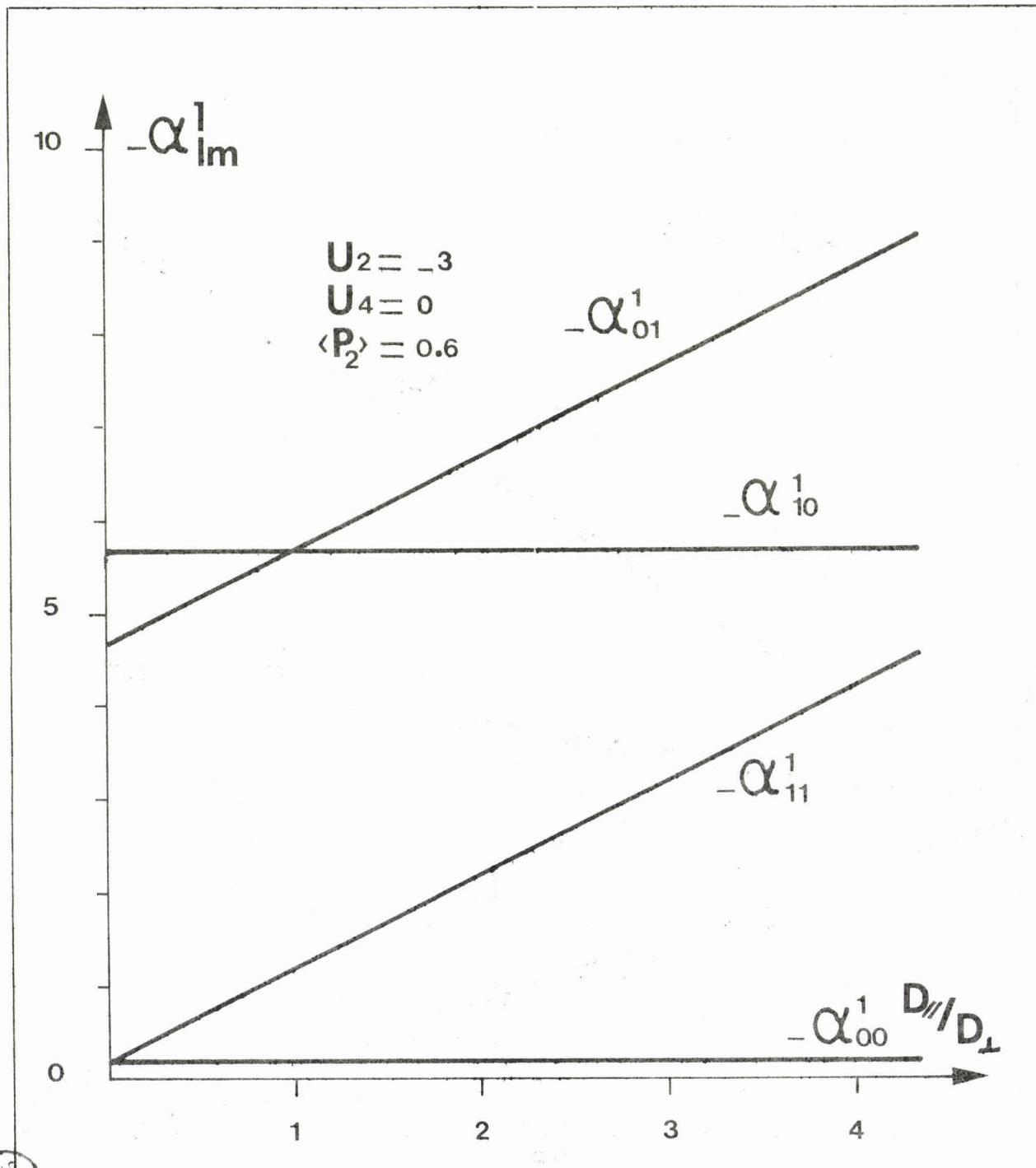


figure A.1.3

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] P.L. NORDIO, G.RIGATTI, U.SEGRE,  
-----  
Mol.Phys,25,1,129 ( 1973 )
- [2] P.L. NORDIO, U.SEGRE, Nuovo Cimento,  
-----  
63 B, 1, 322 ( 1981 )
- [3] A.J.MARTIN, G.MEIER, A.SAUPE, Symp.Faraday  
-----  
Soc., 5, 119 ( 1971 )
- [4] M.E. ROSE , "Elementary Theory of Angular  
-----  
Momentum," Wiley ( 1957 )
- [5] P.L.NORDIO, P.BUSOLIN, J.Chem.Phys.,  
-----  
55, 12, 5485 ( 1971 )
- [6] D.LIPPENS, Thèse 3<sup>e</sup> cycle, Lille ( 1978 )  
-----
- [7] C.DRUON , analyse en cours  
-----

## ANNEXE II

---

UTILISATION DE LA METHODE DES DIFFERENCES FINIES

A LA CHARACTERISATION DE LA CELLULE A

CONSTANTES DISTRIBUEES

La méthode des différences finies est une méthode numérique particulièrement adaptée à la résolution des équations aux dérivées partielles [1,2]. Elle est utilisée notamment pour la détermination des paramètres des lignes de transmission dont le mode fondamental est T.E.M. ou quasi-T.E.M [3].

