

50376
1983
115

50376
1983
115

N° d'ordre : 572

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

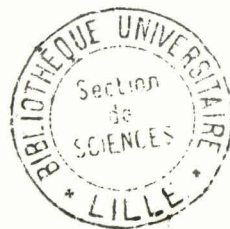
pour obtenir le titre de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Didier DECOSTER

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES ORDRES STATIQUE ET
DYNAMIQUE DANS DES PHASES LIQUIDES
ET MESOMORPHES**



Soutenu le 12 janvier 1983 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :	MM.	E.	CONSTANT	Président et Rapporteur
		J.	BILLARD	Rapporteur
		J.	PROST	Rapporteur
		M.	DELHAYE	Examineurs
		J.C.	DUBOIS	
		C.	DESTRADE	
		A.	CHAPOTON	

A mes Parents,

A ma Femme,

A mes Enfants.

Ce travail a été réalisé au "Centre Hyperfréquences et Semiconducteurs" de l'Université des Sciences et Techniques de Lille. Je veux, avant tout, exprimer ici ma profonde reconnaissance et mon respectueux attachement envers Monsieur le Professeur CONSTANT, Directeur du Centre. Il a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire, m'a proposé le sujet de cette thèse et a assuré personnellement la direction de ce travail. Je lui suis très redevable de m'avoir constamment encouragé, guidé et conseillé.

Un grand nombre d'expériences présentées dans ce mémoire ont été effectuées au "Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman" de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, dirigé par Monsieur le Professeur DELHAYE, Directeur d'Institut au C.N.R.S. , section de Lille-Thiais. Il m'a permis d'entreprendre une partie de mes recherches dans son laboratoire en collaboration avec Madame Monique CONSTANT, et me fait le très grand honneur de participer à mon jury. Je lui suis extrêmement reconnaissant.

Monsieur le Professeur BILLARD, Chef du Service de Physique du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, a toujours suivi mon travail avec intérêt et sympathie; il n'a jamais hésité à me prodiguer conseils et encouragements. Je le remercie d'avoir accepté de juger cette thèse et je tiens à l'assurer de ma plus profonde gratitude.

Au cours de discussions fructueuses, Monsieur J.PROST, Maître de Recherches au Centre P.Pascal de l'Université de Bordeaux, m'a fait profiter de ses critiques et suggestions qui se sont avérées très précieuses notamment pour la partie simulation numérique. Il a bien voulu examiner l'ensemble des résultats présentés dans ce mémoire. Je l'en remercie très vivement.

Monsieur J.C.DUBOIS, Chef du Laboratoire de Chimie du laboratoire Central de Recherches de la société Thomson-CSF, m'a témoigné beaucoup de sympathie. Il a toujours porté une attention particulière aux études et travaux effectués à Lille. Je suis très sensible à sa présence dans mon jury et je suis heureux de pouvoir lui exprimer ici mes plus sincères remerciements.

Monsieur C.DESTRADE, Maître-Assistant à l'Université de Bordeaux, m'a communiqué, au cours d'échanges enrichissants, dynamisme et confiance. Je le remercie vivement de participer à mon jury de thèse.

Malgré les nombreuses tâches qu'il se doit d'assumer, Monsieur A.CHAPOTON, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, responsable de l'équipe "Nouveaux Matériaux", a toujours su se rendre disponible. Ses grandes qualités de coeur, alliées à sa compétence, lui ont permis de résoudre bien des problèmes, scientifiques bien sûr, mais aussi et surtout humains. Qu'il ait accepté de faire partie de ce jury me fait particulièrement plaisir, et je l'en remercie.

L'ambiance dans laquelle se déroule un travail a, me semble-t-il, au moins autant d'importance que ce travail lui-même. J'ai eu la chance de mener mes recherches dans un climat détendu, une atmosphère saine d'échanges, de collaborations et de discussions.

A ce titre, je voudrais remercier ici très chaleureusement et très profondément Madame Monique CONSTANT du Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman de l'Université de Lille. Nous avons travaillé, au cours de cette étude, en étroite et amicale collaboration. Il faut souligner ici qu'elle m'a fait bénéficier de son expérience et qu'elle a participé très activement à la plupart des mesures de diffusion Raman; il est certain que sans sa participation, ce travail aurait été amputé d'un grand nombre de ses résultats, et cette thèse aurait perdu une grande partie de l'intérêt qu'elle peut susciter.

L'étude présentée ici est aussi indirectement, mais néanmoins très fortement, teintée de toute la vie de l'équipe "Nouveaux Matériaux" du Centre Hyperfréquences et Semiconducteurs, et des discussions qui ont eu lieu en son sein. Je remercie, à ce propos, MM J.P.PARNEIX et B.POURPRIX pour leur soutien très amical et MM J.M.WACRENIER et C.DRUON pour leur sympathique collaboration.

J'adresse tous mes remerciements à Monsieur Renaud FAUQUEMBERGUE du Centre Hyperfréquences et Semiconducteurs de l'Université de Lille pour les fréquentes et amicales discussions que nous avons échangées. Bien que le thème de ses recherches actuelles soit éloigné

de mes propres préoccupations, il n'a jamais hésité à me consacrer beaucoup de son temps et à me faire bénéficier de son expérience, aussi bien dans le domaine de la simulation numérique que, sur un plan plus général, dans la façon d'aborder et de mener une recherche.

Cette étude a également bénéficié des discussions et collaborations que nous avons eues avec l'ensemble des chercheurs du Centre Hyperfréquences et Semiconducteurs, du Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman de Lille, du laboratoire des Stases Anisotropes et du laboratoire de Spectroscopie Hertzienne. Qu'ils en soient tous remerciés ici.

La simulation numérique a été effectuée au Centre Interuniversitaire du Traitement de l'Information de Lille. J'y ai apprécié le soutien sympathique et efficace du personnel de ce centre et je l'en remercie; je mentionnerai tout particulièrement Monsieur Yvon TINEL dont l'aide amicale et compétente a été considérable pour la mise au point des programmes de calcul numérique.

Je tiens également à remercier Monsieur Jean Pierre LABAEYE, pour les nombreux services qu'il a pu me rendre, toujours avec chaleur et spontanéité .

Un grand merci et toutes mes excuses à Madame VANBREMEERSCH pour la tâche ingrate que je lui ai infligée lors de la frappe de cette thèse. J'imagine la dose de patience dont elle a dû faire preuve!

Enfin, qu'il me soit permis d'exprimer ici mes remerciements et ma reconnaissance envers l'ensemble du personnel administratif, technique et de service des UER d'IEEA et de Physique dont le talent et la compétence m'ont permis de mener à bien ce travail.

SOMMAIRE

1	INTRODUCTION GENERALE
9	<u>BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION GENERALE</u>

I PARTIE

ETUDE EXPERIMENTALE DE QUELQUES SUBSTANCES EN PHASES NEMATIQUE ET SMECTIQUE A

13	<u>INTRODUCTION</u>
15	<u>CHAPITRE I</u> SUBSTANCES ETUDIEES
18	<u>CHAPITRE II</u> ETUDE DE L'ORDRE ORIENTATIONNEL PAR DIFFUSION RAMAN
18	II.1 INTRODUCTION
19	II.2 PREPARATION DES ECHANTILLONS
20	II.3 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE
	II.3.1 Banc de mesure
	II.3.2 Identification des raies Raman étudiées
	II.3.3 Taux de dépolarisation et paramètres d'ordre

	II.3.4	Optimalisation de l'épaisseur des échantillons à l'aide de la microsonde Raman
	II.3.5	Résultats expérimentaux
	II.3.5.1	Taux de dépolarisation
	II.3.5.2	Paramètres d'ordre
	II.3.5.3	Tenseur Raman
	II.3.6	Discussion et première interprétation
45	II.4	ETUDE QUALITATIVE DE L'ORDRE ORIENTATIONNEL A L'AIDE DE LA MICROSONDE RAMAN
	II.4.1	Description de la microsonde Raman
	II.4.2	Résultats expérimentaux
	II.4.3	Discussion
	II.4.4	Conclusion
57	<u>CHAPITRE III</u>	ETUDE PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE LOINTAIN
57	III.1	INTRODUCTION
58	III.2	TECHNIQUES DE MESURE ET APPAREILLAGES
	III.2.1	Spectromètre à réseaux
	III.2.2	Laser submillimétrique
	III.2.2.1	Description et performances de la source
	III.2.2.2	Méthode de mesure du coefficient d'absorption
	III.2.2.3	Banc de mesure

68

III.3 ETUDES DES MODES ACTIFS EN INFRAROUGE LOINTAIN

III.3.1 Influence de la structure moléculaire

III.3.2 Influence d'une dilution

III.3.3 Comparaison avec la diffusion Raman

III.3.4 Conclusion

82

III.4 ETUDE DE L'ANISOTROPIE INFRAROUGE LOINTAIN

III.4.1 Influence d'un champ magnétique

III.4.2 Influence de la fréquence

III.4.3 Influence de la température

III.4.4 Etude des possibilités de détermination du paramètre
d'ordre $\langle P_2 \rangle$

III.4.5 Conclusion

93

CONCLUSION DE L'ETUDE EXPERIMENTALE

II PARTIE

ETUDE EXPERIMENTALE SUR ORDINATEUR

96	<u>INTRODUCTION</u>	
97	<u>CHAPITRE IV</u>	LES METHODES DE SIMULATION NUMERIQUE APPLIQUEES AUX PHASES FLUIDES
102	<u>CHAPITRE V</u>	PRESENTATION DE LA METHODE DE SIMULATION NUMERIQUE
102		V.1 HYPOTHESES
104		V.2 EQUATIONS DU MOUVEMENT ET PROCEDURE D'INTEGRATION
111		V.3 GRANDEURS CALCULEES
		V.3.1 Calcul des moyennes statistiques
		V.3.2 Grandeurs statiques
		V.3.3 Propriétés dynamiques
		V.3.4 Unités
120	<u>CHAPITRE VI</u>	LIMITES ET CONDITIONS D'APPLICATION DE LA METHODE DE SIMULATION
120		VI.1 LIMITES DUES AUX DIFFICULTES TECHNIQUES
121		VI.2 LIMITES LIEES AUX MECANISMES PHYSIQUES DONT ON NE TIENT PAS COMPTE
122		VI.3 CONCLUSION

123	<u>CHAPITRE VII</u>	APPLICATION DE LA METHODE NUMERIQUE A LA SIMULATION D'UN FLUIDE ANISOTROPE
123		VII.1 CHOIX DU POTENTIEL BINAIRE
127		VII.2 SIMULATION DE L'ARGON LIQUIDE
128		VII.3 CHOIX DES DONNEES POUR LA SIMULATION D'UN FLUIDE ANISOTROPE
129		VII.4 ETUDE DE LA STABILITE DU SYSTEME, DETERMINATION DE SA TEMPERATURE
133		VII.5 PROPRIETES STATIQUES
		VII.5.1 Mise en évidence d'une transition fluide nématique-isotrope
		VII.5.2 Distribution des centres de gravité
		VII.5.3 Corrélation orientationnelle à courte distance
138		VII.6 PROPRIETES DYNAMIQUES
		VII.6.1 Mouvements orientationnels
		VII.6.2 Mouvements translationnels
150		VII.7 CONCLUSION
153	<u>CHAPITRE VIII</u>	SIMULATION D'AUTRES PHASES MESOMORPHES
153		VIII.1 INTRODUCTION
154		VIII.2 INTERACTIONS DIPOLAIRES : LE MODELE
158		VIII.3 SIMULATION D'UN SMECTIQUE (PARTIELLEMENT) BICOUCHE

163 VIII.4 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA
STABILITE D'UN SMECTIQUE (PARTIELLEMENT)
BICOUCHE

168 VIII.5 CONCLUSION

169 CONCLUSION DE L'ETUDE SUR ORDINATEUR

171 CONCLUSION GENERALE

ANNEXES

178 ANNEXE A REPRESENTATION DES PARTICULES DANS LEUR BOITE
DIRECTEMENT EFFECTUEE PAR LE CALCULATEUR

180 ANNEXE B REMARQUES SUR LE CALCUL DES COEFFICIENTS DE
DIFFUSION TRANSLATIONNELLE

182 ANNEXE C ETUDE DE L'ETAT DU SYSTEME EN TENANT COMPTE DE
SA PRESSION

187 ANNEXE D ESSAI D'ETUDE DE L'INFLUENCE DU NOMBRE N DE
PARTICULES

189 BIBLIOGRAPHIE GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les recherches effectuées sur les phases mésomorphes se sont considérablement accrues ces dernières années, comme l'attestent le nombre de publications et l'importance des congrès et colloques consacrés à ce domaine. Les phases mésomorphes constituent en effet un état de la matière intermédiaire entre la phase liquide et la phase solide dont les propriétés originales, caractérisées par la fluidité de l'état liquide et l'ordre orientationnel (ou translationnel) de la phase solide, sont particulièrement intéressantes à étudier (1). Cet intérêt réside sans doute dans l'extraordinaire complexité des mécanismes physiques à l'origine des mésophases, dans la richesse des recherches qui en résulte, et dans les nombreuses applications dont sont l'objet ces substances (2). Cependant cette complexité apparaît à des échelles très différentes tant temporelles que spatiales, et le fossé qui sépare les phénomènes macroscopiques, observés dans un composant de visualisation, de la structure moléculaire, semble difficilement franchissable. Si les phénomènes macroscopiques (fluidité, ordre orientationnel ou translationnel à longue distance, mouvements hydrodynamiques très lents, effets de champ...) sont relativement bien connus (1,3), si les propriétés physiques caractéristiques des molécules le sont généralement, il reste à comprendre les mécanismes qui les relient. Aussi la démarche qui consiste à partir de la structure moléculaire pour en déduire l'ordre statique et dynamique est certes difficile, mais indispensable, et cette démarche suppose de s'intéresser d'abord aux mécanismes moléculaires à courte distance, très rapides, avant d'atteindre les propriétés macroscopiques. Une approche possible consiste à commencer par l'étude des phénomènes de dynamique moléculaire aux temps courts dans des liquides constitués de molécules susceptibles de donner naissance à des phases mésomorphes. Notre laboratoire a acquis, au cours de ces dernières

années, une certaine expérience dans l'étude de la dynamique moléculaire des liquides, et nous nous sommes donc demandés dans quelle mesure cette expérience pouvait s'appliquer aux problèmes des cristaux liquides.

Les travaux du laboratoire sur les phases liquides sont relatifs à l'étude de l'absorption dipolaire dans les gammes hertziennes, étendues aux gammes ultrahertziennes et à l'infrarouge lointain. En poursuivant aux plus hautes fréquences, les expériences de relaxation diélectrique dont les mécanismes sont connus et interprétés depuis longtemps (4), notre laboratoire a pu mettre en évidence les phénomènes d'absorption excédentaire et de retour à la transparence, liés à la dynamique moléculaire aux temps courts. Les premières expériences de ce type et les interprétations correspondantes, fondées sur le concept de fonction de corrélation introduit par Kubo (5), sont dues à Y.Leroy (6). Elles ont ensuite été complétées par R.Fauquembergue (7), en même temps que leur interprétation s'affinait notamment à l'aide des développements de Mori (8). Parallèlement, se développaient d'autres méthodes spectroscopiques, telles que la spectroscopie Raman, adaptées à l'étude de la dynamique moléculaire en phase liquide; et il s'avérait très vite que la comparaison des résultats fournis par plusieurs méthodes spectroscopiques permettait de mieux comprendre la dynamique orientationnelle des liquides. C'est ainsi que, poursuivant dans cette voie, notre laboratoire développait une fructueuse collaboration avec le Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman de Lille (9). L'interprétation fine des résultats acquis par diverses méthodes spectroscopiques (absorption dipolaire, diffusion Raman...), la description des mouvements orientationnels compatibles avec les résultats expérimentaux, se traduisaient par la mise au point d'une méthode de simulation de la dynamique moléculaire orientationnelle en phase liquide (10).

Le succès de ces méthodes d'investigation nous a suggéré la possibilité d'appliquer ces techniques : absorption dipolaire dans le domaine infrarouge lointain, spectroscopie Raman, simulation numérique, à l'étude de substances mésomorphes. Afin que ces études se rapprochent le plus possible de celles effectuées sur les liquides, nous nous sommes limités à la phase nématique qui ne se distingue de la phase liquide que par l'existence d'un ordre orientationnel selon une direction privilégiée, et à la phase smectique A qui possède, en plus, un ordre translationnel en couches le long de l'axe optique. Le travail que nous présentons dans ce mémoire s'inscrit donc dans le prolongement des études, effectuées au laboratoire, sur les liquides : il s'agit, en s'appuyant sur l'expérience acquise dans le domaine des liquides de tenter d'apporter quelques informations sur la dynamique moléculaire aux temps courts, et, peut-être, sur l'origine des mésophases à l'aide des techniques déjà citées : absorption dipolaire dans l'infrarouge lointain, diffusion Raman, simulation numérique.

Par analogie avec les liquides, la spectroscopie d'absorption infrarouge lointain doit permettre d'apporter des informations sur la dynamique moléculaire aux temps courts et sur les interactions à courte distance entre particules. D'ailleurs les quelques études expérimentales déjà effectuées (11, 12), suggèrent la présence des modes librationnels dans les spectres d'absorption infrarouge lointain de substances mésomorphes. De plus, quelques tentatives théoriques prévoient l'existence de tels modes dans cette gamme de fréquences (13). Nous nous sommes donc proposés d'étudier les propriétés spectrales de quelques substances nématique et smectique A dans le domaine infrarouge lointain.

La plupart des travaux effectués en diffusion Raman sont relatifs à la mise en évidence des différents modes vibrationnels en

relation avec la structure moléculaire (14). L'étude de l'élargissement des raies Raman a fait l'objet de plusieurs tentatives (15) ; celles-ci ont montré que cet élargissement est essentiellement d'ordre vibrationnel pour les molécules lourdes des substances mésogènes. A priori, l'analyse des profils spectraux ne peut donc guère apporter d'informations sur la nature des interactions à courtes distances entre particules. Cependant, depuis les travaux de Priestley et Perhan (16), la diffusion Raman est apparue comme un outil de choix pour l'étude de l'ordre orientationnel des phases mésomorphes. Dans le souci de comprendre les liens entre la structure moléculaire et l'ordre orientationnel, nous nous sommes demandés si nous ne pouvions pas utiliser cet outil pour sonder l'ordre orientationnel de quelques substances nématique et smectique A en fonction d'une modification progressive de la structure moléculaire. Et nous avons entrepris une telle étude dans le cadre d'une collaboration avec Monique Constant du Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman de Lille.

La nécessité de relier les interactions moléculaires aux propriétés macroscopiques, le succès des méthodes de simulation numérique appliquées aux liquides simples (17), nous ont incité à mettre au point une méthode de simulation de la dynamique moléculaire numérique. Cette démarche est, intellectuellement parlant, assez séduisante, puisqu'il s'agit, partant d'un potentiel à deux corps, donc d'une interaction binaire donnée, de calculer le mouvement au cours du temps d'un ensemble de particules, aussi bien d'un point de vue translationnel que rotationnel. Les grandeurs macroscopiques définissant le système physique sont alors obtenues en effectuant des moyennes statistiques sur l'ensemble des particules et sur le temps. Pour ce qui nous concerne, elle peut permettre de faire le lien entre la dynamique moléculaire aux temps courts déduite de l'infrarouge lointain, et le comportement macroscopique défini, dans le cadre de nos

expériences, par l'ordre orientationnel obtenu en spectroscopie Raman. En adoptant une démarche d'expérimentateur, on devrait pouvoir, par comparaison avec l'expérience vraie, affiner le potentiel à deux corps d'où l'on est parti.

Au delà de l'interprétation directe des expériences que nous avons effectuées en infrarouge lointain et en spectroscopie Raman, un autre aspect de la simulation numérique peut s'avérer intéressant : il s'agit de sa relative souplesse. Une fois cette simulation mise au point, on doit pouvoir utiliser cet outil pour tester un grand nombre de types d'interaction, ceux-ci représentant en quelque sorte l'extrême variété et richesse des phases mésomorphes. On peut même se demander si cet outil ne permet pas de trouver de nouveaux types de mésophases qui n'ont encore jamais été synthétisées.

Il ne faut cependant pas se cacher les difficultés techniques d'une telle opération. Si, sur le plan des principes, la méthode n'offre pas de grandes difficultés, les limites des calculateurs, surtout en rapidité d'exécution, ne permettent certainement pas de simuler un système physique proche de la réalité, aussi bien d'un point de vue nombre de particules que d'un point de vue temps pendant lequel on simule le système physique. C'est probablement ce qui explique que, jusqu'à présent, on ait volontairement ignoré cette approche de la physique des cristaux liquides. Il existe en effet, à notre connaissance, très peu de travaux sur les mésophases à partir de la simulation numérique. Les simulations de phases mésomorphes, les plus développées et les plus anciennes, sont celles fondées sur les méthodes de Monté Carlo, appliquées à des modèles fluides à deux ou trois dimensions (18), ou à des modèles de réseaux pour lesquels

seule la liberté orientationnelle est prise en compte (19). Les méthodes de dynamique moléculaire numériques sont encore plus balbutiantes et les premiers travaux dans ce domaine sont dus à J.Kushick et B.J.Berne (20). Cependant de récents résultats obtenus par Tsykalo (21) nous ont paru très encourageants et il nous a semblé intéressant de nous lancer dans cette voie, afin de disposer de cet outil qui peut devenir à la fois souple et puissant avec l'arrivée, sur le marché, de nouvelles générations d'ordinateurs.

Nous nous proposons, dans ce mémoire, de présenter les principaux résultats obtenus dans cette démarche très diversifiée et essentiellement expérimentale (dans la mesure où effectuer un calcul numérique peut être considéré comme une expérience dont les données sont parfaitement contrôlées) et dont l'objectif essentiel est l'étude de l'ordre orientationnel statique et dynamique existant en phase mésomorphe.

Dans une première partie, après avoir défini les critères qui nous ont guidés dans le choix des substances étudiées, nous présentons l'ensemble de nos résultats expérimentaux obtenus par spectroscopie. Nous donnons tout d'abord les résultats relatifs à l'étude de l'ordre orientationnel par diffusion Raman en décrivant les techniques de mesure, la méthodologie pour accéder à l'ordre orientationnel, ainsi que les principaux résultats obtenus en fonction de la structure moléculaire. Nous essayons d'en donner une première interprétation. Puis nous montrons comment l'utilisation de la microsonde Raman peut conduire à des informations sur les états de surface et sur les phénomènes de désorientation au sein de l'échantillon. Nous donnons ensuite les résultats obtenus par spectroscopie d'absorption infrarouge lointain en effectuant une étude

systematique des propriétés spectrales en fonction de la structure moléculaire. Nous essayons de dégager les principaux mécanismes responsables de ces propriétés spectrales. Nous mettons également en évidence un phénomène d'anisotropie d'absorption infrarouge lointain.

Dans une deuxième partie, nous présentons la méthode de simulation numérique de la dynamique moléculaire que nous avons mise au point. Nous l'appliquons tout d'abord à la simulation d'une substance la plus proche possible de l'un des corps étudié expérimentalement. Nous calculons, à partir d'un potentiel à deux corps, les grandeurs statiques (énergie interne, pression, température, paramètres d'ordre orientationnel et translationnel...) et dynamiques (fonctions de corrélation orientationnelle, fonction de corrélation du moment cinétique et de la vitesse translationnelle, coefficients de diffusion...) caractéristiques de la substance simulée et nous les confrontons à l'expérience. Puis nous modifions l'interaction binaire pour montrer la possibilité d'étudier une grande variété de types d'interaction. A titre d'exemple, nous étudions l'influence d'un dipole décentré sur la stabilité d'une phase smectique bicouche.

BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION GENERALE

- (1) P.G. De GENNES, The Physics of Liquid Crystals, Clarendon Press, Oxford (1974)
- (2) J.C.DUBOIS, Ann.Phys., 3 , 131 (1978)
- (3) G.DURAND , Les Houches, Summer School lectures, Gordon and Breach (1976)
- (4) P.DEBYE, Polar Molecules, Dover Publications, New York (1929)
- (5) R.KUBO Lectures in Theoretical Physics, Intersciences Pub. New York (1959)
- (6) Y.LEROY, E.CONSTANT et P.DESPLANQUES, J.Chem.Phys., 64, 1499 (1967)
- (7) R.FAUQUEMBERGUE, Y.LEROY et P.DESPLANQUES, C.R. Acad.Sci. Paris, Série B, 269, 701 (1969)
- (8) P.DESPLANQUES, Thèse d'Etat, Lille (1974)

- (9) M.CONSTANT et R.FAUQUEMBERGUE, J.Chem.Phys, 72, 2459 (1980)
R.FAUQUEMBERGUE, Thèse d'Etat, Lille (1977)
M.CONSTANT, Thèse d'Etat, Lille (1978)
- (10) R.FAUQUEMBERGUE, P.DESCHEERDER et M.CONSTANT, J. de Physique,
38, 21 (1977)
- (11) G.J.EVANS et M.EVANS, J.C.S. Faraday II, 73, 285 (1977)
- (12) S.VENUGOPALAN et S.N.PRASAD, J.Chem.Phys., 71, 5293 (1979)
- (13) P.L.NORDIO et U.SEGRE, Il Nuovo Cimento 63 B, 322 (1981)
- (14) G.VERGOTEN, Adv. Raman Spectrosc. 1, 219 (1972)
J.Le BRUMANT, M.JAFFRAIN et A.T.NGUYEN, J. de Physique, Coll. C3
40, 193 (1979)
N.I. AFANASYEVA et G.N. ZHIZHIN, Acta Phys.Polonica, A55,
769 (1979)
S.A. ASHER, R. STEARNS, T. URABE et P.S. PERSHAN, Mol.Cryst. Liq.
Cryst., 63 193 (1981)
A. TAKASE, S. SAKAGAMI et M.NAKAMIZO, Jap. J.App. Phys. 17,
1495 (1978)
- (15) B.J. BULKIN, K. BREZINSKI et T. KENNELLY, Mol. Cryst.Liq.Cryst.,
55, 53 (1979)
- (16) E.B. PRIESTLEY et P.S. PERSHAN, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 23, 369
(1973)

- (17) B. QUENTREC et C. BROT, Phys. Rev., 12, 272 (1975)
- (18) J. VIEILLARD - BARON, J.Chem.Phys, 56, 4729 (1972)
- (19) P.A. LEBWOLL et G. LASHER, Phys. Rev. A 6, 426 (1972)
H. MEIROWITCH, Chem. Phys., 21, 251 (1976)
J.Y. DENHAM, G.R. LUCKURST, C. ZANNONI et J.W. LEWIS, Mol.Cryst.
Liq.Cryst. 60, 185 (1980)
- (20) J. KUSHICK et B.J. BERNE, J.Chem. Phys., 64, 1382 (1976)
- (21) A.L. TSYKALO et A.D. BAGMET, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 46, 111 (1978)

1ÈRE PARTIE

ETUDE EXPERIMENTALE DE QUELQUES
SUBSTANCES EN PHASES NEMATIQUE ET
SMECTIQUE A

INTRODUCTION

Parmi les nombreuses techniques expérimentales qui permettent d'accéder à la connaissance des propriétés caractéristiques des substances nématiques et smectique A (1), nous avons choisi d'utiliser deux méthodes complémentaires :

La diffusion Raman et la spectrométrie Infrarouge Lointain (IRL).

La spectroscopie de diffusion Raman permet de sonder l'ordre orientationnel des phases mésomorphes; dans le cas de substances uniaxes, elle conduit à la mesure des paramètres d'ordre $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ définis par les expressions :

$$\langle P_2 \rangle = \frac{1}{2} \langle (3 \cos^2 \theta - 1) \rangle$$
$$\text{et } \langle P_4 \rangle = \frac{1}{8} \langle (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) \rangle ;$$

θ représente l'angle entre l'axe optique de la substance et l'axe moléculaire ; le symbole $\langle \rangle$ signifie valeur moyenne sur un ensemble de molécules. Un grand nombre de techniques, par exemple la mesure de l'indice optique (2,3,4,5), de la susceptibilité magnétique (6,7, 8, 9), de l'état de polarisation d'une onde infrarouge absorbée (10),

A cause de l'agitation thermique, les axes moléculaires s'écartent de l'axe optique. $\langle P_2 \rangle$ est lié à la moyenne de cet écart. $\langle P_4 \rangle$ apporte, en plus, une information sur la façon dont sont distribués les axes moléculaires.

de la R.M.N. (11), etc..., permettent la détermination de $\langle P_2 (\cos \Theta) \rangle$ mais, seules, quelques techniques, notamment la diffusion Raman (12,13, 14), la R.P.E (15) et les mesures de fluorescence (16,17) conduisent à la fois à $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$,

Nous avons étudié les variations avec la température des paramètres d'ordre $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ pour plusieurs substances à l'aide de la diffusion Raman. En outre, nous avons utilisé la microsonde Raman en vue d'obtenir des informations sur les états de surface et sur les phénomènes de désorientation au sein des échantillons.

La spectroscopie Infrarouge Lointain, quant à elle, devrait permettre de percevoir et d'analyser les mouvements orientationnels très rapides des molécules constituant une mésophase, tels les mouvements de libration, pourvu que les mésogènes étudiés soient constitués de molécules polaires (18,19) . Dans ces conditions, la spectroscopie submillimétrique pourrait fournir des informations relatives à la dynamique moléculaire aux temps courts.

CHAPITRE I

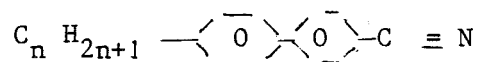
SUBSTANCES ETUDIÉES

Un certain nombre de conditions à satisfaire nous a guidés dans le choix des substances à étudier. Nous les résumons succinctement ci-dessous; elles doivent :

- être chimiquement stables.
- être constituées de molécules : possédant un mode actif en diffusion Raman qui soit pur, isolé des autres modes et bien défini par rapport à l'axe moléculaire, possédant un moment dipolaire permanent afin de permettre l'étude de l'absorption dipolaire en IRL et des modes librationnels qui pourraient s'y rattacher,
- posséder un domaine d'existence des phases mésomorphes accessible à l'expérience, c'est à dire autant que possible voisin de la température ambiante.

Parmi le grand nombre de substances mésogènes déjà synthétisées (20) , les composés de la série des alkylcyanobiphényles (21) de

formule



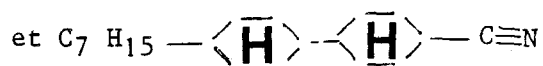
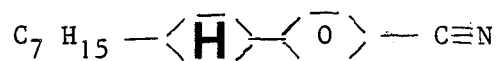
que nous noterons CB_5 , CB_7 , CB_8 ($n = 5, 7, 8$) respectent les conditions précitées : ils sont chimiquement stables, et le domaine d'existence des phases nématiques (CB_5 , CB_7) ou nématique et smectique A (CB_8) est voisin de la température ambiante (tableau I) ; le radical $-C\equiv N$ leur confère une forte activité en diffusion Raman et le mode correspondant est bien isolé des autres modes (12,13, 22) ; de plus le groupement $-C\equiv N$ est polaire et devrait rendre possible l'étude de l'absorption dipolaire en IRL ; de surcroît ce radical est colinéaire à l'axe moléculaire, ce qui facilite l'analyse des données expérimentales.

Tableau I : Composés étudiés.

			C—S _A	C—N ou S _A —N	N—I ou C—I
CB ₄	C ₄ H ₉	$\langle \overline{O} \rangle \langle \overline{O} \rangle - C \equiv N$	-	-	46,5°C
CB ₅	C ₅ H ₁₁	$\langle \overline{O} \rangle \langle \overline{O} \rangle - C \equiv N$	-	22,5°C	35°C
CB ₇	C ₇ H ₁₅	$\langle \overline{O} \rangle \langle \overline{O} \rangle - C \equiv N$	-	28,5°C	42°C
CB ₈	C ₈ H ₁₇	$\langle \overline{O} \rangle \langle \overline{O} \rangle - C \equiv N$	21°C	32,5°C	40°C
PCH ₇	C ₇ H ₁₅	$\langle \overline{H} \rangle \langle \overline{O} \rangle - C \equiv N$	-	30°C	57°C
CCH ₇	C ₇ H ₁₅	$\langle \overline{H} \rangle \langle \overline{H} \rangle - C \equiv N$	-	71°C	83°C

En outre, ces corps permettent une étude de l'influence d'une modification progressive de la longueur de la chaîne alkyl.

Dans le même ordre d'idée, dans le but d'étudier l'influence des noyaux, des expériences ont été également effectuées avec les dérivés 4(4'heptyle-cyclohexyle) cyanobenzène et 4(4'heptyle-cyclohexyle) cyanocyclohexane de formule respectivement :



couramment appelés P CH₇ et CCH₇ qui possèdent une phase nématique dont le domaine d'existence est rappelé tableau I.

Enfin ces substances sont utilisées, généralement en mélange eutectique avec d'autres composés, dans les affichages numériques et sont produits " industriellement " ; il est donc possible de s'en procurer en relative " grande quantité " , ce qui facilite la conception des cellules de mesure. Les alkylcyanobiphényles nous ont été fournis par la société B D H , et les dérivés cyclohexane par la société Merck.

CHAPITRE II

ETUDE DE L'ORDRE ORIENTATIONNEL PAR DIFFUSION RAMAN

II.1 INTRODUCTION

De nombreux travaux (12,13, 14) ont montré que l'étude de l'état de polarisation de la lumière Raman diffusée par une substance orientée permet d'accéder aux paramètres d'ordre $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$. Les premiers travaux sur ce sujet sont dus à Priestley et Pershan (12,23) sur le N-p'-(méthoxybenzylidène)-p-n-butylaniline (MB BA) en utilisant une molécule sonde le N-p'-(butoxybenzylidène)-p-cyanoaniline (BB CA).

Le principal résultat obtenu par ces auteurs a été la mise en évidence d'une valeur de $\langle P_4 \rangle$ négative ou très proche de zéro au voisinage de la température de clarification, résultat en total désaccord avec les prédictions de la théorie du champ moyen de Maier-Saupe (24). Ces travaux ont ensuite été repris et complétés par Heger (13), Aver Yanov (14), Miyano (25,26) sur des substances pures (CB₅ notamment) et ont confirmé le désaccord entre les valeurs de $\langle P_4 \rangle$ expérimentales et celles déduites de la théorie de Maier-Saupe. Tout récemment, une étude effectuée par Kobinata (27,28) sur le β -carotène utilisé comme molécule sonde dans le MBBA et le CB₅ contredirait les résultats obtenus par les auteurs antérieurs et conduirait à un $\langle P_4 \rangle$ du MBBA et du CB₅ encore positif à la température de clarification, assez proche du $\langle P_4 \rangle$ de Maier-Saupe. Les résultats relatifs

au $\langle P_4 \rangle$ en phase nématique sont donc encore sujets à controverse.

Dans ce mémoire, nous présentons nos travaux effectués sur les composés CB_7 , CB_8 et PCH_7 purs. Nous avons également effectué quelques mesures sur le CB_5 que nous avons utilisé comme corps de référence par comparaison avec les résultats de Miyano (26) . Deux méthodes d'investigation ont été choisies. La première utilise un spectromètre Raman conventionnel et permet la détermination quantitative des paramètres d'ordre $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ en fonction de la température. La seconde utilise la microsonde Raman dont le principal avantage réside dans la possibilité d'analyser un microvolume d'échantillon; cette méthode a été utilisée pour étudier qualitativement l'ordre orientationnel en surface et les phénomènes de désorientation au sein de la substance.

II.2 PREPARATION DES ECHANTILLONS

Nous avons procédé selon une méthode déjà décrite par ailleurs (29). Le cristal liquide nématique est introduit par capillarité entre deux lames de verre séparées par des cales de mylar (figure II.1). L'orientation homogène (ou planaire: parallèle aux lames de verre) des substances a été obtenue par frottement des lames de verre. Les échantillons orientés homéotropes (perpendiculaire aux lames de verre) ont été obtenus en traitant les lames de verre au bromure d'hexadécyle triméthyle ammonium. La qualité de l'alignement des échantillons a été systématiquement vérifiée au microscope polarisant avant et après l'étude en diffusion Raman; les

images conoscopiques ont également été observées. L'ensemble échantillon et lames de verre ainsi obtenu est placé sur un support en laiton (figure II.1) dont la température est régulée à $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ près.

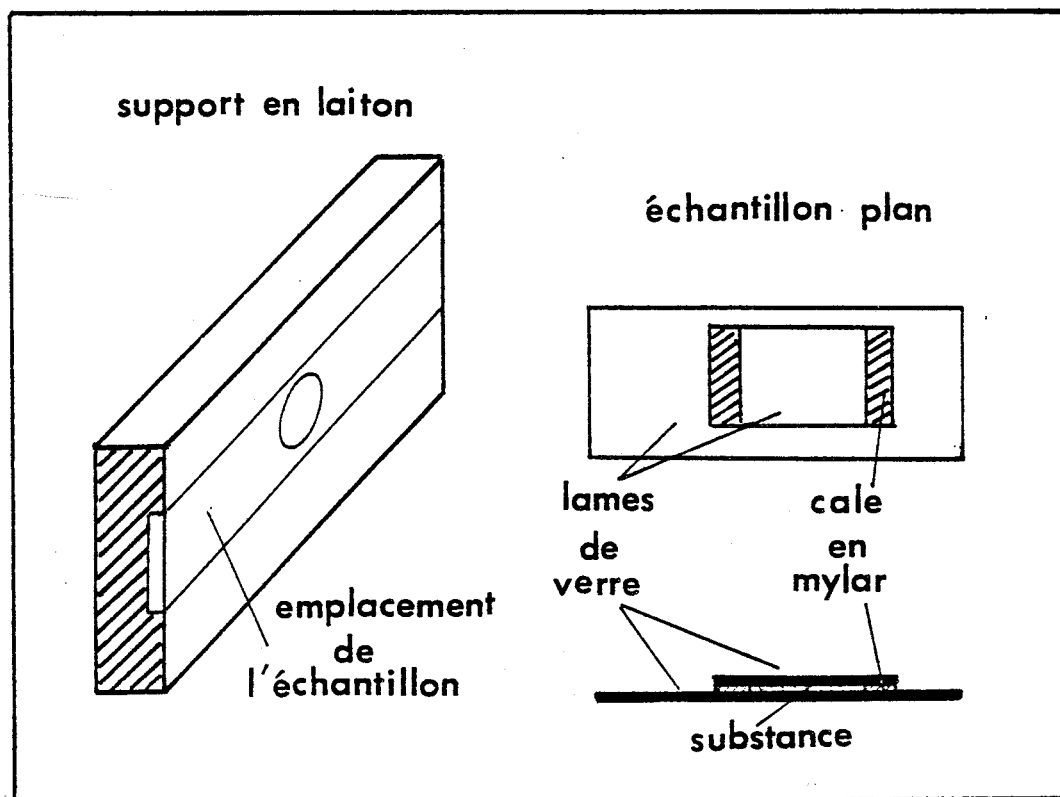


Figure II.1

Echantillon et support d'échantillon en diffusion Raman

II.3 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

II.3.1. Banc de mesure

Conformément à des travaux précédents (26, 29) nous avons utilisé un montage de rétrodiffusion. D'autres géométries ont été adoptées

antérieurement par certains auteurs (13,30) ; leurs études montrent que le montage de rétrodiffusion est le plus lumineux, donc augmente le rapport signal/bruit et améliore la précision des résultats expérimentaux. Nous rappelons figure II.2, le principe de ce montage : la lumière, issue d'un laser Spectra Physics 164 à argon ionisé fonctionnant à 5145 \AA , est focalisée sur l'échantillon par un petit miroir sphérique, l'incidence moyenne étant normale du plan de l'échantillon.

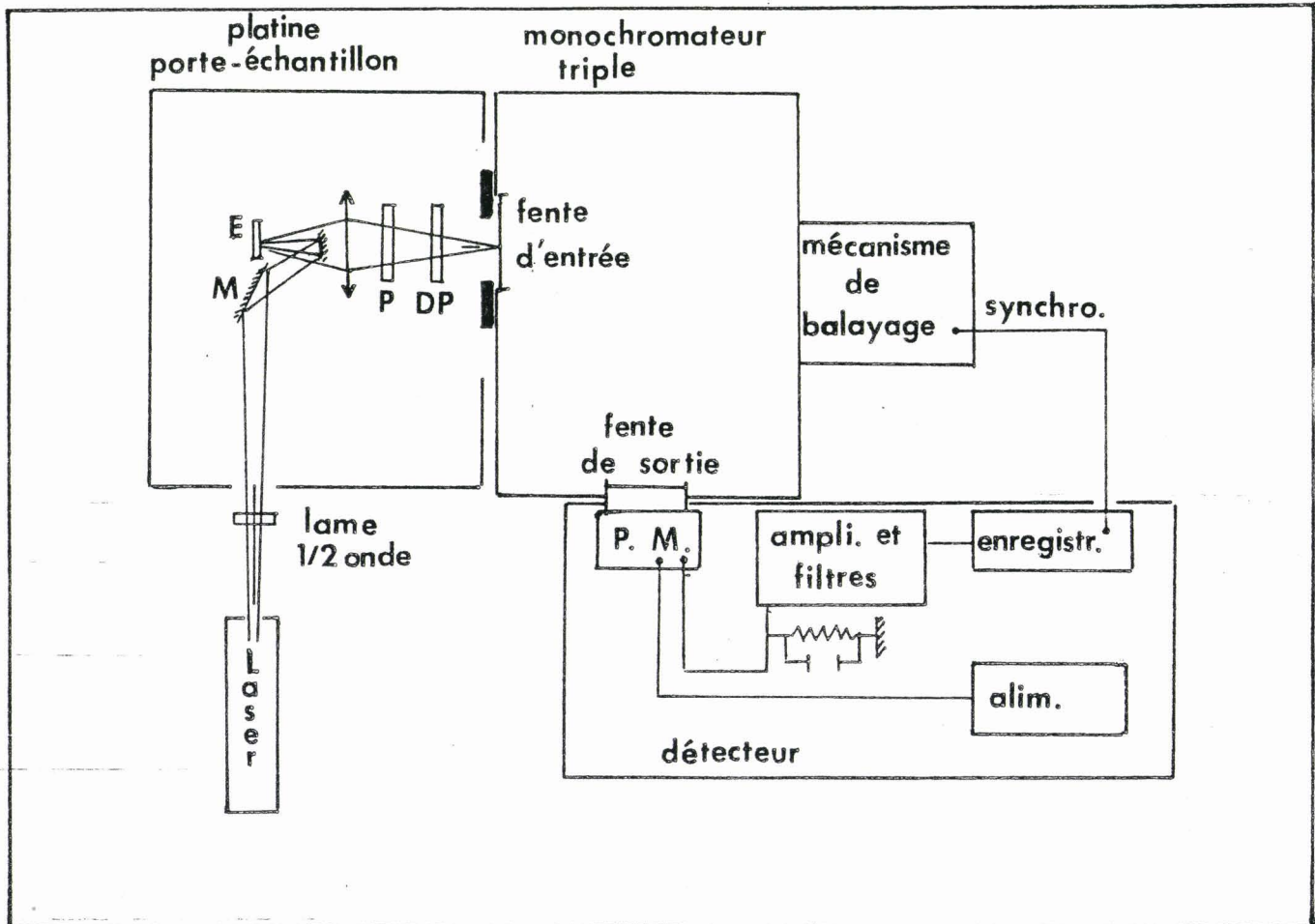


Figure II.2

Diffusion Raman par montage rétrodiffusion; E: échantillon et son support; M: miroir; P: polariseur; DP: dépolariseur.



La polarisation de la lumière incidente est choisie soit parallèle, soit perpendiculaire à l'orientation moyenne de la substance grâce à une lame demi-onde. La lumière diffusée par l'échantillon est envoyée sur la fente d'entrée du spectromètre (triple monochromateur T 800 Coderg) grâce à un objectif de transfert. Un analyseur placé sur le trajet optique du faisceau diffusé permet l'analyse de la lumière selon deux directions principales de polarisation et un " scrambler " dépolarise la lumière ainsi obtenue de façon à éviter au maximum l'effet des réseaux qui privilégie une direction de polarisation (perpendiculaire aux traits de réseaux) au détriment de l'autre; nous verrons en effet par la suite (§ II.3.3) que les informations relatives à l'ordre orientationnel sont obtenues en comparant les intensités lumineuses pour plusieurs configurations de polarisation des lumières incidente et diffusée. Dans toutes nos expériences, la puissance du laser était réglée et maintenue inférieure ou égale à 50 mW (au niveau de l'échantillon) de façon à éviter un échauffement de l'échantillon dû au rayon laser. Les composés étudiés absorbant peu la lumière, aucun échauffement apparent n'a pu être décelé, notamment par le contrôle de la température de clarification. Le triple monochromateur est équipé de réseaux blasés à 5000 Å possédant 1500 traits/mm . La lumière est détectée par un photomultiplicateur EMI 9558 A, muni d'une photocathode trialcaline de type 520. Afin d'améliorer le rapport signal sur bruit, le photomultiplicateur est refroidi et une striction magnétique dévie les électrons émis thermiquement par la partie inutilisée de la photo-cathode. Le courant anodique du photomultiplicateur est envoyé à l'entrée d'un amplificateur dont la constante de temps peut-être réglée à volonté et le signal

résultant est mesuré aux bornes d'un enregistreur potentiométrique de type Servogor. Les largeurs de fentes ont été choisies de manière à obtenir une résolution de l'ordre de quelques cm^{-1} .

II.3.2 Indentification des raies Raman étudiées

Dans le but d'identifier correctement les raies ν ($\text{C}\equiv\text{N}$) et ν ($\text{C}-\text{C}$) (liaison C-C entre les deux noyaux benzéniques) des composés étudiés, nous avons enregistré (figure II.3) le spectre Raman du CB_5 qui nous a servi de référence. Les raies ν ($\text{C}\equiv\text{N}$) et ν ($\text{C}-\text{C}$) du CB_5 ont été identifiées par Gray (22) et se situent respectivement aux fréquences 2224 cm^{-1} et 1285 cm^{-1} ; pour les autres alkyl-cyanobiphényles les fréquences sont quasiment les mêmes : respectivement 2230 cm^{-1} et 1280 cm^{-1} pour le CB_7 , 2239 cm^{-1} et 1286 cm^{-1} pour le CB_8 .