Nous avons adapté et développé cette méthode à l'étude de la structure de la cellule à constantes distribuées décrite au chapitre IV. Dans l'approximation T.E.M. , le problème se ramène à la résolution de l'équation de Laplace dans un plan de section droite de la cellule.

A 2.1. Calcul du potentiel dans l'espace inter-électrodes

Soit à résoudre l'équation de Laplace

$$\nabla^2 V = 0 \quad (A 2.1)$$

où  $V$  est le potentiel dans l'espace inter-conducteurs de la cellule à constantes distribuées de la figure IV.3.

Par raison de symétrie et de façon à limiter l'occupation mémoire du calculateur, nous n'étudions que le quart de la structure schématisé sur la figure A 2.1.

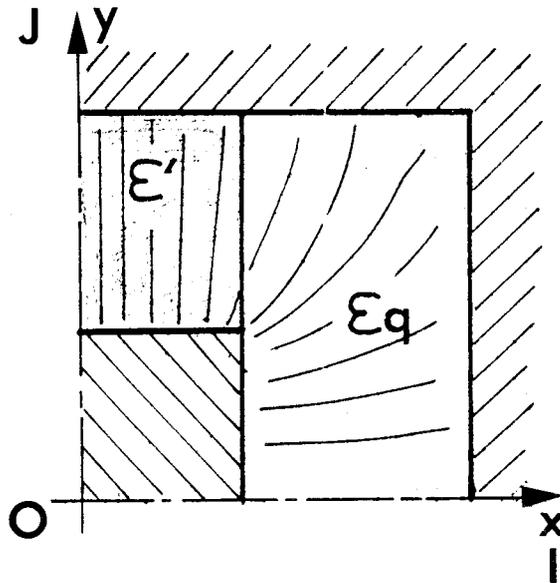


figure A 2.1

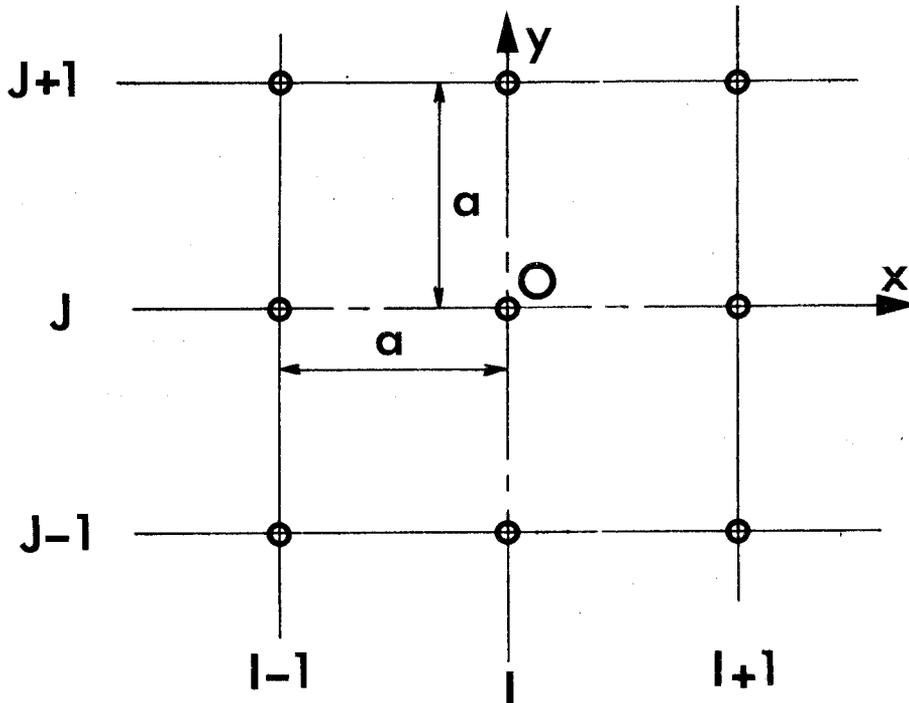
Ainsi, on est amené, dans le plan Oxy, à résoudre l'équation [1] :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} = 0 \quad (A.2.2)$$

La résolution de cette équation s'obtient à l'aide d'un quadrillage du plan  $x, y$  par des droites  $x=\text{constante}$  et  $y=\text{constante}$ .

Chaque noeud du réseau ainsi obtenu est repéré par les indices  $I$  et  $J$ .

Nous supposons, pour simplifier, que le réseau est à pas  $a$  constant selon les deux axes  $Ox$  et  $Oy$  ( figure A.2.2 )



- figure A 2.2 -

Si le pas  $a$  est assez petit, nous pouvons, à l'aide d'un développement en série de Taylor, exprimer le potentiel au noeud  $( I, J )$ , en fonction du potentiel des noeuds les plus proches.

A l'ordre 2, c'est à dire en ne considérant que les quatre noeuds les plus voisins, l'équation de Laplace discrétisée devient [1] :

$$4V[I, J] = V[I, J+1] + V[I, J-1] + V[I+1, J] + V[I-1, J] \quad ( A 2.3 )$$

Ainsi, la procédure consiste d'abord à prendre une première approximation de la fonction  $V$  en chaque noeud du réseau, puis, en suivant un ordre de parcours prédéterminé, à calculer de proche en proche les potentiels  $V ( I, J )$  avec une précision que l'on a défini à l'avance .