A titre d'exemple, nous donnons (figure II.3) un enregistrement des raies Raman effectué sur le CB_5 en phase nématique non orientée ; il montre que les vibrations ν ($\text{C}\equiv\text{N}$) et ν ($\text{C}-\text{C}$) sont nettement isolées des autres modes.

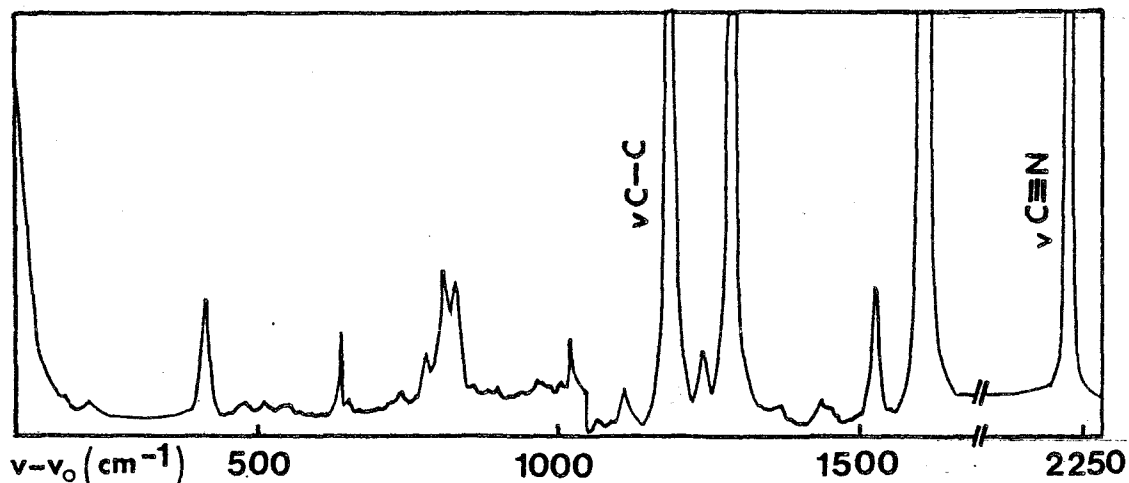


Figure II.3

Spectre Raman du CB_5 en phase nématique ($\theta = 22^\circ\text{C}$) non orientée

Par contre, pour le PCH₇, seule la raie ν (C \equiv N) a été étudiée; en effet le remplacement d'un noyau benzénique par un cycle saturé entraîne un glissement de la raie C - C vers des fréquences plus basses, dans la gamme des 900 cm⁻¹, et se trouve couplée à d'autres vibrations (31, 32); dans ces conditions on ne peut plus considérer que la raie C - C est isolée des autres raies ainsi que le confirme le relevé spectral présenté figure II.4 et son utilisation, pour déterminer $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$, pourrait conduire à des conclusions erronées.

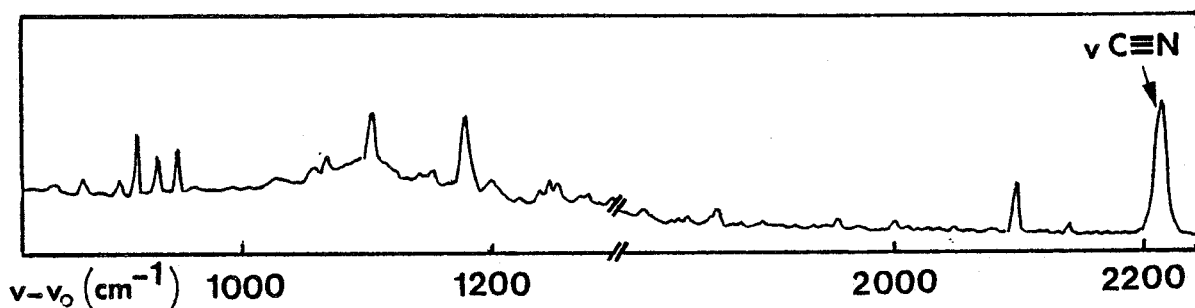


Figure II.4

Spectre Raman du PCH₇ en phase nématique ($\theta = 35^\circ\text{C}$) non orientée

II.3.3 Taux de dépolarisation et paramètres d'ordre

Avant d'introduire les relations qui permettent d'extraire, des taux de dépolarisation expérimentaux, les paramètres d'ordre $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$, définissons ces taux de dépolarisation.

En suivant les notations usuelles (26, 29) :

$$R_1 = \frac{I_{yz}}{I_{zz}} \quad ; \quad R_2 = \frac{I_{zy}}{I_{yy}} \quad ; \quad R_3 = \frac{I_{yx}}{I_{xx}}$$

où le premier indice correspond à la polarisation de la lumière diffusée et le second à celle de la lumière incidente, quand le directeur est le long de l'axe OZ (figure II.5).

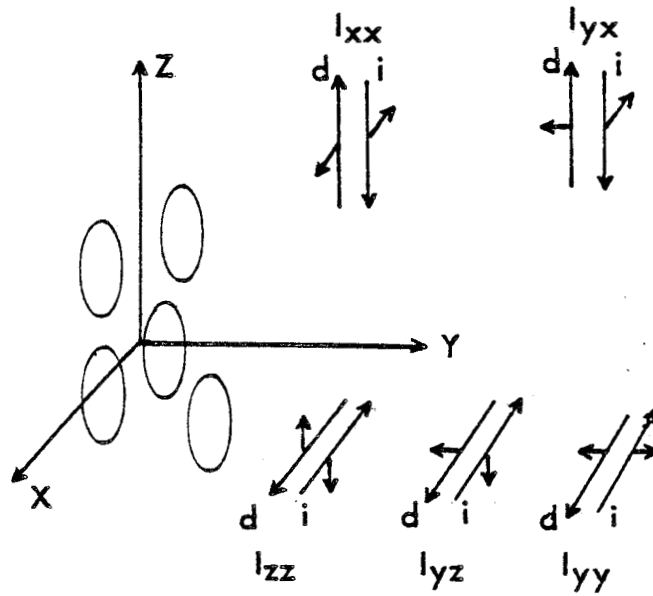


Figure II.5

Configurations I_{ij} . Les ellipses représentent les molécules. Le directeur est le long de l'axe Z. Les flèches les plus grandes indiquent le sens de propagation de la lumière; les plus petites donnent ses polarisations d : diffusé . i : incident.

Les intensités I_{ij} sont déterminées en mesurant l'aire sous la courbe expérimentale. A titre d'exemple, nous donnons, figure II.6, l'enregistrement des raies $\nu(C\equiv N)$ et $\nu(C-C)$ obtenues pour le CB₇ en phase nématique à 30°C dans la configuration I_{ZZ} pour un échantillon de 50 μm d'épaisseur.

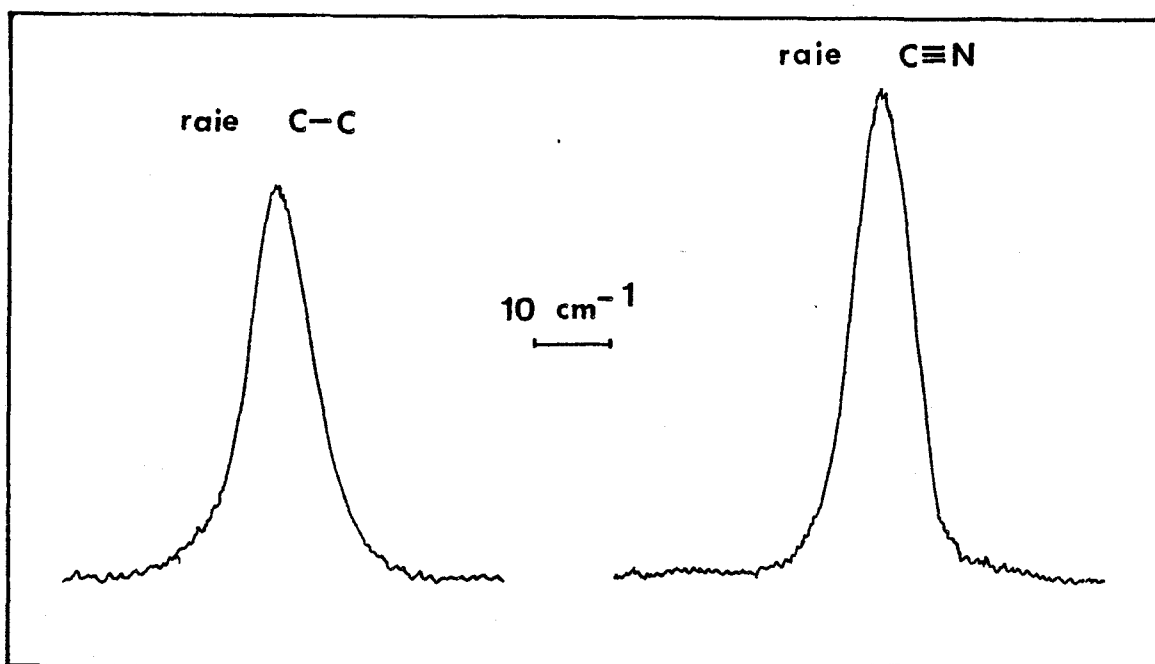


Figure II.6
Enregistrement des raies C -C et C≡N du CB₇ en phase nématique à 30°C dans la configuration I_{ZZ} pour un échantillon de 50 μm d'épaisseur. Intensité en fonction de la fréquence.

On peut constater que le rapport signal/bruit est suffisant pour permettre une bonne mesure de l'aire intégrée. On peut estimer que les erreurs expérimentales sur la détermination des rapports R_1 , R_2 et R_3 sont au maximum de l'ordre de quelques pour-cent.

Les éléments théoriques permettant de relier les taux de dépolarisation expérimentaux aux paramètres d'ordre $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ ayant déjà été largement présentés et discutés dans des travaux antérieurs (29), nous ne rappellerons ici que les principaux résultats. Dans un référentiel lié à la molécule, le tenseur Raman de la raie C - C ou C \equiv N peut être écrit sous une forme diagonale :

$$\overleftrightarrow{\alpha} = \alpha_0 \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Compte tenu de la symétrie des molécules étudiées, on peut raisonnablement penser que l'axe moléculaire coïncide avec l'axe de la liaison. En exprimant la lumière diffusée dans un référentiel lié au laboratoire, on peut montrer (29) que les taux de dépolarisation mesurés sont reliés aux orientations moyennes à l'aide des expressions suivantes :

$$R_1 = C_n \frac{\langle \alpha_{yz}^2 \rangle}{\langle \alpha_{zz}^2 \rangle}, \quad R_2 = \frac{\langle \alpha_{zy}^2 \rangle}{C_n \langle \alpha_{yy}^2 \rangle}, \quad R_3 = \frac{\langle \alpha_{yz}^2 \rangle}{\langle \alpha_{xx}^2 \rangle}$$

avec :

$$A^{-2} \langle \alpha_{xx}^2 \rangle = \frac{1}{9} + \frac{3}{16} B + \frac{1}{18} D + \frac{11}{288} D^2 + \left(\frac{1}{8} B - \frac{1}{6} D - \frac{5}{48} D^2 \right) \langle \cos^2 \theta \rangle$$

$$+ \left(\frac{3}{16} B + \frac{3}{32} D^2 \right) \langle \cos^4 \theta \rangle,$$

$$A^{-2} \langle \alpha_{yx}^2 \rangle = \frac{1}{16} B + \frac{1}{32} D^2 + \left(\frac{3}{8} B - \frac{1}{16} D^2 \right) \langle \cos^2 \theta \rangle + \left(\frac{1}{16} B + \frac{1}{32} D^2 \right)$$

$$\langle \cos^4 \theta \rangle,$$

$$A^{-2} \langle \alpha_{yz}^2 \rangle = \frac{1}{4} B + \frac{1}{8} D^2 \langle \cos^2 \theta \rangle - \left(\frac{1}{4} B + \frac{1}{8} D^2 \right) \langle \cos^4 \theta \rangle$$

$$A^{-2} \langle \alpha_{zz}^2 \rangle = \frac{1}{9} + \frac{1}{2} B - \frac{1}{9} D + \frac{1}{36} D^2 - \left(B - \frac{1}{3} D + \frac{1}{6} D^2 \right) \langle \cos^2 \theta \rangle + \left(\frac{1}{2} B + \frac{1}{4} D^2 \right) \langle \cos^4 \theta \rangle ,$$

où :

$$A = 1+a+b , \quad B = \frac{(a-b)^2}{4 A^2} , \quad D = \frac{2-a-b}{A} , \quad C_n = \left(\frac{n_g + n_e}{n_g + n_o} \right)^2$$

et :

$$\langle P_2 \rangle = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1) , \quad \langle P_4 \rangle = (35 \langle \cos^4 \theta \rangle - 30 \langle \cos^2 \theta \rangle + 3)/8$$

Le coefficient C_n correspond à une correction d'anisotropie de réfraction. Nous avons utilisé pour le verre $n_g = 1,48$ et les indices ordinaires n_o et extraordinaires n_e du CB_5 , CB_7 , CB_8 , PCH_7 ont été tirés de la littérature (2, 33,34). A l'aide de ces relations, en mesurant R_1 , R_2 , R_3 ainsi que R_{is} , le taux de dépolarisation en phase isotrope, on peut déterminer a , b , $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ de manière univoque .

II.3.4 Optimalisation de l'épaisseur des échantillons grâce à l'utilisation de la microsonde Raman

Dans la détermination des paramètres d'ordre en phase nématique par diffusion Raman, des difficultés proviennent d'une dépolarisation secondaire de la lumière incidente et diffusée à cause des fluctuations de grande longueur d'onde du directeur (29). Il en résulte que les résultats expérimentaux dépendent fortement de l'épaisseur des échantillons. Généralement, pour s'af-

franchir de cet effet, les rapports de dépolarisation sont mesurés en fonction de l'épaisseur et une extrapolation à épaisseur nulle est effectuée (26,29). C'est cette valeur du taux de dépolarisation qui est retenue pour déterminer les paramètres d'ordre $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$. Néanmoins, plus l'épaisseur d'échantillon est faible et moins le signal diffusé est intense; il en résulte, pour des faibles épaisseurs d'échantillon, un rapport signal/bruit relativement faible qui peut-être à l'origine d'erreurs d'estimation des taux de dépolarisation (30). C'est la raison pour laquelle nous avons préféré utiliser une technique récente, la microsonde Raman, pour déterminer l'épaisseur optimale d'échantillon qui permette d'obtenir un signal Raman suffisant, tout en limitant les effets de dépolarisation secondaire. Les résultats obtenus, décrits et analysés plus en détail ultérieurement (Paragraphe II.4), ont montré que les phénomènes de dépolarisation secondaire apparaissent pour des échantillons d'épaisseur supérieure à $50\mu\text{m}$. (figures II.16 et II.17).

Toutes nos mesures au T 800 ont donc été effectuées avec des échantillons d'épaisseur environ $50\mu\text{m}$. En outre, pour chaque substance étudiée, et pour une température donnée, les taux de dépolarisation mesurés au T 800 ont été vérifiés à la microsonde par la mesure des taux de dépolarisation en surface, au niveau de la face inférieure de la lame de verre au travers de laquelle pénètre le rayon laser incident (voir figure II.15).

II.3.5 Résultats expérimentaux

II.3.5.1 Taux de dépolarisation

Dans un premier temps nous avons testé nos conditions expérimentales en mesurant (tableau II) les taux de dépolarisation $\frac{R_1}{C_n}$ et $C_n \cdot R_2$ du

CB₅ à 23°C. Les valeurs obtenues sont en bon accord avec celles obtenues par Miyano (26) et ce fait constitue un bon test de validité de nos déterminations expérimentales.

	Raie C - C		Raie C ≡ N	
	Nous	Miyano	Nous	Miyano
R_1 / C_n	0,102	0,108	0,122	0,126
$C_n \cdot R_2$	1,05	0,95	1,20	1,25

Tableau II :

Taux de dépolarisation du CB₅ en phase nématique à 23°C

Nous présentons ensuite, figures II.7, II.8, II.9 la dépendance des taux de dépolarisation $\frac{R_1}{C_n}$, $C_n R_2$ et R_3 du CB₇, CB₈ et PCH₇ avec la température. On remarque, aussi bien pour la raie C - C que pour la raie C ≡ N :

- une variation de R_1 , R_2 et R_3 avec la température beaucoup plus sensible en phase nématique qu'en phase smectique A;