Il est nécessaire, au préalable, de préciser les conditions aux limites sur le conducteur interne ( 0 Volt ), sur le conducteur externe ( 1 Volt ) ainsi qu'à la séparation entre les deux diélectriques de permittivités respectives  $\epsilon'$  pour l'échantillon, et  $\epsilon'_q$  pour le quartz ( figure A 2.1 ). Cette dernière condition en terme de différences finies se traduit par la relation :

$$2 \cdot \left(1 + \frac{\epsilon'}{\epsilon_0}\right) \cdot V[I, J] = V[I+1, J] + \frac{1}{2} V[I, J+1] + \frac{1}{2} V[I, J-1] + \frac{\epsilon'}{\epsilon_0} \cdot \left[ V[I-1, J] + \frac{1}{2} V[I, J+1] + \frac{1}{2} V[I, J-1] \right] \quad (\text{A 2.4})$$

Il est possible d'accélérer la convergence du calcul en introduisant dans la procédure un facteur empirique d'accélération [2] .

La précision de la méthode peut-être améliorée en effectuant le développement en série de Taylor à l'ordre 6, c'est à dire en faisant intervenir les huit noeuds les plus proches du noeud ( I, J ) ( figure A 2.2 ). Par comparaison avec le résultat obtenu à l'ordre 2, on peut ainsi définir la valeur optimale du pas de quadrillage assurant une précision suffisante tout en limitant l'occupation mémoire du calculateur.

#### A 2.2. Détermination des caractéristiques de la ligne de transmission.

---

Connaissant la distribution du potentiel dans l'espace inter-conducteurs, il est aisé de déterminer les caractéristiques de la ligne. La méthode la plus simple, mais aussi la plus approximative, consiste à appliquer le théorème de Gauss en entourant le conducteur central par un rectangle passant par les centres de certains carrés du réseau.

Nous pouvons ainsi calculer le flux du vecteur déplacement à travers cette surface. Nous en déduisons alors la capacité par unité de longueur entre les deux conducteurs.

Le milieu étant, hétérogène, nous effectuons cette opération dans les deux cas suivants :

- Espace inter-conducteurs ne contenant que de l'air: détermination de la capacité équivalente  $C_0$  .

- Espace inter-conducteurs ayant la structure réelle de la figure A 2.1 : détermination de la capacité équivalente  $C_1$

On en déduit une permittivité équivalente relative  $\epsilon'_{eff}$  du milieu hétérogène donné par la relation :

$$\epsilon'_{eff} = \frac{C_1}{C_0} \quad (\text{A 2.5})$$

Les paramètres caractéristiques de la ligne que sont l'impédance caractéristique  $Z_c$ , et la constante de propagation  $k$ , sont alors donnés par la relation :

$$\begin{cases} Z_c = V_0^{-1} (C_0 C_1)^{-1/2} \\ k = \epsilon_f'^{-1/2} = C_0^{1/2} C_1^{-1/2} \end{cases} \quad ( A 2.6 )$$

où  $V_0$  est la vitesse de la lumière.

La résolution numérique de ce problème a été développée au laboratoire sur un ordinateur H.P. 9835. Les résultats obtenus pour  $Z_c$  et  $k$  en fonction de la permittivité  $\epsilon'$  de la substance étudiée sont donnés sur la figure A 2.3.

En première approximation, nous avons adopté, dans ce calcul, la valeur réelle  $\epsilon_q' = 3,77$  pour la permittivité du quartz.

Cette valeur a été mesurée au laboratoire à 10 GHz à l'aide d'un montage réflectométrique classique [ 4 ]. Nous avons pu vérifier également que les pertes du quartz étaient bien négligeables dans cette gamme de fréquences. Ces résultats confirment les valeurs données par le constructeur [ 5 ].

On peut améliorer notablement la précision de la méthode en remplaçant le calcul des capacités respectives à l'aide du théorème de Gauss, par le calcul de l'énergie contenue dans l'espace inter-conducteur. Cette méthode nécessite toutefois un temps calcul plus important.