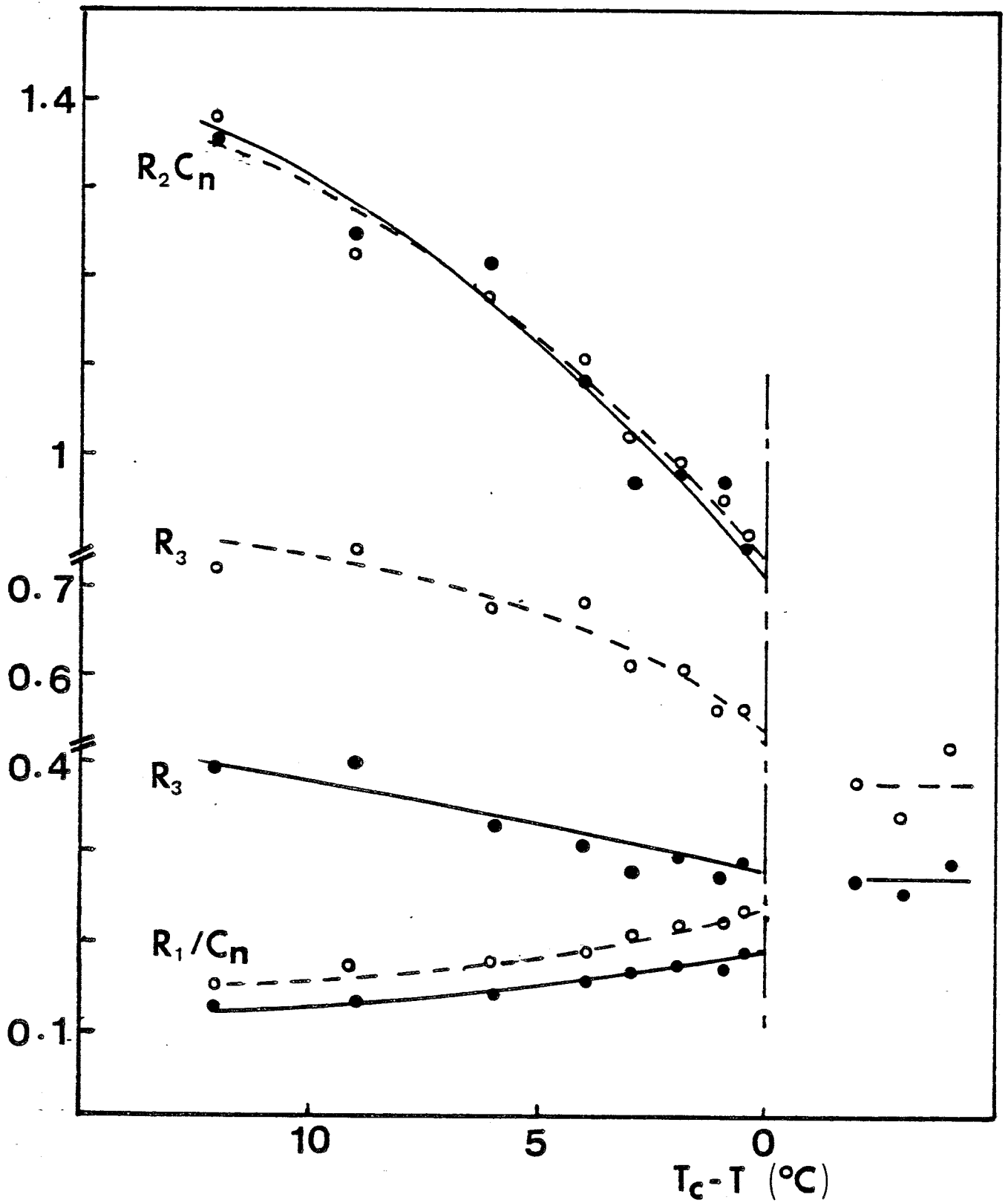


Figure II.7

Taux de dépolarisation du CB_7 en phase nématique

— raie C - C , --- raie C \equiv N



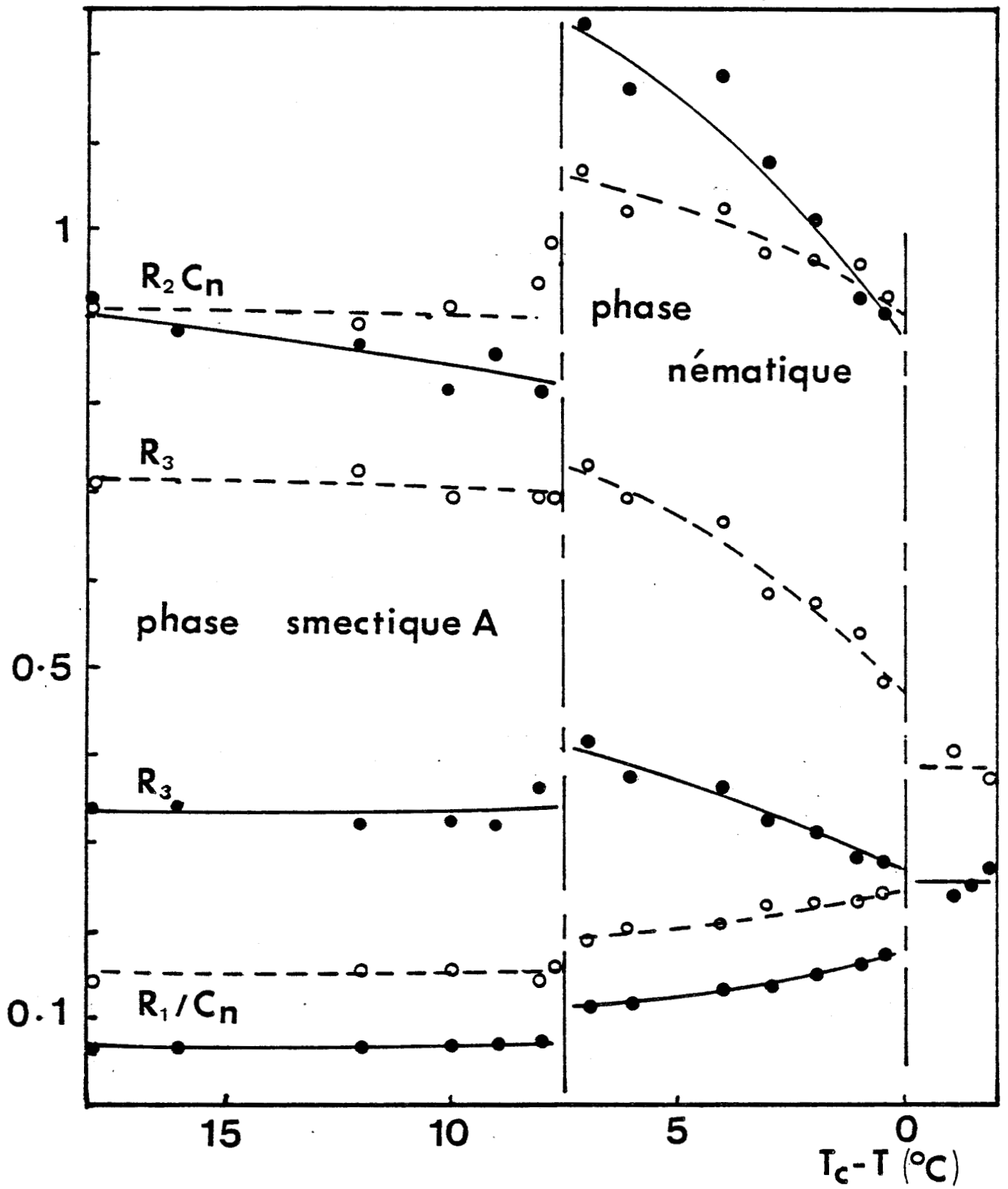


Figure II.8



Taux de dépolarisation du CB_8 en phases nématique et smectique A

— raie C - C, --- raie C \equiv N

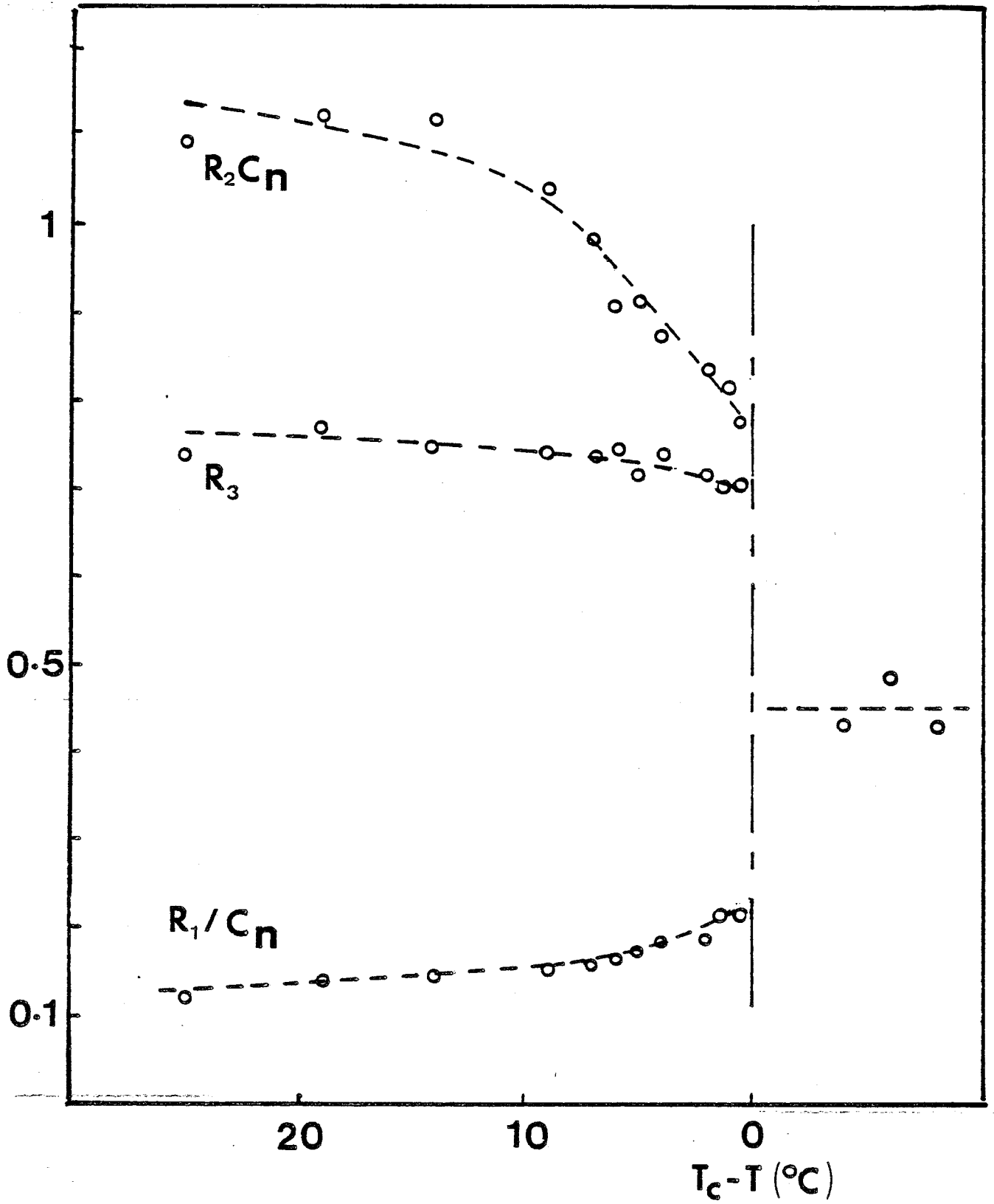


Figure II.9

Taux de dépolarisation du PCH₇ en phase nématique

-- raie C \rightleftharpoons N

- une discontinuité de R_1 , R_2 et R_3 à la transition smectique A-nématique.

On remarque aussi un écart systématique entre les valeurs obtenues pour la raie C - C et celles relatives à la raie C \equiv N .

II.3.5.2 Paramètres d'ordre

Les paramètres d'ordre $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ sont déterminés à partir des taux de dépolarisation expérimentaux R_1 , R_2 , R_3 et R_{is} (cf § II.3.3). Le procédé de calcul que nous avons utilisé est analogue à celui décrit dans des travaux antérieurs par d'autres auteurs (26, 29) : du rapport expérimental R_{is} , on tire un couple de valeurs (a,b) qui conduit, en utilisant les valeurs expérimentales de R_1 et R_2 , à une valeur de $\langle \cos^2 \beta \rangle$ et $\langle \cos^4 \beta \rangle$; les quatre paramètres a,b, $\langle \cos^2 \beta \rangle$ et $\langle \cos^4 \beta \rangle$ permettent alors de calculer une valeur de R_3 qui est comparée au R_3 expérimental; s'il y a désaccord, on détermine un nouveau couple de valeurs (a,b) et ainsi de suite jusqu'à ce que l'accord soit satisfaisant.

Les variations de paramètres d'ordre $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ en fonction de la température sont présentées sur les figures II.10, II.11 et II.12. Les principaux aspects de ces résultats expérimentaux peuvent être résumés de la manière suivante :

- on constate une forte dépendance de $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ avec la température en phase nématique (CB_7 , CB_8 , PCH_7), les valeurs de $\langle P_2 \rangle$ étant comparables à celles obtenues par ailleurs (2, 9, 13, 33, 36, 37) ;

- en phase smectique A (CB_8), $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ sont

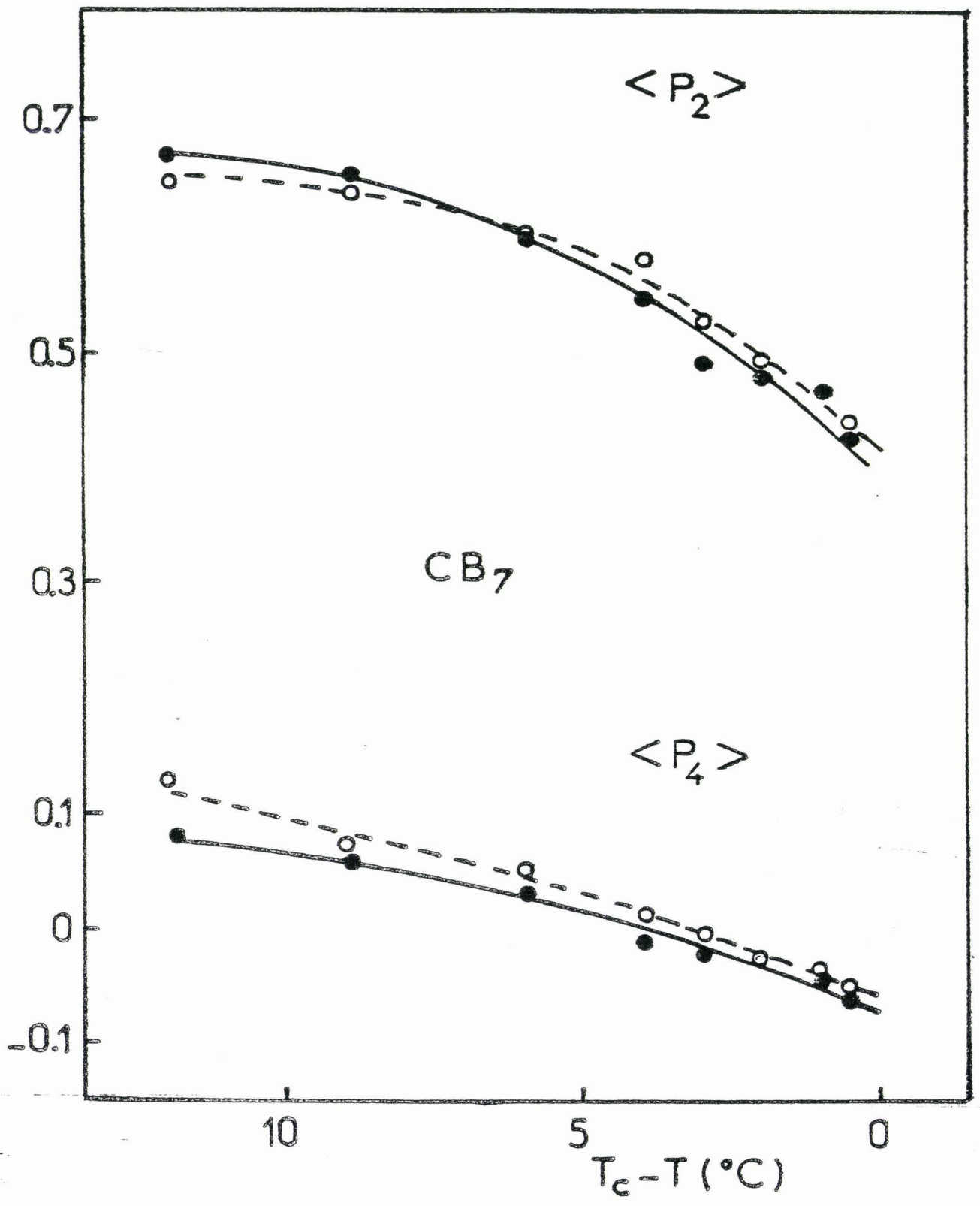


Figure II.10

Paramètres d'ordre du CB₇

— raie C - C , ---- raie C \equiv N



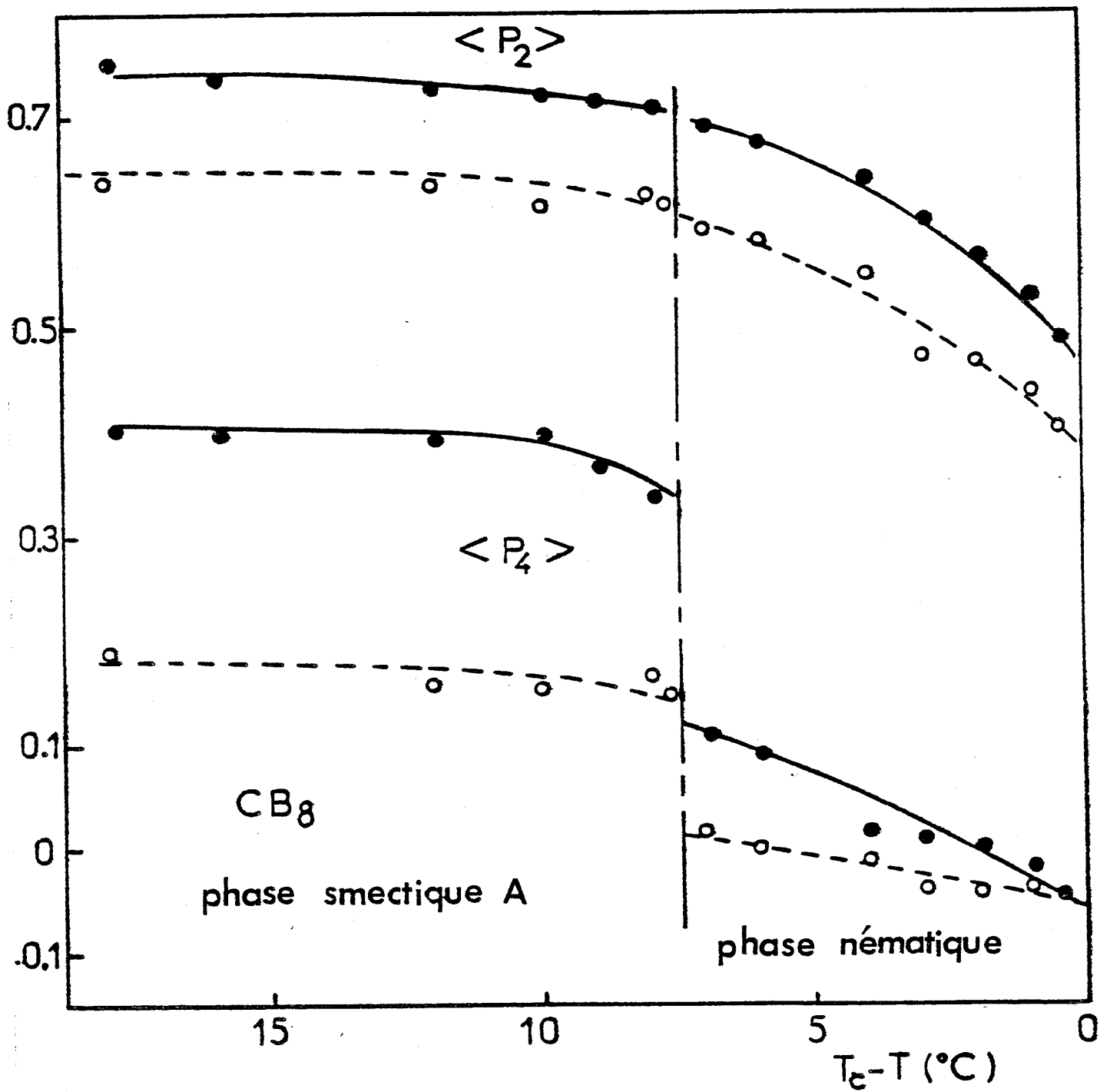


Figure II.11

Paramètres d'ordre du CB_8

— raie C - C , ---- raie C \equiv N



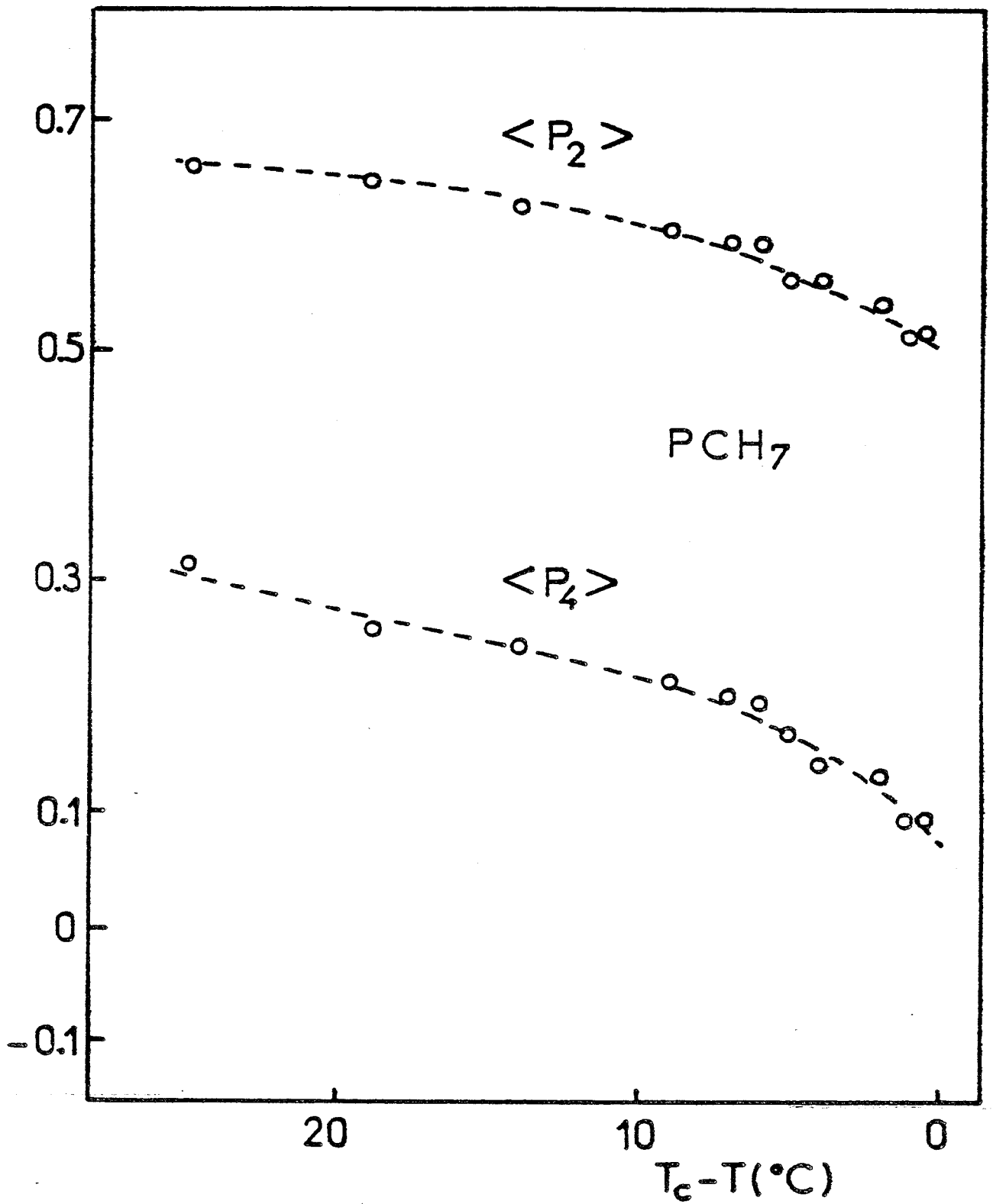


Figure II.12

Paramètres d'ordre du PCH₇

--- raie C \equiv N



quasiment indépendants de la température;

- la transition smectique A-nématique (CB_8) est caractérisée par une quasi-continuité de $\langle P_2 \rangle$ et une discontinuité de $\langle P_4 \rangle$.

- les valeurs de $\langle P_4 \rangle$ pour le CB_7 et le CB_8 , au voisinage de la température de clarification sont négatives ou presque nulles. Ces résultats sont comparables à ceux déjà obtenus pour le CB_5 (26),

- les valeurs de $\langle P_4 \rangle$ au voisinage de la température de clarification sont encore largement positives pour le PCH_7 ;

- enfin on constate un écart systématique entre les valeurs obtenues avec la raie C - C et la raie $C \equiv N$, ainsi que l'avait déjà mis en évidence Miyano pour le CB_5 .

II.3.5.3 Tenseur Raman

Les résultats relatifs aux paramètres d'ordre peuvent être complétés par ceux concernant le tenseur Raman caractérisé par les coefficients a et b. Ils sont consignés dans les tableaux III, IV et V .

On constate :

- que le tenseur Raman des liaisons C - C et $C \equiv N$ du CB_7 , CB_8 et PCH_7 n'est pas uniaxe (a et b sont différents). Cette remarque avait déjà été faite par Miyano pour le CB_5 (26);

- pour un corps donné, à la même température, un couple (a, b) différent selon que l'on considère la raie C - C ou la raie $C \equiv N$;

- pour un corps et une raie donnés, une variation du couple (a, b) avec la température, plus sensible en phase nématique qu'en phase smectique A.

Raie C - C			Raie C \equiv N		
T(°C)	a	b	T(°C)	a	b
30	- 0,13	0,31	30	- 0,31	0,33
33	- 0,14	0,32	33	- 0,35	0,39
36	- 0,11	0,28	36	- 0,34	0,37
38	- 0,10	0,26	38	- 0,36	0,41
39	- 0,06	0,21	39	- 0,35	0,39
41	- 0,06	0,21	41	- 0,34	0,38

Tableau III

Tenseur Raman du CB_7

Raie C - C			Raie C \equiv N		
T(°C)	a	b	T(°C)	a	b
22	- 0,07	0,26	22	- 0,37	0,41
24	- 0,08	0,27	28	- 0,39	0,45
28	- 0,07	0,26	30	- 0,37	0,42
30	- 0,07	0,26	32	- 0,36	0,39
31	- 0,07	0,26			
33	- 0,12	0,34	33	- 0,36	0,39
36	- 0,12	0,34	34	- 0,39	0,44
			36	- 0,38	0,44
37	- 0,11	0,32	37	- 0,36	0,38
39	- 0,09	0,26	38	- 0,38	0,37
40	- 0,11	0,32	39	- 0,33	0,33

Tableau IV

Tenseur Raman du CB_8



T(°C)	Raie C≡N	
	a	b
32	- 0,38	0,25
38	- 0,40	0,29
43	- 0,40	0,28
48	- 0,42	0,32
50	- 0,42	0,33
51	- 0,45	0,37
52	- 0,46	0,35
53	- 0,47	0,41
55	- 0,47	0,41

Tableau V
Tenseur Raman du PCH₇

II.3.6 Discussion et première interprétation

Avant de tenter une première interprétation, il convient d'effectuer une analyse critique des résultats obtenus. Rappelons que nous avons supposé, pour extraire $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ des données expérimentales brutes :

- tout d'abord que le tenseur Raman est indépendant de la température et de la phase considérée (smectique A, nématique et isotrope),
- ensuite que les liaisons C - C et C≡N sont colinéaires à l'axe moléculaire .



Ces hypothèses de base semblent ne pas être totalement vérifiées puisque (cf. § II.3.5) le tenseur Raman (a,b) varie légèrement avec la température. Par ailleurs on observe un écart systématique entre la détermination de $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ obtenue à partir des raies C - C et C \equiv N qui pourrait être dû au fait que les liaisons ne sont pas rigoureusement parallèles à l'axe moléculaire.

En conséquence, toute interprétation doit être prudente.

Néanmoins, même si les résultats expérimentaux sont entachés d'erreurs systématiques et que, comme certains auteurs l'ont suggéré (42), les valeurs les plus proches de la réalité sont celles obtenues en effectuant une combinaison des valeurs obtenues pour les raies C - C et C \equiv N, il n'en demeure pas moins que les principaux traits expérimentaux relevés donnent des informations caractéristiques sur l'ordre orientationnel dans les phases nématiques et smectiques A qui peuvent se révéler précieuses dans le cadre d'une étude comparative entre corps semblables.

La théorie de Maier et Saupe (24) du champ moyen en $\cos^2\beta$, explique la forte dépendance des paramètres d'ordre avec la température en phase nématique. Cependant elle n'explique pas les valeurs de $\langle P_4 \rangle$ négatives ou voisines de zéro obtenues pour le CB₇ et le CB₈ pour des températures proches de la température de clarification.

Certains auteurs ont tenté une amélioration de cette théorie en modifiant légèrement le potentiel moyen auquel ils ont ajouté un terme en $\cos^4\beta$ (38, 39); mais si cet affinement du champ moyen a permis de mieux rendre compte de la dépendance de $\langle P_2 \rangle$ avec la température, il n'a pas permis d'expliquer les valeurs négatives de $\langle P_4 \rangle$.