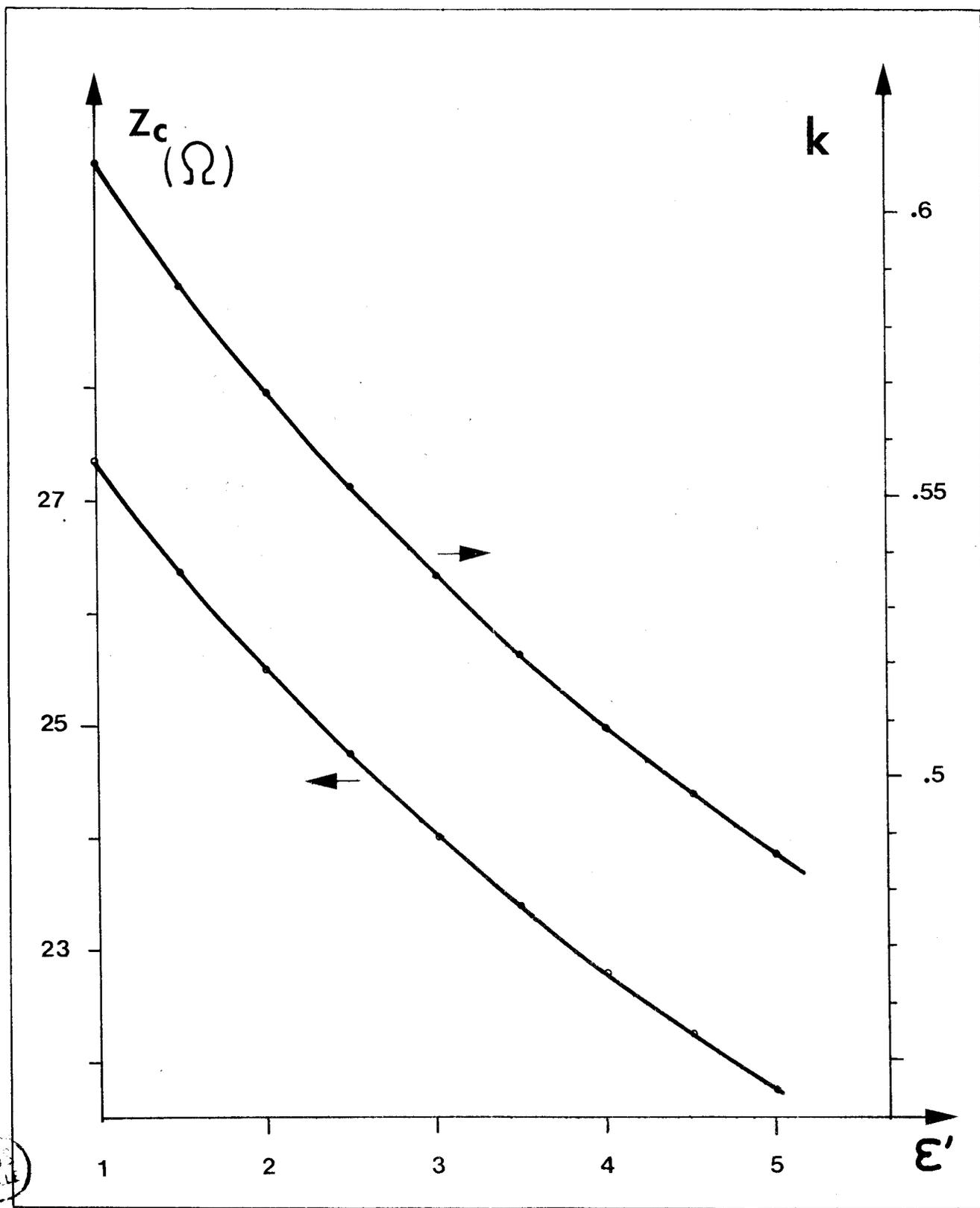


figure A.2.3



## BIBLIOGRAPHIE

1 H.E. GREEN

I.E.E.E. Trans. M.T.T. 13,676 ( 1965 )

2 P. PELLETIER

"Techniques numériques appliquées au calcul scientifique"  
Masson, Paris ( 1971 )

3 S. TOUTAIN

Thèse 3<sup>ème</sup> cycle, Lille ( 1975 )

4 T. GOUTSMEDT

D.E.A. Lille ( 1979 )

5 Notice Société ELECTRO-QUARTZ

Nemours, France

## ANNEXE III

### METHODE DE CALCUL DU TENSEUR POLARISABILITE

#### MOLECULAIRE

Cette méthode, déjà très ancienne [1,2,3] repose sur l'hypothèse que le moment dipolaire d'une molécule est la somme vectorielle des moments des groupements ou des liaisons qui la composent. Elle a été reprise et décrite plus récemment dans la littérature [4]. Nous en rappelons ici les étapes essentielles en précisant les hypothèses utilisées.

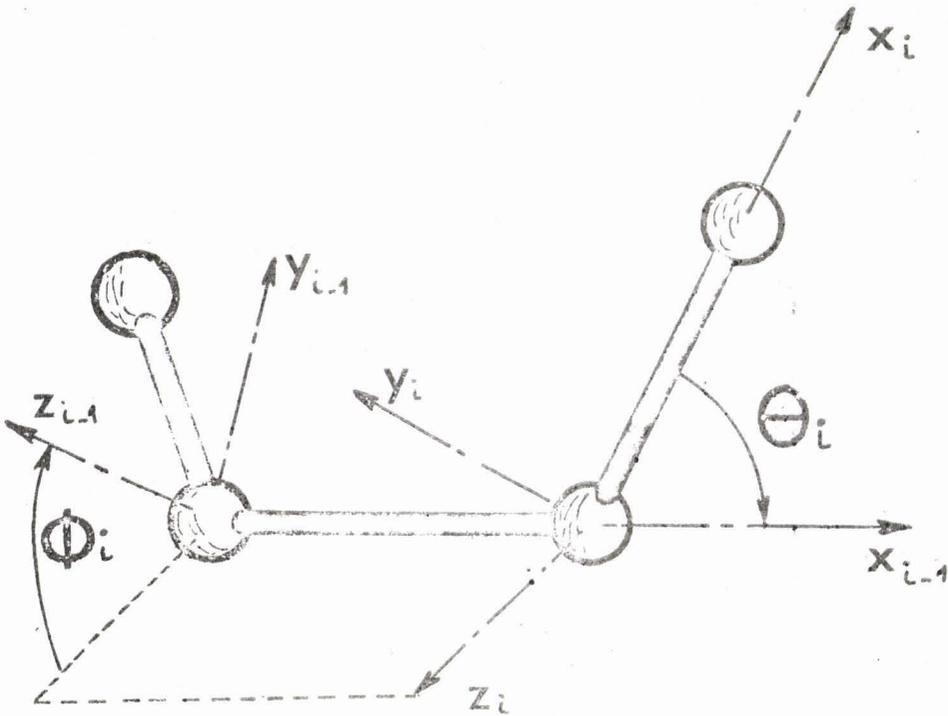
Nous utilisons, dans cette annexe, la notation tensorielle sans l'indiquer explicitement dans le texte pour ne pas alourdir les équations. Toutes les grandeurs utilisées sont d'ordre 3, et l'ordre est 3x3 pour les opérateurs de transformation.