Si l'on ne rejette pas, a priori, l'idée du potentiel moyen et si l'on admet qu'il est essentiellement déterminé par l'encombrement stérique, un potentiel qui pourrait répondre à la faible influence de la température sur les paramètres d'ordre en phase smectique A est le potentiel carré :

$$U(\theta) = 0 \quad \theta < \theta_0$$

$$U(\theta) = \infty \quad \theta \geq \theta_0$$

où θ_0 est quasiment indépendant de la température. Il conduit (40) aux expressions :

$$|1| \quad \langle P_2 \rangle = \cos \theta_0 (1 + \cos \theta_0) / 2$$

$$|2| \quad \text{et} \quad \langle P_4 \rangle = \cos \theta_0 (1 + \cos \theta_0) (7 \cos^2 \theta_0 - 1) / 8$$

L'image qu'on peut se faire de ce modèle est celle d'une molécule linéaire effectuant, à cause de l'agitation thermique, des mouvements angulaires désordonnés (de molécule en rotation quasi-libre) dans un cône d'angle au sommet θ_0 autour du directeur. Or, ce potentiel purement répulsif a déjà été introduit par Luckhurst (40) pour expliquer les valeurs négatives de $\langle P_4 \rangle$ en phase nématique. En effet, pour des valeurs de $\langle P_2 \rangle$ inférieures à 0.54, ce modèle conduit à des valeurs négatives de $\langle P_4 \rangle$. Nous nous sommes

donc demandés si ce potentiel ne pouvait pas expliquer le comportement des alkylcyanobiphényles, à la fois en phase smectique A (variation très faible des paramètres d'ordre avec la température), et en phase nématique (valeurs négatives de $\langle P_4 \rangle$); dans ces conditions, l'angle Θ_0 serait un paramètre indépendant de la température en phase smectique A et augmenterait en même temps que la température en phase nématique, puisque dans cette phase les paramètres d'ordre varient sensiblement avec la température.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons tracé, figure II.13, la variation de $\langle P_4 \rangle$ en fonction de $\langle P_2 \rangle$ calculée dans le cadre du potentiel carré à l'aide des expressions |1| et |2|. Nous avons également placé, sur cette figure, les points expérimentaux $\langle P_4 \rangle$ fonction de $\langle P_2 \rangle$ relatifs à la raie $C \equiv N$ du CB_7 et du CB_8 en phases nématiques et smectiques A. L'accord entre cet ensemble de résultats expérimentaux et la courbe $\langle P_4 \rangle = f(\langle P_2 \rangle)$ (trait plein) calculée à l'aide du modèle des "forces répulsives" est plutôt bon; Θ_0 , calculé à l'aide des expressions |1| et |2| et des valeurs expérimentales de $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ pour le CB_8 (raie $C \equiv N$), vaut typiquement environ 40° en phase smectique A et varie de 45° à 55° en phase nématique. Bien sûr, ce modèle est assez grossier et les valeurs de Θ_0 que nous venons de donner ne se justifient que dans la mesure où elles peuvent donner une idée de la réalité physique.

Nous avons également tracé sur la même figure II.13, en pointillé, la variation de $\langle P_4 \rangle$ en fonction de $\langle P_2 \rangle$, calculée dans le cadre de la théorie du champ moyen de Maier-Saupe. Nous pouvons remarquer l'écart important entre cette courbe et les points expérimentaux relatifs au CB_7 et au CB_8 . Cependant, l'accord est bon entre cette courbe et les points expérimentaux relatifs au PCH_7 .

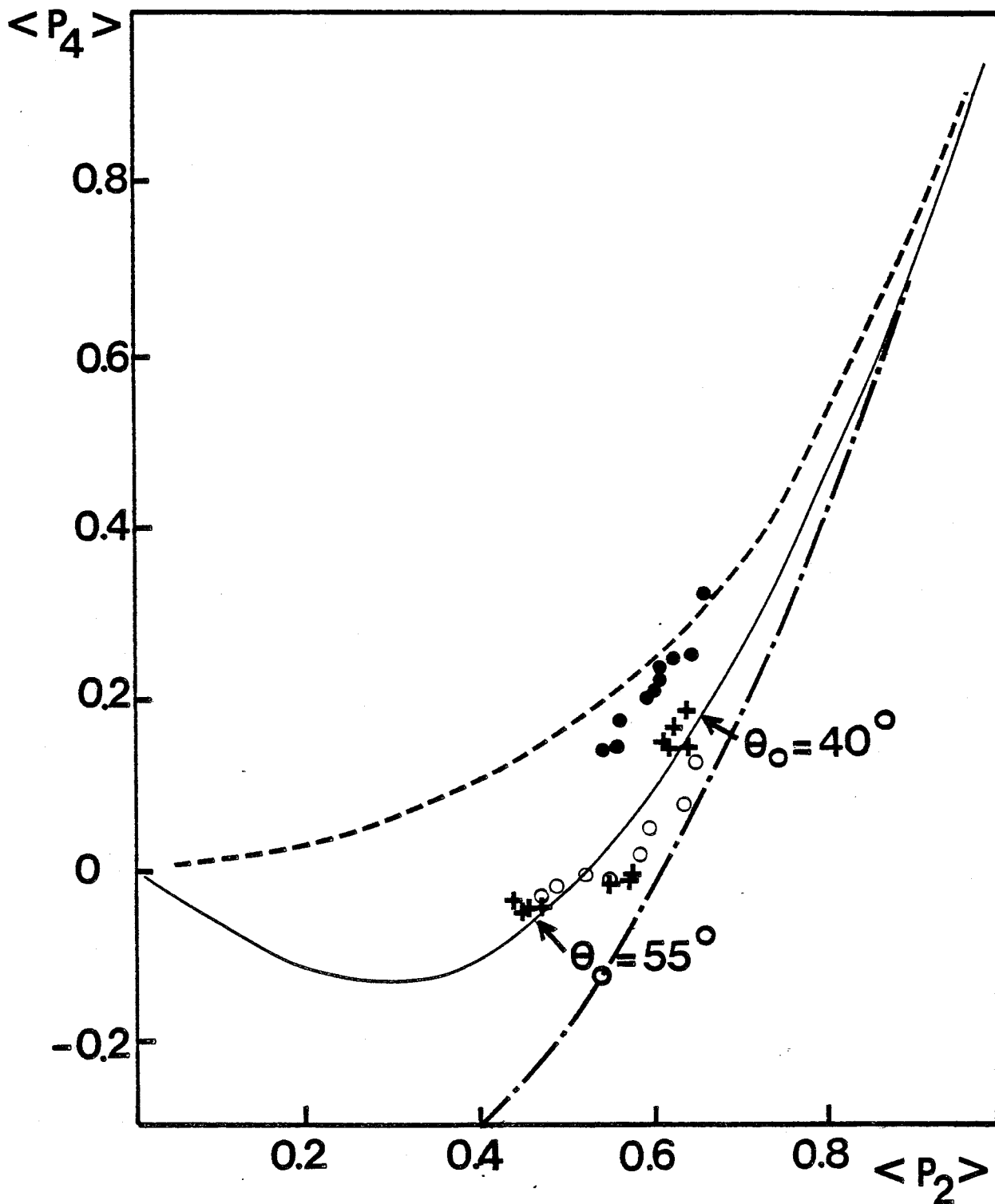


Figure II.13

$\langle P_4 \rangle$ fonction de $\langle P_2 \rangle$: ---- selon Maier-Saupe;

— potentiel carré; - - - limites physiquement admissibles;

Points expérimentaux (raie C \equiv N) : ● PCH₇ ;

○ CB₇ ; + CB₈

Par conséquent, la différence entre les paramètres d'ordre du CB_7 , du CB_8 et du PCH_7 (notamment $\langle P_4 \rangle$) pourrait s'expliquer par une prédominance des effets stériques pour les alkylcyanobiphényles et par une prédominance des forces attractives de London-Van der Waals pour les dérivés cyclohexane. Cette idée est en accord avec des études de relaxation diélectrique (41) qui montrent que les molécules d'alkylcyanobiphényles, plates, tournent plus facilement que celles des dérivés cyclohexane. De manière plus générale, puisque les paramètres d'ordre des alkylcyanobiphényles peuvent être interprétés par un modèle de forces répulsives à la fois en phases nématique et smectique A, on peut penser que des molécules entre lesquelles les forces répulsives sont dominantes pourraient conduire à des mésophases smectiques.

Evidemment, cette conclusion doit être tempérée, puisque de nombreux effets peuvent entraîner des erreurs dans la détermination des paramètres d'ordre, tels que la forte anisotropie du champ interne (14,42) ou la non rigidité moléculaire (37-b). C'est pourquoi, avant qu'une conclusion définitive puisse être tirée, un grand nombre de travaux expérimentaux et théoriques sont encore nécessaires.

II.4 ETUDE QUALITATIVE DE L'ORDRE ORIENTATIONNEL A L'AIDE DE LA MICROSONDE RAMAN

II.4.1 Description de la microsonde Raman

Cet appareil récent, conçu et mis au point au Laboratoire du Professeur Delhaye, a déjà été largement décrit (43). Nous ne rappellerons donc ici que les principaux aspects de cette technique.

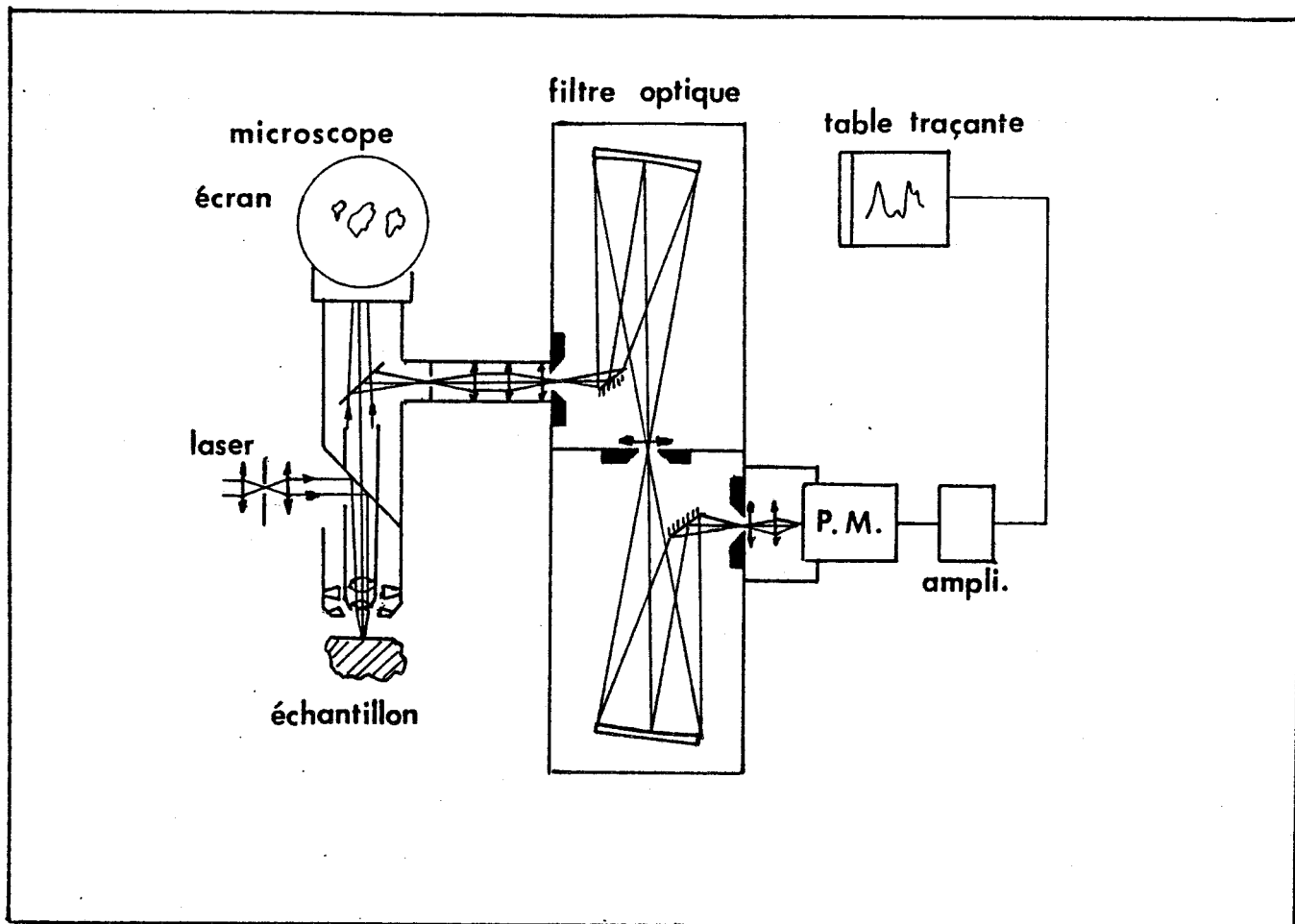


Figure II.14

Schéma de principe de la microsonde Raman.

Le schéma de principe de la microsonde est présenté figure II.14. Son originalité réside essentiellement dans l'association d'un microscope optique conventionnel à un spectromètre Raman. Le filtre optique de ce dernier est constitué de deux réseaux holographiques concaves. Le système de détection peut être soit un système monocanal, soit un système multicanal. L'objectif du microscope, de grande ouverture numérique, focalise le rayon laser incident ($\lambda = 5\ 145\ \text{Å}$) à l'intérieur de l'échantillon et recueille la lumière diffusée au point de polarisation. La lumière diffusée est envoyée sur la fenêtre d'entrée du filtre optique et l'appareil fonctionne alors en spectromètre "micro-Raman". Un diaphragme, dont l'iris est réglable, est placé sur le trajet optique de la lumière diffusée, dans le plan de l'image intermédiaire ; il permet

d'éliminer la lumière qui ne provient pas du point de focalisation et d'ajuster ainsi la résolution spatiale de la sonde. La limite en volume de la tache de focalisation est, approximativement, celle liée aux phénomènes de diffraction, soit quelques micron-cubes. Comme pour l'étude des effets de température, la méthode consiste à mesurer les taux de dépolarisation correspondant à plusieurs géométries (§ II.3.3), en vue d'obtenir des informations sur l'ordre orientationnel. Un polariseur a donc été placé sur le trajet optique du faisceau diffusé entre le microscope et le monochromateur. L'encombrement ne nous ayant pas laissé la possibilité de placer un "scrambler" entre le polariseur et la fente d'entrée du monochromateur, les mesures ont été corrigées en fonction des courbes de réponse des réseaux à la lumière polarisée parallèlement et perpendiculairement à leurs traits.

Ces échantillons ont été préparés selon le procédé décrit au paragraphe II.2 : la substance est introduite par capillarité entre les lames de verre séparées par des cales en mylar; les lames de verre ont été préalablement traitées pour orienter la substance par effets de parois. Un support métallique, déjà décrit (cf. § II.2), permet de maintenir l'échantillon à la température désirée (à $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ près).

II.4.2 Résultats expérimentaux

L'étude de la désorientation de la structure a été menée en s'intéressant essentiellement aux variations du taux de dépolarisation R_1

qui, en première approximation, croît en même temps que la désorientation de la substance. Nous avons étudié la variation du taux de dépolariation R_1 en fonction de l'éloignement entre le microvolume de substance analysée et les lames de verre. Nous définissons cet éloignement par la distance x qui sépare le point de focalisation du rayon laser incident, de la face inférieure de la lame de verre au travers de laquelle pénètre le rayon laser incident (figure II.15).

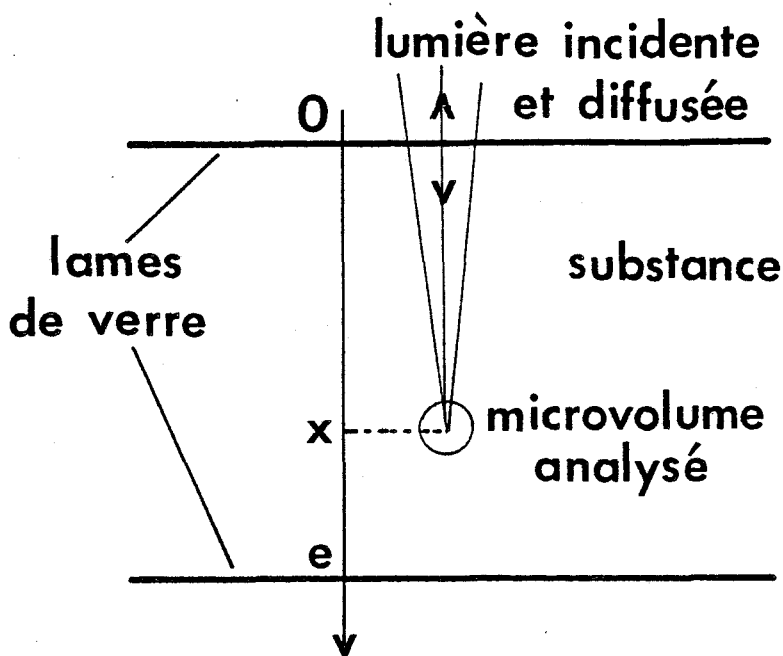


Figure II.15

Définition de la profondeur de pénétration de la focalisation dans la substance.

Nous présentons tout d'abord, figure II.16, les résultats relatifs au CB_5 en phase nématique (à $23^\circ C$). Cette étude a été effectuée pour des épaisseurs croissantes de substances (variant de $50\mu m$ à $350\mu m$).
On constate :

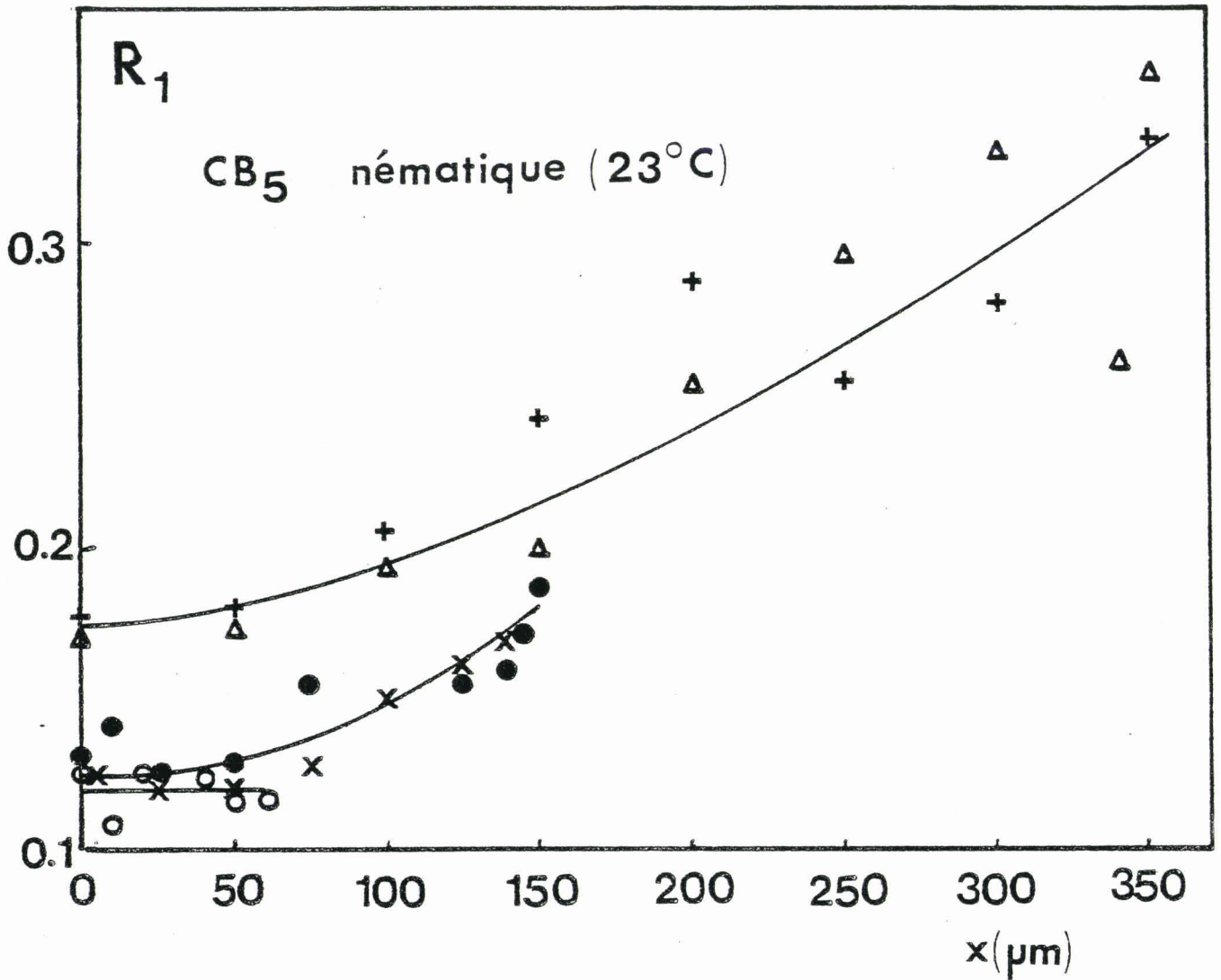


figure II.16

Variation du taux de dépolarisation R_1 en fonction de la pénétration dans la substance en phase nématique pour plusieurs épaisseurs e d'échantillon. (o $e = 50\mu\text{m}$, ● $e = 150\mu\text{m}$, x $e = 150\mu\text{m}$ retourné, Δ $e = 350\mu\text{m}$, + $e = 350\mu\text{m}$ retourné)
Orientation homogène

- lorsque l'épaisseur de l'échantillon est voisine de 50 μm, aucune variation sensible et significative de R_1 ne peut être décelée, et le

taux R_1 est approximativement le même quelle que soit la position du micro-volume analysé dans la substance ;

- lorsque cette épaisseur est plus importante, on observe une augmentation du rapport R_1 au fur et à mesure que x augmente. Ce phénomène est d'autant plus accentué que l'épaisseur de l'échantillon est plus importante .

Considérons maintenant, figure II.17, la même étude, effectuée avec un smectique A, le CB_8 à $22^\circ C$, pour un échantillon de $250 \mu m$ d'épaisseur. On ne constate aucune variation sensible et significative de R_1 même avec une épaisseur de $250 \mu m$ pour laquelle, en phase nématique, la variation de R_1 est importante. D'ailleurs, si l'on chauffe le CB_8 à la température de $38^\circ C$, ce composé est alors nématique et on retrouve, comme pour le CB_5 , une augmentation de R_1 quand x augmente.

Pour être sûr que ces résultats ne sont pas dus à une mauvaise orientation de la substance à cause, par exemple, d'un mauvais traitement de surface de la lame de verre située en $x=e$, nous avons effectué la même étude $R_1 = f(x)$ en retournant l'échantillon de telle manière que la lame de verre située en $x = e$ devienne la lame supérieure (en $x = 0$) . On peut constater (figure II.16) que les résultats sont tout à fait semblables à ceux obtenus dans la configuration précédente .



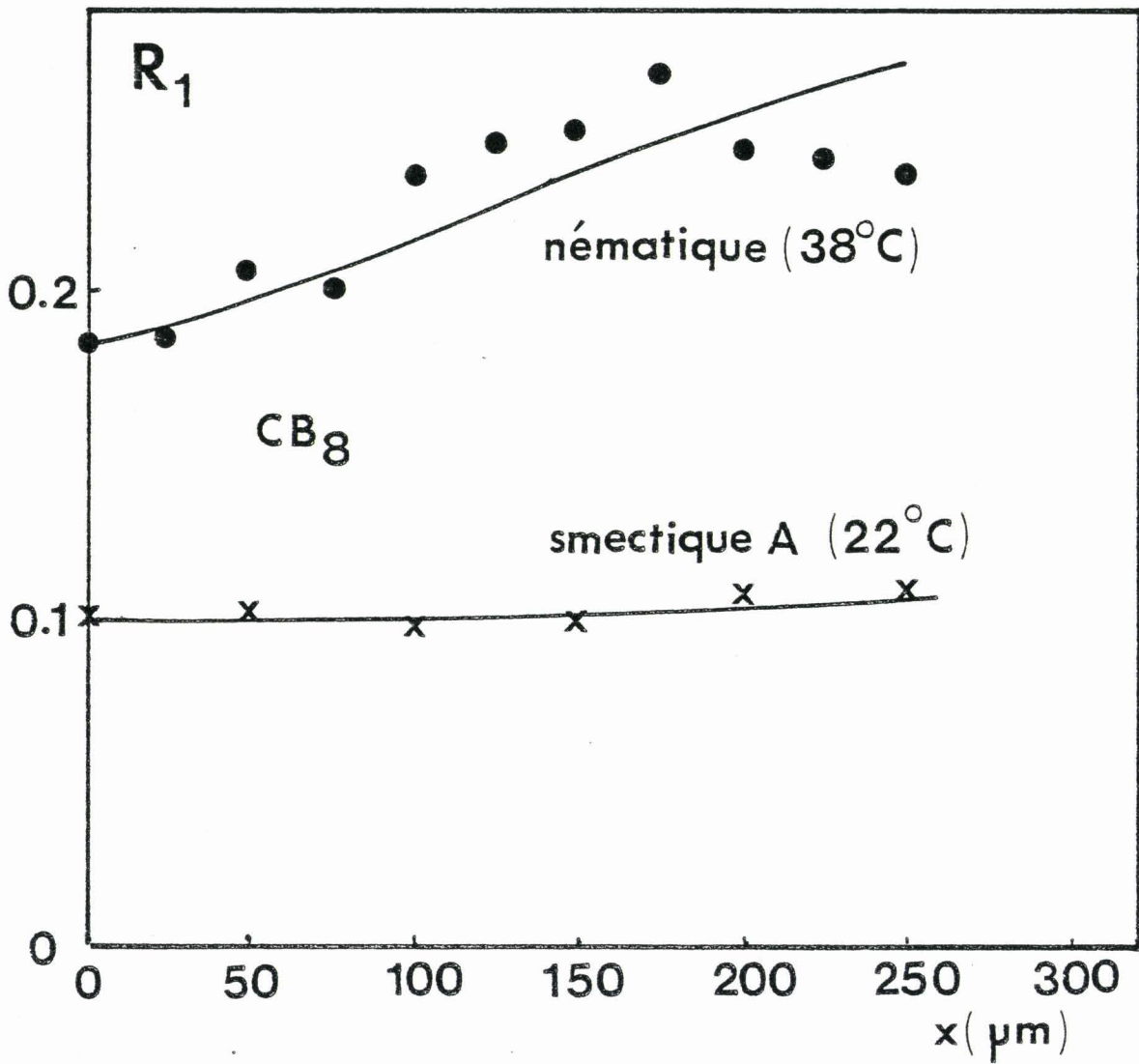


Figure II.17

Variations du taux de dépolarisation R_1 en fonction de la pénétration dans la substance en phases nématique et smectique A pour un échantillon de CB_8 d'épaisseur $250 \mu\text{m}$.



II.4.3 Discussion

Le premier phénomène important qui pourrait, en phase nématique, être à l'origine des variations de R_1 mises en évidence, est la désorientation de la substance lorsqu'on s'éloigne des parois " orientatrices ". Mais la courbe $R_1 = f(x)$ obtenue devrait être quasi-symétrique ou, tout au moins, le taux de dépolarisation devrait être le même en $x=0$ et $x = e$, puisque, a priori, les deux lames orientent de la même manière. D'ailleurs, lorsqu'on effectue les mêmes expériences en retournant l'échantillon de telle manière que la lame située à l'abscisse $x = e$ soit remplacée par celle située à l'abscisse $x = 0$ et inversement, on constate les mêmes effets, ainsi que le montre la figure II.16; ce résultat prouve bien que la lame située à l'abscisse $x = e$ oriente la substance de la même manière que la lame en $x = 0$.

Par conséquent, la variation de R_1 semble surtout due à un phénomène de dépolarisation de la lumière polarisée traversant un milieu trouble caractérisé par des fluctuations spontanées de l'alignement.

Pour vérifier la validité de cette hypothèse, nous avons effectué le calcul simple suivant. En traversant une lame de cristal uniaxe très fine, l'intensité I_0 d'une lumière polarisée devient (44) :

$$|3| \quad I(a) \neq I_0 \left[1 - \frac{\theta^2 (n_{//} - n_{\perp})^2}{\lambda^2} a^2 \right]$$

si l'angle θ entre l'axe optique de la lame cristalline et l'axe de pola-

risation est très petit; $n_{//}$ et n_{\perp} sont respectivement les indices extraordinaire et ordinaire ; λ est la longueur d'onde de la lumière; a est l'épaisseur de la lame à faces parallèles du cristal.

En assimilant le milieu nématique à une succession de lames cristallines d'épaisseur a , en tenant compte des fluctuations de Θ dans les différentes lames traversées par la lumière et en effectuant une moyenne sur Θ on obtient facilement l'expression du rapport de dépolarisation R_1 , après propagation de la lumière dans une épaisseur x de substance nématique. En première approximation R_1 est donné par :

$$|4| \quad R_1(x) \approx R_1(0) \exp \left[\frac{4\pi^2}{\lambda^2} (n_{//} - n_{\perp})^2 \cdot \langle \Theta^2 \rangle \cdot a \frac{x}{R_1(0)} \right]$$

où $R_1(0)$ est la valeur du taux de dépolarisation en $x = 0$; a est une longueur moléculaire donnée par la limite de validité de la théorie du continuum. Dans le cadre de cette théorie, les fluctuations de directeur sont données par (45) :

$$|5| \quad \langle \Theta^2 \rangle = \frac{kT}{4\pi Ka}$$

si l'on assimile les trois coefficients d'élasticité K_1 , K_2 et K_3 de la substance au coefficient K ; k est la constante de Boltzmann, T est la température.

Nous pouvons alors écrire :

$$|6| \quad R_1(x) \approx R_1(0) \exp \left[\frac{\Pi kT (n_{//} - n_{\perp})^2 x}{K \lambda^2 R_1(0)} \right]$$

La figure II.18 montre que, malgré une assez forte dispersion de nos points expérimentaux, la variation de $\log R_1$ en fonction de x est sensiblement linéaire. En utilisant les valeurs de $n_{//}$ et n_{\perp} obtenues par d'autres auteurs (33), on peut déduire de la relation |6| la constante d'élasticité :

$$K \approx 5.9 \pm 1 \cdot 10^{-12} \text{ N pour le CB}_5 \text{ à } 23^{\circ}\text{C}$$

$$K \approx 3.8 \pm 1 \cdot 10^{-12} \text{ N pour le CB}_8 \text{ à } 38^{\circ}\text{C}$$

Le bon accord entre ces valeurs et celles de K_2 (torsion) déterminées à l'aide de méthodes classiques (46) semble confirmer le mécanisme physique envisagé :

$$K_2 = 6,1 \cdot 10^{-12} \text{ N pour le CB}_5 \text{ à } 23^{\circ}\text{C et}$$

$$K_2 = 4,1 \cdot 10^{-12} \text{ N pour le CB}_8 \text{ à } 38^{\circ}\text{C.}$$

II.4.4 Conclusion

Il est clair qu'une étude expérimentale plus poussée et une étude théorique fine devraient être menées, afin d'interpréter de manière

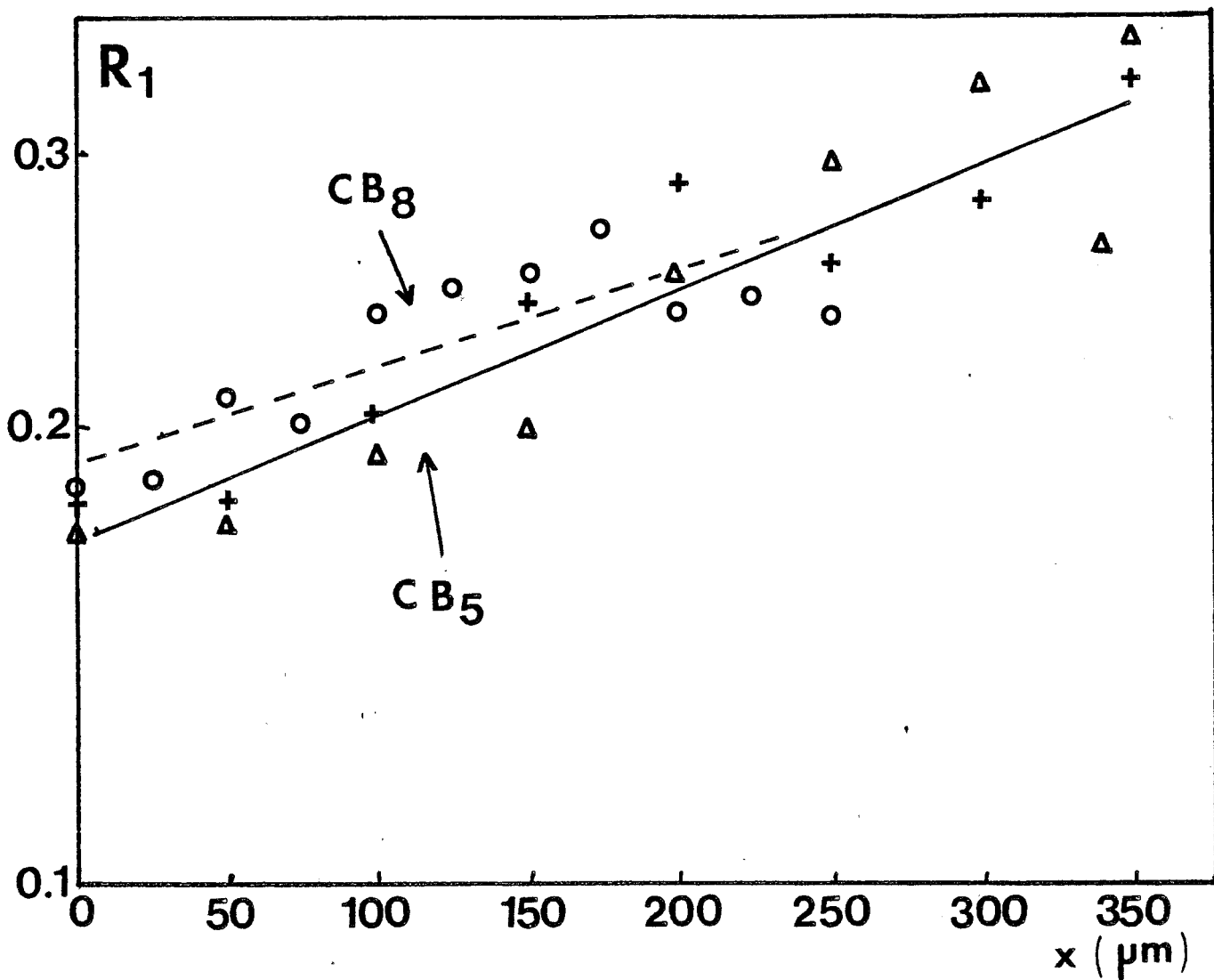


Figure II.18

Variations du taux de dépolarisation R_1 en coordonnées semi-logarithmiques en fonction de la pénétration x ;

CB_5 phase nématique ($\theta = 23^\circ\text{C}$) Δ 350 μm , + 350 μm échantillon retourné ; CB_8 phase nématique ($\theta = 38^\circ\text{C}$) \odot 250 μm .



plus approfondie les résultats expérimentaux obtenus. En résumé, cette étude peut paraître sommaire, embryonnaire et devrait être complétée. Elle a cependant, selon nous, le mérite de montrer les possibilités potentielles de la technique microsonde Raman dont les principaux avantages sont :

- La possibilité de mesurer les taux de dépolarisation en $x = 0$ et donc de déterminer les paramètres d'ordre $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ sans aucune correction relative aux dépolarisations parasites.

- L'étude du comportement orientationnel à l'intérieur de la substance qui donne des informations sur les fluctuations spontanées du directeur et conduit à la détermination d'un coefficient d'élasticité.



CHAPITRE III

ETUDE PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE LOINTAIN

III.1 INTRODUCTION

La diffusion Raman nous a permis d'étudier, d'un point de vue statique, l'ordre orientationnel, en phases smectique A et nématique, de quelques composés cyanobiphényles et dérivé cyclohexane, et d'obtenir quelques informations sur le potentiel moyen. Il nous a semblé également intéressant d'étudier la dynamique moléculaire aux temps courts. Dans cette perspective, par analogie avec les liquides, la spectroscopie IRL pourrait être un instrument privilégié pour ce type d'études. D'ailleurs des résultats obtenus par Evans (47) indiqueraient la présence de modes de libration dans le spectre IRL du CB₇. C'est la raison pour laquelle il nous a paru opportun d'étudier, en spectroscopie IRL, des composés alkylcyanobiphényles comportant un fort moment dipolaire le long de l'axe moléculaire.

Avant de donner et d'analyser l'ensemble des résultats expérimentaux que nous avons obtenus, nous allons passer en revue les principales techniques et appareillages que nous avons été amené à utiliser.

III.2 TECHNIQUES DE MESURE ET APPAREILLAGES

Deux types d'appareillages sont disponibles au laboratoire : un spectromètre à réseaux Cameca et un laser submillimétrique. Ce dernier appareil, compte tenu de sa complexité, sera décrit dans un paragraphe spécial (III.2.2).

III.2.1 Spectromètre à réseaux

Il permet un relevé rapide des spectres d'absorption de matériaux dans un domaine de longueurs d'onde compris entre 40 μm et 500 μm avec une résolution de l'ordre de quelques cm^{-1} . Cette technique, déjà ancienne, a déjà été largement décrite par ailleurs (19), et la difficulté essentielle réside dans la conception et la réalisation des cellules de mesure. Nous donnons figure III.1, le schéma de la cellule utilisée qui est une cuve constituée de deux lames de quartz transparentes au rayonnement IRL séparées par une cale d'épaisseur en téflon ; un corps de cellule en laiton associé à des joints toriques maintient les fenêtres et assure l'étanchéité; la mise en température de la cellule s'effectue à l'aide de résistances chauffantes et la température est mesurée avec une thermosonde en platine; elle est régulée à $\pm 0,2^\circ\text{C}$ près.

Le volume de produit nécessaire au remplissage de la cellule est, selon l'épaisseur, compris entre 50 et 200 mm^3 , quantité encore raisonnable.

- 1 Réservoir de liquide.
- 2 Fenêtre en quartz.
- 3 Cale d'épaisseur - un canal y est aménagé.
- 4 Ouverture de la fenêtre.
- 5 Trous pour le remplissage.

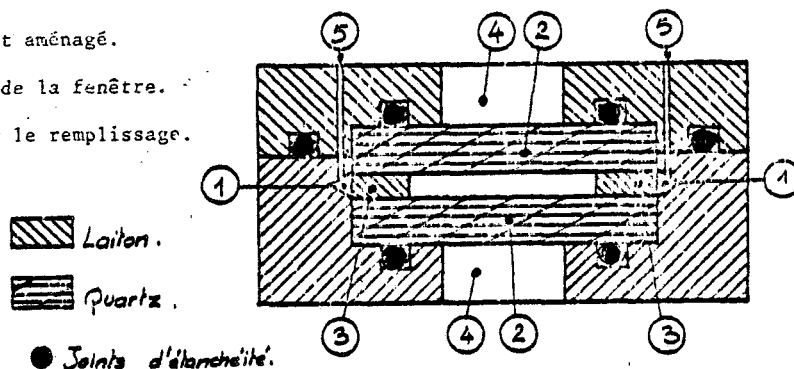


figure III.1

Schéma de la cellule de mesure du coefficient
d'absorption en infrarouge lointain

Mais la faible place disponible pour la cellule de mesure ne permet pas l'orientation de substances à l'aide d'un électroaimant; c'est pourquoi, pour déterminer les propriétés spectrales de substances orientées, nous avons utilisé un laser submillimétrique. Cet appareil permet l'obtention de raies IRL puissantes, de l'ordre du milliwatt, et par conséquent des caractérisations IRL de matériaux diélectriques ou semiconducteurs fines; pour ce qui nous concerne, il rend possible l'utilisation d'un électroaimant pour orienter les substances.

100
1111

III.2.2 Laser submillimétrique

La mise au point de cette technique ayant déjà fait l'objet, au laboratoire, de deux doctorats de troisième cycle (48,49) et l'étude de la source en tant que telle, étant déjà à l'origine de nombreux travaux (50,51,52,53), nous ne rappellerons ici que les points essentiels.

III.2.2.1 Descriptions et performances de la source

La source est constituée d'une cavité submillimétrique contenant un gaz de molécules polaires optiquement pompée par un laser à CO₂ continu (figure III.2). Celui-ci est un laser commercial en fonctionnement monoraie et monomode qui délivre plus d'une cinquantaine de raies infrarouge (I.R) dans le domaine 9 μ m- 11 μ m dont la puissance peut atteindre 20 W (10 P 18, 10 P 20, 10 P 22).

La cavité IRL est constituée d'un guide d'onde cylindrique de 25 mm de diamètre et de 1,30 m de long fermée à chaque extrémité d'un miroir en aluminium poli. Chaque miroir est percé d'un trou en son centre. Le premier trou, de 1,5 mm de diamètre, permet le passage du rayonnement de pompe IR et le second , de 3 mm de diamètre, fournit une partie du rayonnement IRL produit; ces valeurs ont été choisies de manière à optimiser la puissance de sortie du laser IRL. De plus, en utilisant un miroir à 45°, un deuxième rayonnement IRL peut-être récupéré par le trou de couplage IR, rayonnement IRL qui est proportionnel au signal principal. Chaque miroir peut-être orienté de manière à aligner le mieux possible la cavité.

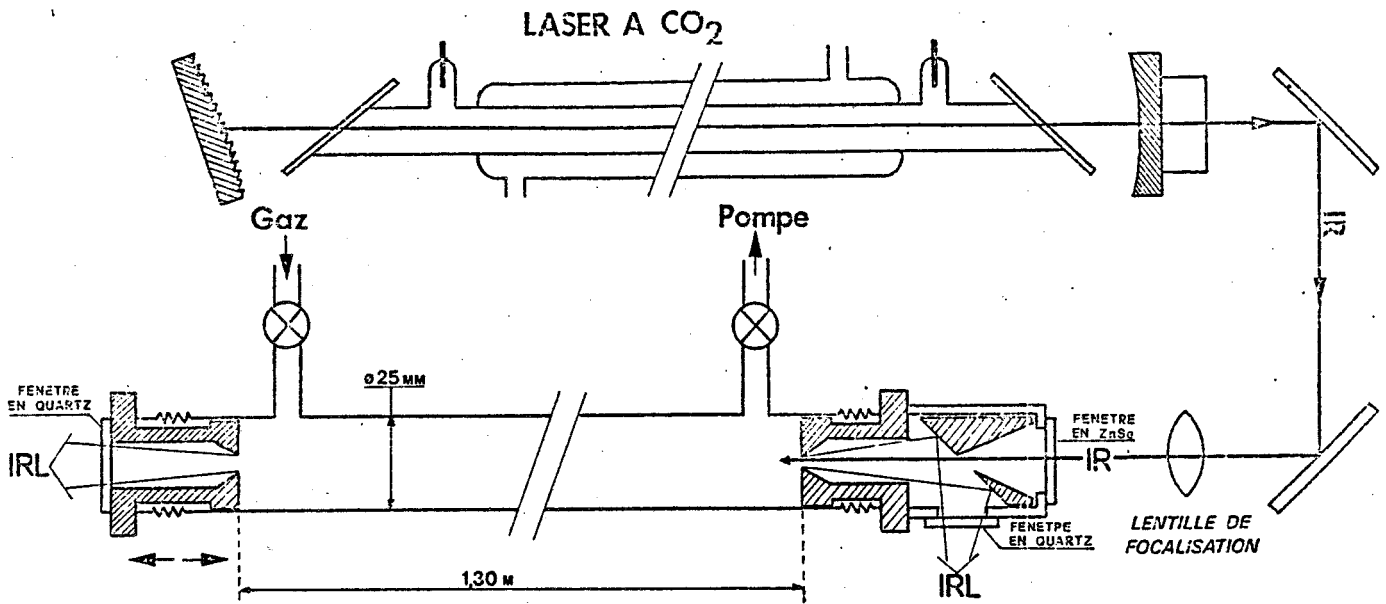


Figure III.2

Schéma de principe du laser IRL

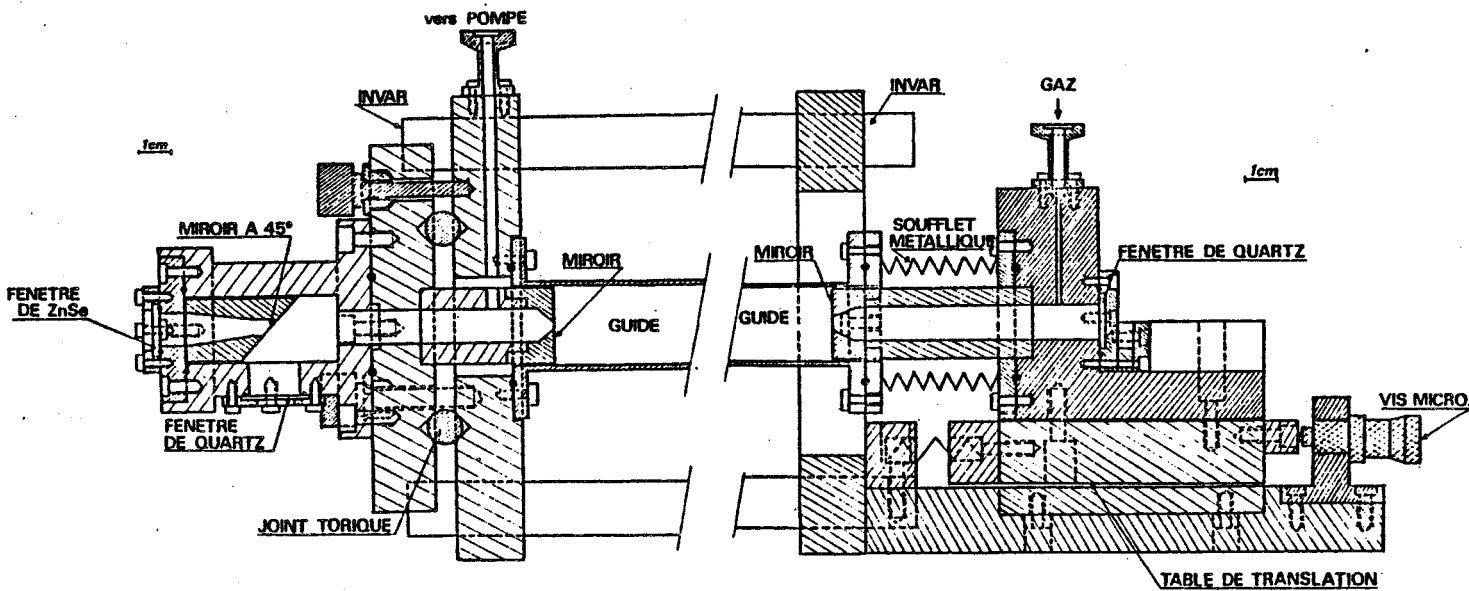


Figure III.3

Vue détaillée de la cavité submillimétrique pourvue
ici d'un guide métallique



Son accord en longueur est obtenu par déplacement longitudinal du miroir de sortie IRL. Nous donnons figure III.3 le schéma des parties les plus importantes de la cavité. Deux cavités ont été réalisées :

l'une métallique (en laiton), permet un bon fonctionnement du laser en basses fréquences ($\lambda \gtrsim 200\mu\text{m}$) ;

l'autre, diélectrique, (en pyrex), donne des résultats satisfaisants en hautes fréquences ($\lambda \lesssim 200 \mu\text{m}$) (48,49,54) .