A 3.1. Généralités, hypothèses

Considérons une liaison notée  $i$ . Dans les axes propres de cette liaison, son tenseur polarisabilité  $b_i$  s'écrit :

$$b_i = \begin{vmatrix} b_{li} & 0 & 0 \\ 0 & b_{ti} & 0 \\ 0 & 0 & b_{\sigma i} \end{vmatrix} \quad (A 3.1)$$

Envisageons maintenant deux liaisons successives  $i$  et  $i - 1$  représentées sur la figure A 3.1 .



- figure A 3.1 -

L'axe  $y_i$  est pris dans le plan  $\{x_i ; x_{i-1}\}$  et tel que l'angle  $(\vec{y}_i ; -\vec{x}_{i-1})$  soit aigu.

Nous allons exprimer  $b_i$  dans le système d'axes de la liaison  $i-1$ . Le passage du système d'axes  $i$  au système d'axes  $i-1$  s'effectue à l'aide de deux transformations élémentaires successives :

- rotation de l'angle  $\theta_i$  autour de  $z_i$

- rotation de l'angle  $\phi_i$  autour de  $x_{i-1}$

Ainsi, nous devons faire intervenir l'opérateur rotation  $A_i$  défini par la relation :

$$A_i = \phi_i \cdot \theta_i \quad (A 3.2)$$

avec

$$\phi_i = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\phi_i & -\sin\phi_i \\ 0 & \sin\phi_i & \cos\phi_i \end{vmatrix}$$

et

$$\theta_i = \begin{vmatrix} \cos\theta_i & -\sin\theta_i & 0 \\ \sin\theta_i & \cos\theta_i & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

Nous obtenons alors :

$$b_{i-1} = A_i \cdot b_i \cdot A_i^{-1} \quad (A 3.3)$$

De même,  $b_i$ , exprimé dans le système  $i-2$ , s'écrirait:

$$b_{i-2} = A_{i-1} \cdot A_i \cdot b_i \cdot A_i^{-1} \cdot A_{i-1}^{-1}$$

Ainsi,  $b_i$  peut être exprimé dans n'importe quel système d'axes.

Il suffit donc de procéder de cette façon pour toutes les liaisons et de rapporter les polarisabilités à un même système et de faire la somme pour avoir la polarisabilité totale de la molécule dans ce système.

Pour effectuer cette sommation nous allons d'abord définir le système de notation utilisé.

Nous désignons la liaison générale par  $j_1 j_2 \dots j_i$  en partant de la liaison  $j_1 = 1$ .

Un exemple est illustré sur la figure A 3.2

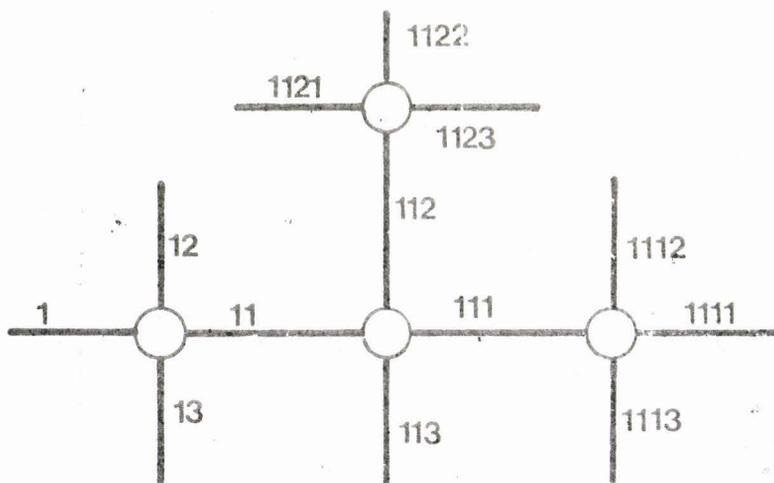


figure A 3.2

Ainsi, le tenseur polarisabilité de la liaison  $j_1 j_2 \dots j_k$  ramenée au système 1 s'écrit :

$$\prod_{k=2}^i A_{j_k} \cdot b_{j_1 j_2 \dots j_k} \cdot \prod_{k=i}^2 A_{j_k}^{-1}$$