Les principales raies obtenues utilisant l'acide formique ou l'alcool méthylique et les puissances correspondantes sont consignées dans le tableau VI.

Cavité	Gaz	Raie de pompe CO ₂	Longueur d'onde (μm)	Pression (mT)	Puissance IRL relative
Métallique	HCOOH	9R 18	393,6	200	Forte
		9R 22	418,6	250	Forte
		9R 20	432,6	150	Moyenne
		9R 16	446,9	200	Faible
		9R 28	513,0	100	Moyenne
		9R 22	580,4	100	Moyenne
		9R 30	669,5	200	Faible
		9R 24	744,0	100	Moyenne
	CH ₃ OH	9P 36	118,8	150	Moyenne
		9P 36	170,6	100	Moyenne
		9P 36	392,1	100	Faible
		9P 16	570,6	100	Moyenne
		9P 34	699,4	150	Faible
Diélectrique	HCOOH	9R 18	393,6	150	Forte
		9R 18	405,6	150	Forte
		9R 22	418,6	150	Forte
		9R 22	432	150	Forte
		9R 20	432,6	150	Forte
		9R 20	445,9	150	Faible
		9R 28	513	150	Moyenne
	CH ₃ OH	9P 34	42,3	100	Forte
		9P 34	70,5	100	Forte
		9R 10	96,5	100	Forte
		9P 36	118,8	120	Forte
		9P 36	170,6	150	Moyenne
		9P 36	202,4	150	Faible

Tableau VI .

Raies IRL obtenues

Les puissances

IRL relatives P_{IRL}

correspondent à ,

Forte : $P_{IRL} > 5\text{mW}$

Moyenne: $1\text{mW} < P_{IRL} < 5\text{mW}$

Faible: $P_{IRL} < 1\text{mW}$

III.2.2.2 Méthode de mesure du coefficient d'absorption

La puissance IRL délivrée par ce laser dépend de nombreux facteurs, tels la pression du gaz à l'intérieur de la cavité IRL, la puissance du laser à CO₂, les variations de température et les instabilités mécaniques du système. Ces facteurs sont difficiles à contrôler et il en résulte des variations du niveau IRL pouvant se traduire, en une trentaine de minutes, par l'extinction de la raie (figure III.4). Afin d'améliorer la stabilité de cette source, la méthode la plus couramment utilisée, et que nous avons également mise en pratique, consiste à asservir l'accord du laser à CO₂. Cet asservissement, figure III.5, commande une piézocéramique sur laquelle est monté le miroir de sortie du laser de pompe (48).

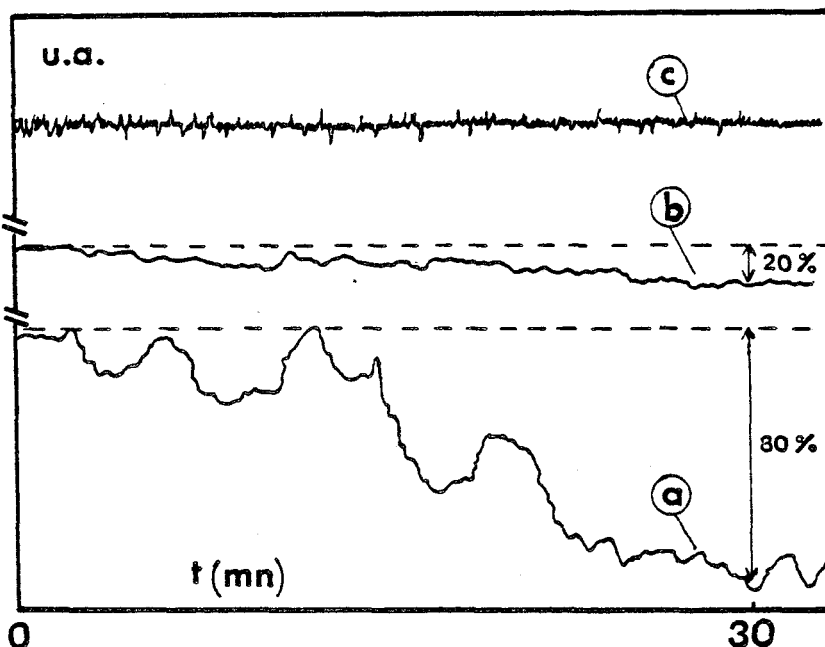


Figure III.4
Instabilités du laser submillimétrique. Exemple d'essais effectués sur la raie à 432 μm de l'acide formique.
a- Evolution de la puissance IRL émise par le laser au cours du temps, sans stabilisation.
b- Influence d'une stabilisation du laser de pompe sur l'évolution de cette puissance
c- Evolution au cours

du temps du rapport P_m/P_r avec laser IR stabilisé.

Remarques : les unités relatives à la puissance IRL et au rapport P_m/P_r sont arbitraires. Les courbes b et c résultent d'une même expérience.

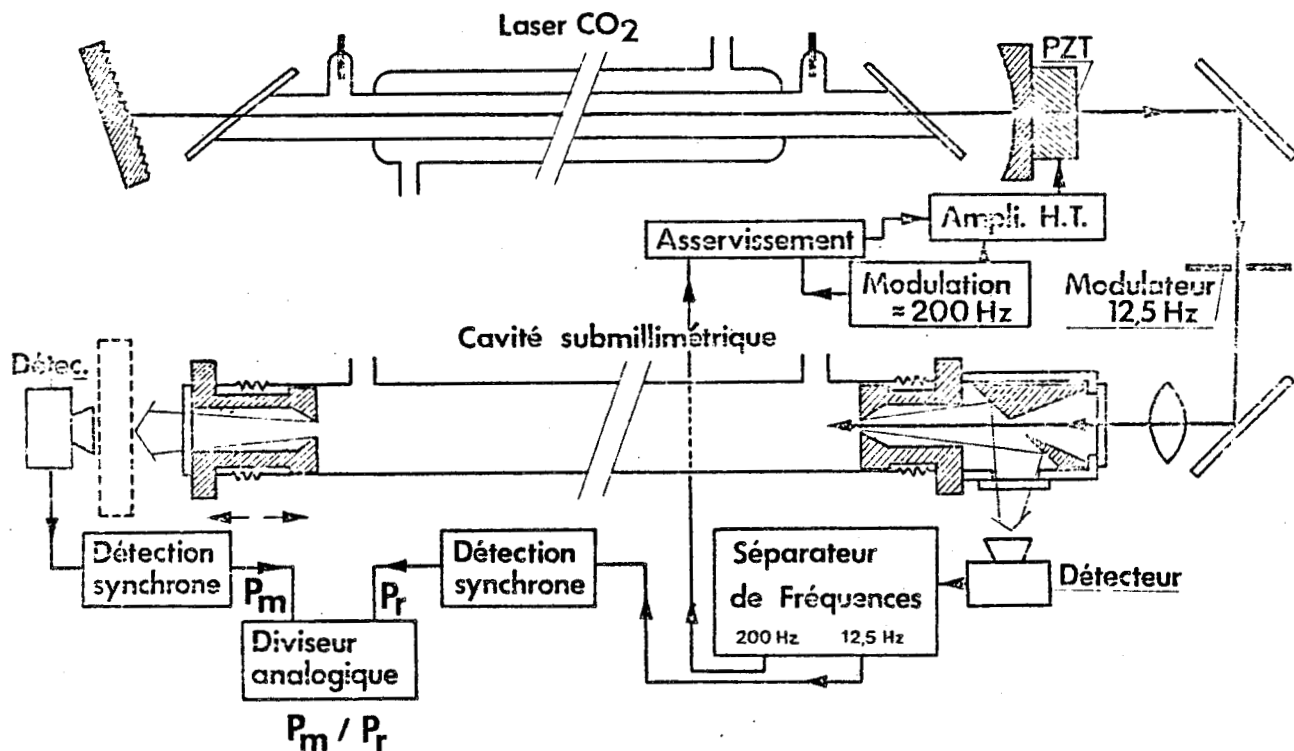


Figure III.5

Présentation du système associant un asservissement du laser de pompe et un diviseur analogique

Ce système améliore la stabilité du laser submillimétrique, ainsi que le montre la figure III.4, mais la correction n'est pas totale ; c'est pourquoi nous avons conçu et mis au point une méthode de mesure du coefficient de transmission qui s'affranchit des instabilités inhérentes à la conception du laser. La méthode s'inspire de celle du double faisceau en spectroscopie classique; elle est fondée sur la comparaison de deux signaux IRL (figure III.5) : l'un le signal principal, que nous appelons P_m issu du trou de couplage IRL et que nous utilisons pour la mesure du coefficient de transmission t présenté par une cellule de mesure contenant

la substance à étudier, l'autre que nous appelons P_r , issu du trou de couplage IR, proportionnel au signal principal, et que nous utilisons comme signal de référence. La méthode consiste à effectuer le rapport P_m / P_r à l'aide d'un diviseur analogique, tout d'abord sans la substance à étudier, ensuite avec la substance. Le rapport P_m / P_r est indépendant des effets d'instabilité du système (figure III.4) . Dans notre montage nous avons utilisé des détecteurs de Golay ou pyroélectriques selon que l'intensité de la raie IRL est faible ou forte. Le diviseur analogique a été construit au laboratoire (48) . Un réglage préliminaire permet une visualisation directe du coefficient de transmission t . Si le coefficient de transmission est suffisamment faible pour pouvoir négliger les réflexions multiples et que l'on compare les valeurs de t pour plusieurs épaisseurs h de substance, on peut atteindre le coefficient d'absorption α de la substance à l'aide de la relation approchée (55) :

$$\frac{t}{t'} = \exp \left[- \alpha (h - h') \right]$$

III.2.2.3 Banc de mesure

La puissance délivrée par la source ($> 1 \text{ mW}$) permet, non seulement des mesures d'absorption relativement précises, dues au rapport signal/ bruit élevé, mais également l'utilisation du rayonnement IRL à une distance suffisamment grande (de l'ordre de 1 m) sans prendre



les précautions habituelles pour éviter l'absorption due à la présence de vapeur d'eau. Grâce à cet avantage, l'emploi d'un champ magnétique pour orienter les substances en phases nématique et smectique A s'avère commode, et nous assure une bonne orientation.

Le banc de mesure est présenté figure III.6. Un guide d'onde en laiton de 10 mm de diamètre conduit le rayonnement IRL jusqu'à la cellule et au détecteur. La cellule est celle présentée au paragraphe III.2.1. Afin d'étudier les propriétés anisotropes des substances en phases nématique et smectique A orientées, un polariseur, qui détermine l'axe du champ électrique IRL, est placé entre la cellule et la source; le champ magnétique fourni par un électroaimant oriente les substances parallèlement ou perpendiculairement au champ électrique IRL. Divers essais, effectués aux longueurs d'onde $\lambda_1 = 393,6 \mu\text{m}$ et $\lambda_2 = 118,8 \mu\text{m}$ avec des liquides connus (chlorobenzène, 111-trichloroéthane, chlorure de tertio-butyle), pour des épaisseurs h telles que le coefficient de transmission soit inférieur à 0,25 afin d'éviter les réflexions multiples et supérieur à 0,05 afin que le rapport signal/bruit soit suffisant, ont conduit à des écarts entre valeurs déterminées et déduites de la littérature inférieurs à 5%.

En résumé, les deux appareils, spectromètre à réseaux et laser submillimétrique, sont complémentaires, l'un pouvant apporter des renseignements sur les propriétés spectrales de substances non orientées, l'autre les complétant par des mesures sur substances orientées pour plusieurs fréquences du même domaine spectral.

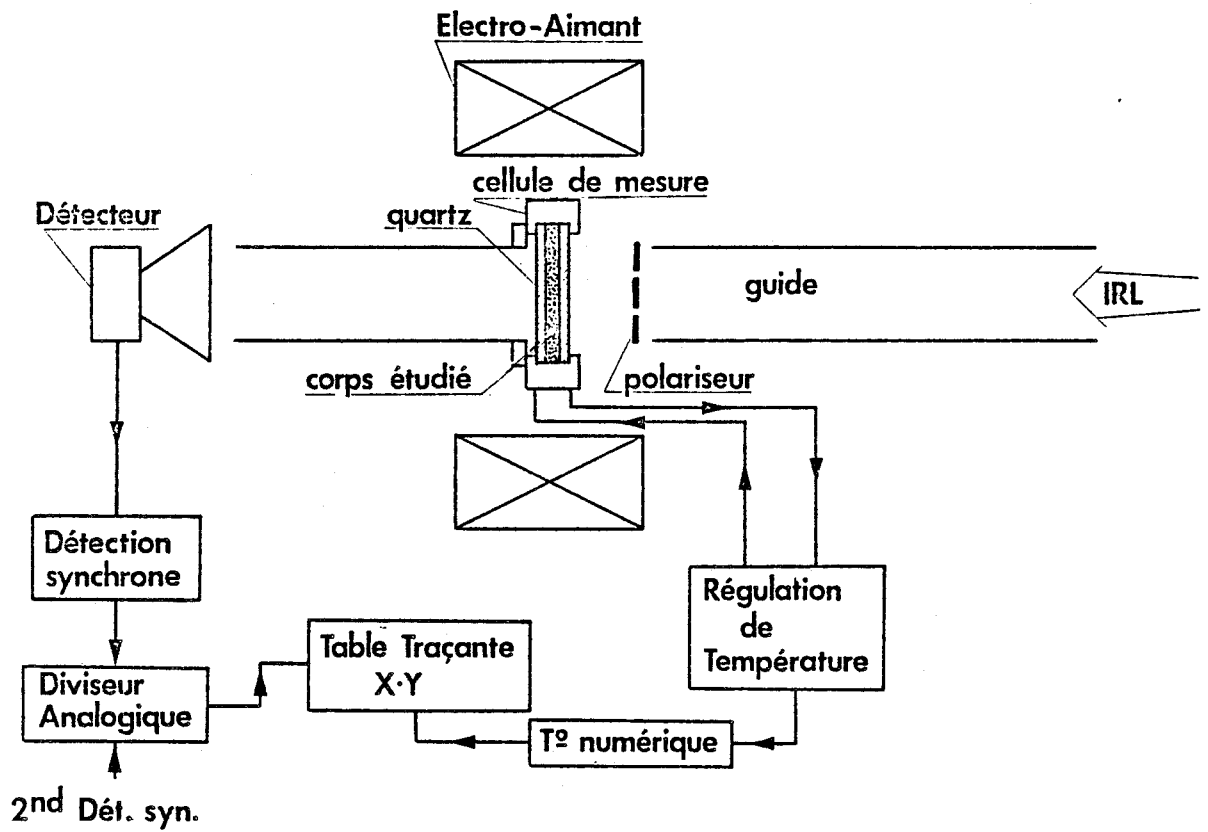


Figure III.6

Synoptique du banc de mesure au laser submillimétrique



III.3 ETUDE DES MODES ACTIFS EN INFRAROUGE LOINTAIN

Pour cette étude, l'analyse des propriétés spectrales de substances non orientées s'est avérée généralement suffisante (56). En outre l'étude de l'anisotropie IRL fera l'objet d'un paragraphe spécial (III.4). Nous ne présenterons donc ici que les spectres obtenus à l'aide du spectromètre à réseaux .

III.3.1 Influence de la structure moléculaire

Nous donnons, figure III.7, les spectres de plusieurs corps de la série des alkylcyanobiphényles (CB_4 , CB_5 , CB_7 , CB_8) en phases liquide isotrope, nématique et smectique A non orientées. Tous ces spectres sont caractérisés par un important domaine d'absorption dans la bande 40-80 μm qui existe, quelles que soient la phase et la longueur de chaîne alkyl du corps étudié .

On serait tenté, compte tenu de la présence du groupement $-C\equiv N$ dont l'intense moment dipolaire est colinéaire à l'axe moléculaire, d'attribuer l'essentiel des propriétés spectrales des alkylcyanobiphényles en IRL à une absorption dipolaire, comme pour les liquides polaires (19, 57, 58, 59) . Dans le cas d'un mouvement de diffusion rotationnelle des molécules considérées comme rigides, l'absorption dipolaire est donnée par la théorie de Debye (60). Les travaux effectués au laboratoire (19,57, 58,61,62) ont cependant montré qu'il fallait tenir compte, en IRL, des effets inertiels .

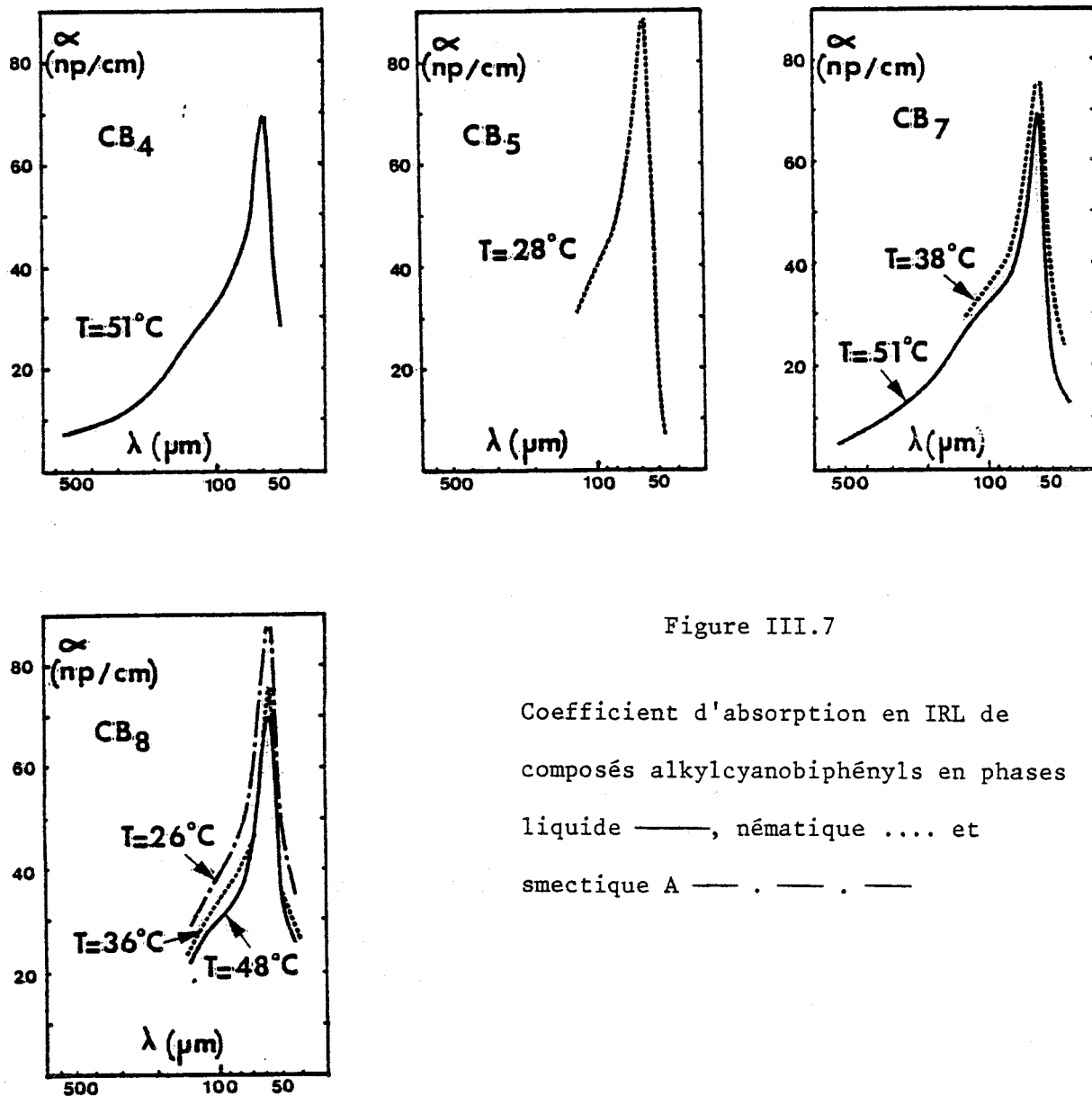


Figure III.7

Coefficient d'absorption en IRL de
composés alkylcyanobiphényls en phases
liquide —, nématique et
smectique A — . — . —



On a alors :

$$\alpha(\omega) = \frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{\sqrt{\epsilon(\infty)} \cdot c} \frac{\omega^2 (\tau_1 + \tau_2)}{(1 + \omega^2 \tau_1^2) (1 + \omega^2 \tau_2^2)}$$

où τ_1 représente le temps de relaxation diélectrique, τ_2 le temps de corrélation de la vitesse angulaire, $\epsilon(0)$ la permittivité relative statique et $\epsilon(\infty)$ la permittivité relative à la fréquence infinie.

Dans le cas du CB_7 en phase liquide, pour lequel $\epsilon(0)$ vaut environ 10 (63), $\epsilon(\infty)$ assimilé au carré de l'indice optique vaut 2,60 (2) et τ_1 vaut 3 ns. (63), l'absorption Debye est au maximum égale à 0,05 np/cm, absorption tout à fait négligeable par rapport à l'absorption expérimentale.