Si, de plus, l'on rapporte la polarisabilité calculée dans le système I à la polarisabilité dans un système quelconque, par exemple, les axes principaux de la molécule, il faut rajouter une transformation  $A_j = A_1$ . Finalement, nous pouvons écrire la polarisabilité totale sous la forme :

$$\alpha = \sum_{i=1}^3 \frac{1}{\prod_{k=1}^i A_k} \cdot b_i \cdot \frac{1}{\prod_{k=i}^3 A_k^{-1}} \quad (\text{A 3.5})$$

Cette méthode classique est considérablement simplifiée si l'on considère le tenseur élémentaire  $b_i$  comme la superposition d'un tenseur isotrope et d'un tenseur anisotrope. En effet nous pouvons écrire :

$$b_i = \bar{b}_i \cdot I + \begin{vmatrix} \frac{1}{3}(2b_{li} - b_{ti} - b_{vi}) & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3}(2b_{ti} - b_{li} - b_{vi}) & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{3}(2b_{vi} - b_{li} - b_{ti}) \end{vmatrix} \quad (\text{A 3.6})$$

où I est le tenseur unité, et  $\bar{b}_i$  est donné par :

$$\bar{b}_i = \frac{b_{li} + b_{ti} + b_{vi}}{3}$$

Introduisons les deux quantités  $\gamma_i$  et  $\delta_i$  définies par les relations :

$$\begin{cases} \gamma_i = \frac{1}{2} [2b_{li} - b_{ti} - b_{vi}] \\ \delta_i = \frac{1}{2} [b_{ti} - b_{vi}] \end{cases} \quad (\text{A 3.7})$$

Nous obtenons finalement :

$$b_i = \bar{b}_i \cdot I + \frac{1}{3} \cdot \gamma_i \cdot F + \delta_i \cdot G \quad (\text{A 3.8})$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{l}
 I = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \\
 F = \begin{vmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} \\
 G = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}
 \end{array} \right.$$

Ainsi, l'équation. ( A 3.5 ) devient :

$$\alpha = I \cdot \sum_{\text{liaisons}} \bar{b} \frac{1}{\sqrt{r^2 - d_i}} + \frac{1}{3} \sum_{\text{liaisons}} \gamma \frac{1}{\sqrt{r^2 - d_i}} \cdot F \frac{1}{\sqrt{r^2 - d_i}} + \sum_{\text{liaisons}} \delta \frac{1}{\sqrt{r^2 - d_i}} \cdot G \frac{1}{\sqrt{r^2 - d_i}} \quad (A 3.9)$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{l}
 F \frac{1}{\sqrt{r^2 - d_i}} = \prod_{k=1}^i A_{\sqrt{r^2 - d_k}} \cdot F \cdot \prod_{k=i}^1 A_{\sqrt{r^2 - d_k}}^{-1} \\
 G \frac{1}{\sqrt{r^2 - d_i}} = \prod_{k=1}^i A_{\sqrt{r^2 - d_k}} \cdot G \cdot \prod_{k=i}^1 A_{\sqrt{r^2 - d_k}}^{-1}
 \end{array} \right.$$

Ainsi le calcul le plus délicat ne fait intervenir que la géométrie de la molécule, les polarisabilités des différentes liaisons n'intervenant qu'en fin de calcul.

Effectuons maintenant l'hypothèse que les liaisons sont toutes symétriques autour de leur grand axe. Cette approximation est vérifiée dans

la plupart des cas pour les structures nématogènes rencontrées.

Ainsi :

$$\int_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{r^3} \frac{d^2 \mathbf{r}}{d\Omega} = 0$$

et

$$\chi_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{r^3} \frac{d^2 \mathbf{r}}{d\Omega} = (b_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{r^3} \frac{d^2 \mathbf{r}}{d\Omega} - b_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{r^3} \frac{d^2 \mathbf{r}}{d\Omega}) \quad \text{est}$$

l'anisotropie de polarisabilité de la liaison. Dans cette hypothèse, l'équation (A 3.9) devient :

$$\alpha = I \cdot \sum_{\text{liaisons } \mathbb{R}^3} \bar{b}_{\mathbb{R}^3} + \frac{1}{3} \sum_{\text{liaisons } \mathbb{R}^3} \chi_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{r^3} \frac{d^2 \mathbf{r}}{d\Omega} \cdot \mathbf{F}_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{r^3} \frac{d^2 \mathbf{r}}{d\Omega} \quad (\text{A 3.10})$$

### A 3.2 Cas particulier d'une structure tétraédrique :

-----  
 Application à une chaîne alkyl  
 -----

Considérons une structure tétraédrique représentée par la figure A 3.3

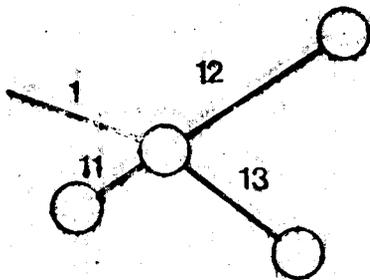


figure A 3.3

Nous supposons simplement que les liaisons 1, 11, 12 et 13 sont symétriques autour de leur grand axe ( $\delta_i = 0$ ), et qu'elles sont telles que  $\theta_{11} = \theta_{12} = \theta_{13} = \arccos 1/3$ .

L'accroissement de polarisabilité  $\Delta\alpha$  dû aux liaisons 11, 12, 13, à la polarisabilité de la molécule, rapporté à un système d'axes quelconques, s'écrit d'après (A 3.10) :

$$\Delta\alpha = I \cdot [\bar{b}_{11} + \bar{b}_{12} + \bar{b}_{13}] + \frac{1}{3} \cdot A_1 \cdot [\chi_{11} \cdot A_{11} \cdot F_{11}^{-1} + \chi_{12} \cdot A_{12} \cdot F_{12}^{-1} + \chi_{13} \cdot A_{13} \cdot F_{13}^{-1}] \cdot A_1^{-1}$$

(A 3.11)

Si de plus les trois liaisons 11, 12 et 13 sont de même type, nous avons les relations :

$$\begin{cases} \bar{b}_{11} = \bar{b}_{12} = \bar{b}_{13} \\ \gamma_{11} = \gamma_{12} = \gamma_{13} \end{cases} \quad (\text{A 3.12})$$

Dans ce cas, la relation (A 3.11) devient :

$$\Delta\alpha = 3 \cdot \bar{b}_{11} \cdot I + \frac{1}{3} \cdot \gamma_{11} \cdot A_1 \cdot [A_{11} F A_{11}^{-1} + A_{12} F A_{12}^{-1} + A_{13} F A_{13}^{-1}] \cdot A_1^{-1} \quad (\text{A 3.13})$$

Il est alors facile de montrer en calculant les opérateurs de transformation que l'on a la relation :

$$A_{11} F A_{11}^{-1} + A_{12} F A_{12}^{-1} + A_{13} F A_{13}^{-1} = -F \quad (\text{A 3.14})$$

Ainsi, l'accroissement  $\Delta\alpha$  du aux liaisons 11, 12 et 13 s'écrit finalement :

$$\Delta\alpha = 3 \cdot \bar{b}_{11} \cdot I - \frac{1}{3} \cdot \gamma_{11} \cdot A_1 \cdot F \cdot A_1^{-1} \quad (\text{A 3.15})$$

Considérons par exemple la molécule de méthane  $\text{CH}_4$ , le tenseur polarisabilité dans un système quelconque s'écrit :

$$\alpha = \bar{b}_{\text{CH}} + \frac{1}{3} \gamma_{\text{CH}} \cdot A_1 \cdot F \cdot A_1^{-1} + 3 \bar{b}_{\text{CH}} - \frac{1}{3} \gamma_{\text{CH}} \cdot A_1 \cdot F \cdot A_1^{-1} \quad (\text{A 3.16})$$

soit :

$$\alpha = 4 \cdot \bar{b}_{\text{CH}} \quad (\text{A 3.17})$$

Nous obtenons ainsi un tenseur isotrope même si la liaison C-H est considérée comme anisotrope ( $\gamma_{\text{CH}} \neq 0$ )

Appliquons maintenant ce calcul au cas de la chaîne alkyl  $C_n H_{2n+1}$ . Une telle molécule peut-être imaginée comme étant construite à partir de la molécule de méthane, en remplaçant un atome d'hydrogène par un groupement méthyl  $CH_3$ , et ainsi de suite.

Supposons que la  $i^{\text{ème}}$  liaison est une liaison C-H. Si l'atome d'hydrogène est remplacé par un groupement méthyl, cette liaison devient une liaison C-C et trois liaisons C-H sont ajoutées, soit  $i_1, i_2$  et  $i_3$ .

La polarisabilité est donc modifiée d'une valeur  $\Delta\alpha$ .

La partie anisotrope de l'équation (A 3.10) est modifiée d'une valeur  $\Delta\gamma$  donnée par la relation :

$$\Delta\gamma = -\frac{1}{3}\gamma_{CH} F_i + \frac{1}{3}\gamma_{CC} F_i + \frac{1}{3}\gamma_{CH} (F_{i_1} + F_{i_2} + F_{i_3})$$

$$\text{or } F_{i_1} + F_{i_2} + F_{i_3} = A_1 \dots A_i [A_i F A_i^{-1} + \dots] A_i^{-1} \dots A_1^{-1} \\ = -F_i \quad (\text{A 3.18})$$

$$\text{ainsi } \Delta\gamma = \frac{1}{3}\gamma_{CC} F_i - \frac{2}{3}\gamma_{CH} F_i \quad (\text{A 3.19})$$

Donc, en passant de C-H à C- $CH_3$ , la polarisabilité de la molécule est modifiée de la valeur :

$$\Delta\alpha = (\bar{b}_{CC} + 2\bar{b}_{CH}) I + \frac{1}{3}(\gamma_{CC} - 2\gamma_{CH}) F_i \quad (\text{A 3.20})$$

Finalement considérant le résultat obtenu pour le méthane  $CH_4$  (A 3.17), nous obtenons pour le tenseur polarisabilité de la chaîne :

$$\alpha = \bar{\alpha} \cdot I + \frac{1}{3}(\gamma_{CC} - 2\gamma_{CH}) \sum_{CC} F_i \quad (\text{A 3.21})$$

où  $\bar{\alpha}$  est la polarisabilité moyenne de toute la chaîne.

Si de plus on suppose que la liaison CH est isotrope ( $\gamma_{CH}=0$ ) [5], la relation (A 3.21) devient ;

$$\alpha = \bar{\alpha} \cdot I + \frac{1}{3}\gamma_{CC} \sum_{CC} F_i \quad (\text{A 3.22})$$

Ainsi, seul la structure de la chaîne par l'intermédiaire des liaisons C-C intervient dans le calcul, ce qui permet très aisément d'envisager différentes configurations.

## BIBLIOGRAPHIE

---

1 J.J. THOMSON

---

Phil.Mag.46,6,497 ( 1923 )

2 H. EYRING

---

Phys. Rev., 38,746 ( 1932 )

3 E.H.L MEYER, G.OTTERBEIN

---

Physik Z., 32,290 ( 1931 )

4 R.P. SMITH, E.M. MORTENSEN

---

J.Chem. Phys.,32,2,502 ( 1960 )

5 R.J.W. LE FEVRE

---

Adv. Phys.Org.Chem.,Vol.3,  
Acad.Press,London ( 1965 )

## ANNEXE IV

MOMENT DIPOLAIRE PERMANENT DE LA MOLECULE.

DIPOLÉS RIGIDES OU EN LIBRE ROTATION

Nous rappelons dans cette annexe les résultats des calculs du moment dipolaire permanent de la molécule en fonction des moments dipolaires des groupements qui la constituent  $\{1,2\}$  .

Différentes situations sont envisagées suivant que l'on admet qu'il existe ou n'existe pas des mouvements intramoléculaires,

A.4.1. Dipoles liés rigidement à la molécule

Nous rapportons l'ensemble des moments au référentiel lié à la molécule ( l, t, v ). Ainsi, les trois composantes du moment résultant sont données par la relation :

$$\mu_{\lambda} = \sum_{i=1}^n \mu_{\lambda i} \quad (\text{A.4.1})$$

$\lambda = l, t, v$

Dans le cas simplifié où tous les moments sont coplanaires, les composantes selon l'axe v sont nulles. Nous rencontrons une telle situation avec la plupart des substances étudiées dans ce mémoire. La partie centrale de la molécule porte un dipole situé dans le plan des deux noyaux aromatiques, l'ensemble constituant le corps rigide de la molécule.

Il suffit donc de connaître les composantes des moments élémentaires selon les deux axes l et t .

Le module du moment dipolaire résultant est alors donné par la relation :

$$\mu = \left[ \left( \sum_{i=1}^n \mu_{li} \right)^2 + \left( \sum_{i=1}^n \mu_{ti} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{A.4.2})$$

et son inclinaison  $\beta$  par rapport à l'axe longitudinal ( L ) de la molécule par la relation .

$$\beta = \text{Arctg} \frac{\sum_{i=1}^n \mu_{ti}}{\sum_{i=1}^n \mu_{li}} \quad (\text{A.4.3})$$

A.4.2. Dipoles en rotation libre

Envisageons maintenant le cas de n groupements polaires  $\mu_i$ . Chaque groupement polaire tourne en libre rotation autour d'une des liaisons de ce groupement. Dans ce cas, la valeur moyenne du carré du moment résultant est donné par l'expression :

$$\langle \mu^2 \rangle = \sum_{i=1}^n (\mu_i^2) + 2 \sum_{i \neq j}^n \mu_i \mu_j \cdot \vec{e}_i \cdot \vec{e}_j \cdot \cos \phi_i \cdot \cos \phi_j \quad (\text{A.4.4})$$

où  $\vec{a}_i$  est un vecteur unitaire porté par l'axe de rotation autour duquel tourne le dipole  $\vec{\mu}_i$  et  $\Phi_i$  l'angle entre les vecteurs  $\vec{\mu}_i$  et  $\vec{a}_i$ .

A.4.3. Cas général

Nous avons, dans ce cas, à la fois des groupements fixes ( indice k ), et des groupements en libre rotation ( indices i, j ).

En conservant les mêmes notations que précédemment, la valeur moyenne du carré du moment résultant est donné par la relation :

$$\begin{aligned} \langle \mu^2 \rangle = & \mu_0^2 + \sum_{i=1}^n \mu_i^2 \\ & + 2 \sum_{i=1}^n \mu_i (\mu_{0x} a_{ix} + \mu_{0y} a_{iy} + \mu_{0z} a_{iz}) \cos \Phi_i \\ & + 2 \sum_{i \neq j}^n \mu_i \mu_j (a_{ix} a_{jx} + a_{iy} a_{jy} + a_{iz} a_{jz}) \cos \Phi_i \cos \Phi_j \end{aligned} \quad (A.4.5)$$

avec 
$$\mu_0 = \left\{ \left( \sum_k \mu_{kx} \right)^2 + \left( \sum_k \mu_{ky} \right)^2 + \left( \sum_k \mu_{kz} \right)^2 \right\}^{1/2}$$

BIBLIOGRAPHIE



1. V.I. MINKIN, O.A. OSIPOV, Y.A. ZHDANOV,  
"Dipole Moments in Organic Chemistry,"  
Plenum Press, New-York ( 1970 )
2. T.S. GILMAN, J. Am. Chem. Soc.,  
88, 1861 ( 1966 )