Cependant on pourrait penser, en suivant les premiers travaux d'Evans relatifs au CB_7 (47), que le domaine d'absorption $40\mu\text{m}$ - $80\mu\text{m}$ est dû, tout au moins en partie, à l'existence de modes librationnels. C'est pourquoi nous avons essayé de chiffrer l'importance, dans le spectre IRL du CB_7 en phase liquide isotrope, d'une absorption dipolaire due à un mouvement orientationnel (diffusion et libration de l'ensemble de la molécule). L'absorption intégrée correspondante, prévue par les règles de somme de Gordon, est de la forme (64), en incluant la correction de champ interne de Polo-Wilson (59) :

$$\frac{1}{N} \int_0^\infty \alpha(\omega) d\omega = \frac{1}{n} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \frac{\pi}{3c^2} \frac{2 \mu^2}{I}$$

Sachant que la densité est voisine de 1 (65), que le moment dipolaire du CB_7 est d'environ 5 Debye (63) et que l'on peut estimer le moment d'inertie transversal I du CB_7 à $1,75 \cdot 10^{-36}$ g.cm² (cf 2ème Partie), l'aire théorique est de l'ordre de $50 \cdot 10^{-21}$ cm. L'aire expérimentale du CB_7 en phase isotrope (51°C) est de l'ordre de $4000 \cdot 10^{-21}$ cm. Par conséquent, la part des modes librationnels dipolaires dans le spectre IRL, s'ils existent, est inférieure à 2%. Pour les autres cyanobiphényles étudiés, les résultats sont tout à fait similaires, et les modes actifs observés en IRL sont essentiellement des modes intramoléculaires. Il en résulte que les absorptions observées ne peuvent en aucun cas être du type dipolaire et qu'elles sont liées aux mouvements internes. En vue de préciser la nature exacte des mouvements responsables, il est donc intéressant d'étudier l'influence d'une modification de structure moléculaire sur les spectres d'absorption IRL.

L'examen des spectres du CB_4 , CB_5 , CB_7 , CB_8 montre (figure III.7) que la longueur de la chaîne alkyl a une influence tout à fait négligeable sur le domaine d'absorption 40-80 μ m. Pour étudier l'influence des noyaux, nous avons relevé les spectres du PCH_7 et du CCH_7 en phase liquide et nématique (figure III.8). On constate que l'important domaine d'absorption 40 μ m - 100 μ m subsiste à la fois pour le PCH_7 et le CCH_7 , bien que la fréquence centrale soit décalée vers les basses fréquences lorsqu'on passe d'un noyau benzénique à un cycle saturé. L'étude du CCH_7 en phase solide dont le spectre est tracé figure III.9 a pour intérêt de mettre en évidence une structure fine qui est composée, outre des modes de réseau particuliers à la phase solide, des modes intramoléculaires qui apparaissent dans toutes les phases et bien sûr en phases liquide, nématique ou smectique A. On remarque l'existence de raies d'absorption dans le domaine 40 μ m - 100 μ m.

Compte tenu de l'ensemble de ces résultats : faible influence de la chaîne alkyl et des noyaux sur le domaine 40-80 μ m, subsistance de

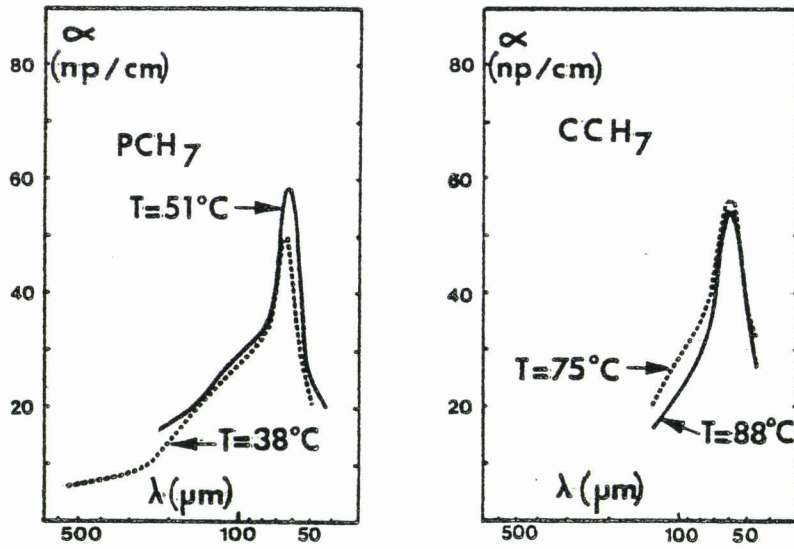


Figure III.8

Coefficient d'absorption en IRL du PCH₇ et du CCH₇
en phases liquide — et nématique

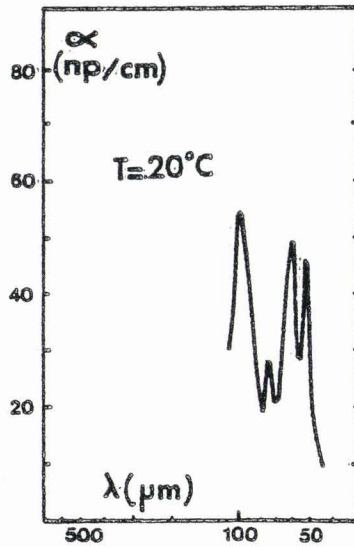


Figure III.9

Coefficient d'absorption en IRL
du CCH₇ en phase solide



ce domaine quelle que soit la phase considérée, on peut penser que le radical $-C\equiv N$, associé à un mode intramoléculaire qu'il faudra déterminer, joue un rôle prépondérant. C'est pourquoi nous avons relevé, en phase liquide, le spectre du benzonitrile de formule $\emptyset - C\equiv N$ où \emptyset représente le cycle benzénique. Ce spectre présente (figure III.10), un important domaine d'absorption dont la fréquence centrale est quasiment la même ($50\mu\text{m}$) que la fréquence du pic d'absorption caractéristique des spectres des alkylcyanobiphényles. Le mode intramoléculaire du benzonitrile est bien connu (66) et correspond à une vibration γ ($C\equiv N$) perpendiculaire à l'axe moléculaire, qui pourrait, par conséquent, fortement contribuer au domaine $40 - 80 \mu\text{m}$ des alkylcyanobiphényles.

Cependant, l'allure du spectre du benzonitrile montre que la vibration γ ($C\equiv N$) n'explique certainement pas, à elle seule, l'ensemble des propriétés spectrales des alkylcyanobiphényles. Les propriétés spectrales du biphenyl en phases liquide et solide sont connues depuis longtemps (67); elles ont récemment été étudiées (68) et sont caractérisées par un massif d'absorption dans le domaine de longueur d'onde $80 - 180\mu\text{m}$, attribué aux mouvements internes des noyaux benzéniques. Par comparaison, ces mouvements pourraient expliquer l'aile basses fréquences ($80 - 200\mu\text{m}$) des spectres des alkylcyanobiphényles. De plus, compte tenu de la forme des ailes basses fréquences des spectres du PCH_7 et du CCH_7 , comparables à celle du CB_7 , il est probable que ces mouvements subsistent, ou tout au moins ne sont guère modifiés lors du remplacement des noyaux benzéniques par des cycles saturés.

Il n'est pas certain, cependant, que le mécanisme d'absorption soit purement interne et ne résulte du couplage entre molécules identiques voisines, puisque, à l'état liquide, la distance entre

molécules est très faible. C'est pourquoi il n'était pas inintéressant d'observer si les spectres sont fortement modifiés lorsqu'on dilue les corps étudiés dans un solvant non polaire.

III.3.2 Influence d'une dilution

Nous présentons, figure III.11, les spectres du CB_7 , PCH_7 et CCH_7 en dilution croissante dans le n-octane. La dilution a surtout pour effet d'exalter la contribution des modes intramoléculaires discutés au paragraphe précédent.

Un dilution à 10% molaire de CB_7 dans le dioxane donne des résultats tout à fait semblables (figure III.12) . Notons un éclatement de la raie à $50\mu m$ qui pourrait être dû à une dégénérescence de mode.

Par conséquent aucune modification profonde des spectres n'est relevée lors d'une dilution, hormis le caractère plus accusé, plus prononcé des modes intramoléculaires. Alors que la relaxation diélectrique montre (67) une forte augmentation du moment dipolaire apparent du CB_7 lors d'une dilution croissante dans le n-octane, et que le moment dipolaire de la molécule isolée est obtenu pour des concentrations voisines ou inférieures à 10%. Et donc, ces expériences semblent confirmer que le mécanisme d'absorption est purement interne.



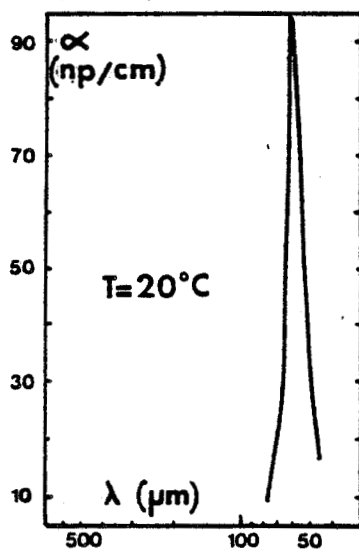


Figure III.10

Coefficient d'absorption IRL
du benzonitrile en phase liquide

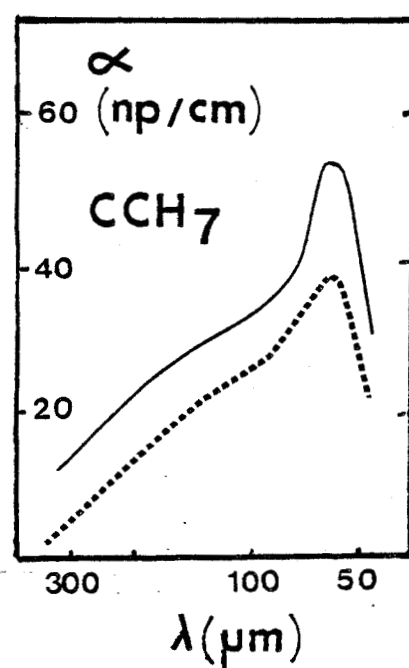
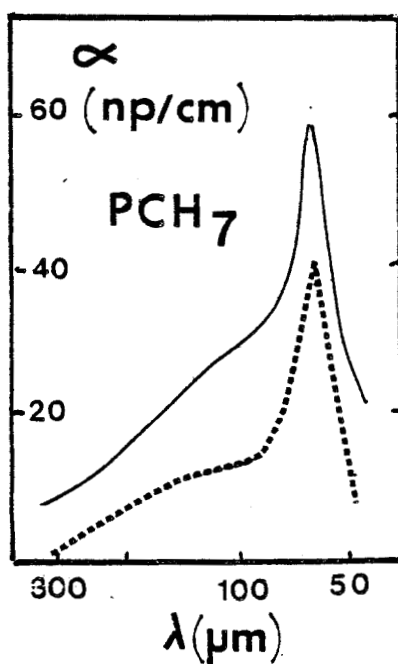
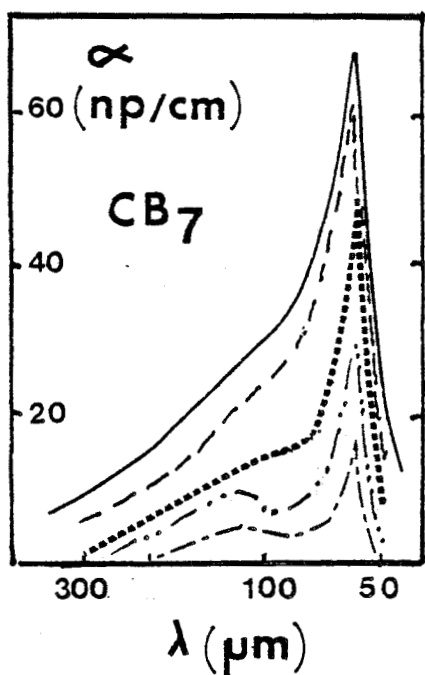


Figure III.11 : Coefficient d'absorption IRL du CB_7 , PCH_7 et CCH_7 en dilution croissante dans le n-octane (— liquide pur, solutions molaires de ---70%, ...50%, - .. -30%, - . - 10%) corrigés pour l'absorption du solvant

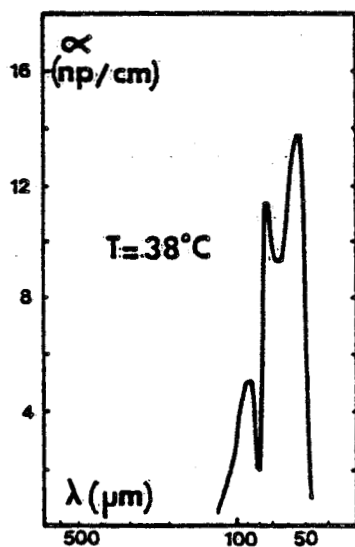


Figure III.12 : Coefficient d'absorption IRL du CB_7 dilué à 10% molaire dans le dioxane corrigés pour l'absorption du solvant.



III.3.3 Comparaison avec la diffusion Raman

Comme l'a montré l'étude de la dynamique moléculaire des liquides (70-78), les informations apportées par plusieurs méthodes spectroscopiques sont souvent complémentaires et permettent une meilleure compréhension des mécanismes physiques à l'origine des propriétés spectrales pour chacune des techniques envisagées. C'est pourquoi nous avons effectué une étude spectrale en diffusion Raman basses fréquences ($10-250 \text{ cm}^{-1}$) ; notre but n'étant pas une étude approfondie de la diffusion Raman en tant que telle, mais l'obtention de quelques éléments de comparaison en vue de confirmer ou d'infirmier les conclusions obtenues en IRL, nous nous sommes limités à donner quelques-uns des résultats obtenus.

Les expériences ont été réalisées à l'aide du spectromètre T 800 Coderg et du laser Spectra Physics 164 fonctionnant à 5145 \AA présentés au paragraphe II.3.1. Ce type d'étude ne requiert pas une orientation particulière de la substance par rapport à la polarisation du rayon laser incident, et la plupart des études ont été effectuées en phase liquide isotrope; nous avons donc adopté la géométrie perpendiculaire couramment utilisée pour l'étude des liquides (75) dont nous rappelons succinctement le principe figure III.13, celui-ci ayant déjà été largement décrit dans les travaux de Monique Constant (75). La substance est placée dans un tube de verre capillaire. Le rayonnement laser polarisé est focalisé sur la substance et le spectromètre analyse la lumière diffusée dans une direction faisant un angle de 90° avec la direction de propagation de la lumière incidente. Un polariseur est placé entre la substance et le spectromètre, l'axe de polarisation étant soit parallèle, soit perpendiculaire à la polarisation de la lumière incidente ; deux configurations

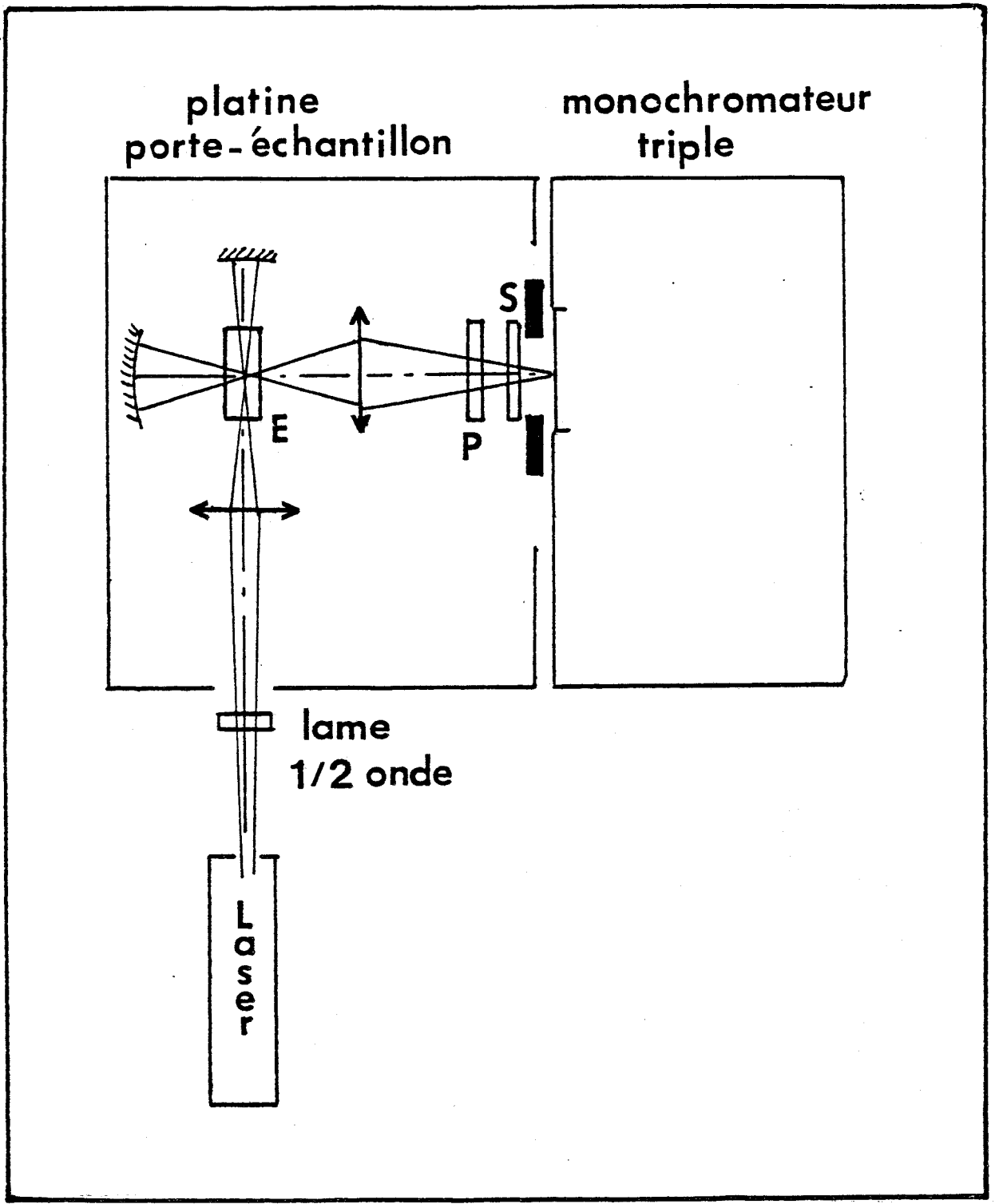


Figure III.13

Diffusion Raman par géométrie perpendiculaire

E : échantillon ; P : polariseur ; S : dépolariseur



peuvent donc être envisagées conduisant respectivement à la mesure des intensités I_{pol} ou $I_{\text{dép}}$. Nous avons relevé les raies Stokes avec une résolution de l'ordre de quelques cm^{-1} . A proximité de l'excitatrice, il a fallu utiliser la technique du changement de sensibilité du photomultiplicateur (PM), associé à un changement de gain et d'échelle, mise au point par Monique Constant pour éviter la détérioration du P.M tout en conservant une bonne précision des mesures. Les résultats sont fournis sous la forme $I_{\text{dép}} \times (\omega - \omega_0)^2$ ou $I_{\text{pol}} \times (\omega - \omega_0)^2$, où ω_0 est la fréquence de l'excitatrice, afin d'exhalter la partie $10-100 \text{ cm}^{-1}$ qui, si l'on ne considère que la mesure brute, est noyée dans le pied de la raie Rayleigh.

Les travaux effectués sur les liquides simples (77) ont montré que, si les intensités I_{pol} contiennent essentiellement les informations liées aux modes intramoléculaires, les intensités $I_{\text{dép}}$ contiennent, en plus, celles relatives aux mouvements orientationnels des molécules. Nous avons tracé, figure III.14, les courbes $I_{\text{pol}} \times (\omega - \omega_0)^2$ et $I_{\text{dép}} \times (\omega - \omega_0)^2$ du CB_5 en phases liquide, nématique et solide, caractérisées par deux domaines dans les gammes $170-180 \text{ cm}^{-1}$ et $210 - 230 \text{ cm}^{-1}$ et par un important massif centré sur 90 cm^{-1} . La nette similitude des résultats " polarisés " et " dépolarisés " tend à prouver la part très faible des modes orientationnels, librationnels par exemple, dans la gamme $10-250 \text{ cm}^{-1}$. La faible influence de la température, et surtout de la nature de la phase, conforte cette opinion.

Comme en IRL, l'étude du benzonitrile en phase liquide, figure III.15, permet d'attribuer la raie située dans la bande $170 - 180 \text{ cm}^{-1}$ à une vibration $\gamma (\text{C} \equiv \text{N})$. La comparaison des courbes relatives au CB_5 à celles relatives au CB_7 , figures III.14 et III.16, montre l'influence tout à fait négligeable d'un allongement de la chaîne alkyl sur les profils spectraux.

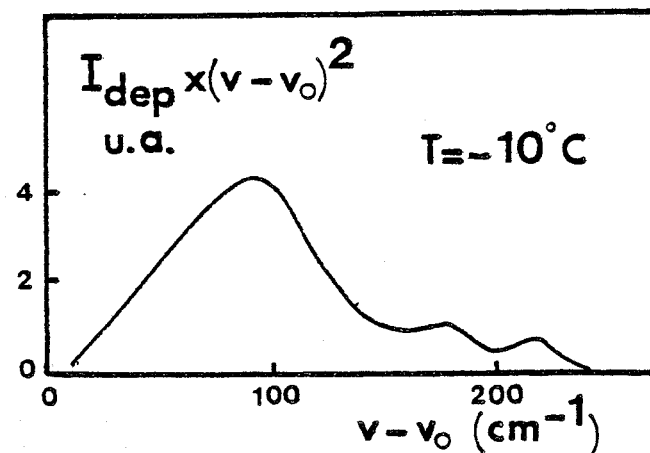
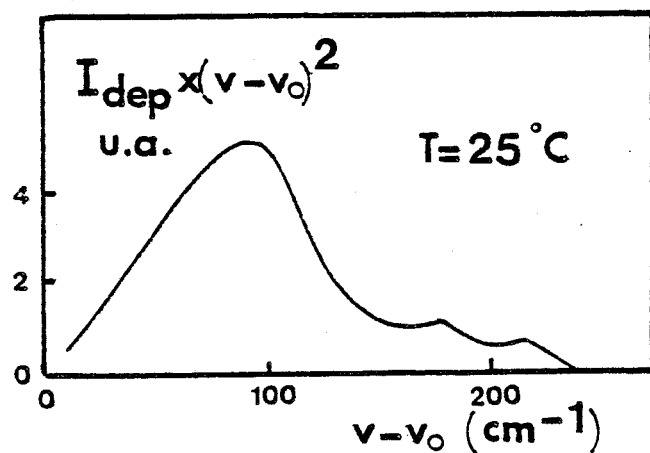
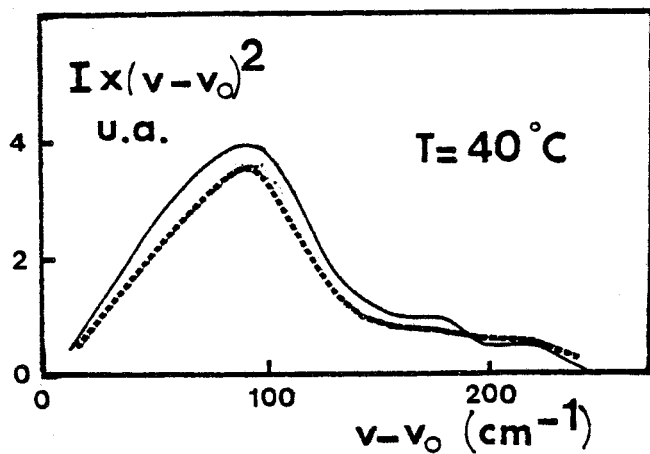


Figure III.14 :

Profils Raman basses fréquences

$I_{pol} \times (\omega - \omega_0)^2$ —

ou $I_{dép} \times (\omega - \omega_0)^2$ --

du CB_5 en phases liquide (+40°C),

nématique non orienté (+25°C)

solide (-10°C)



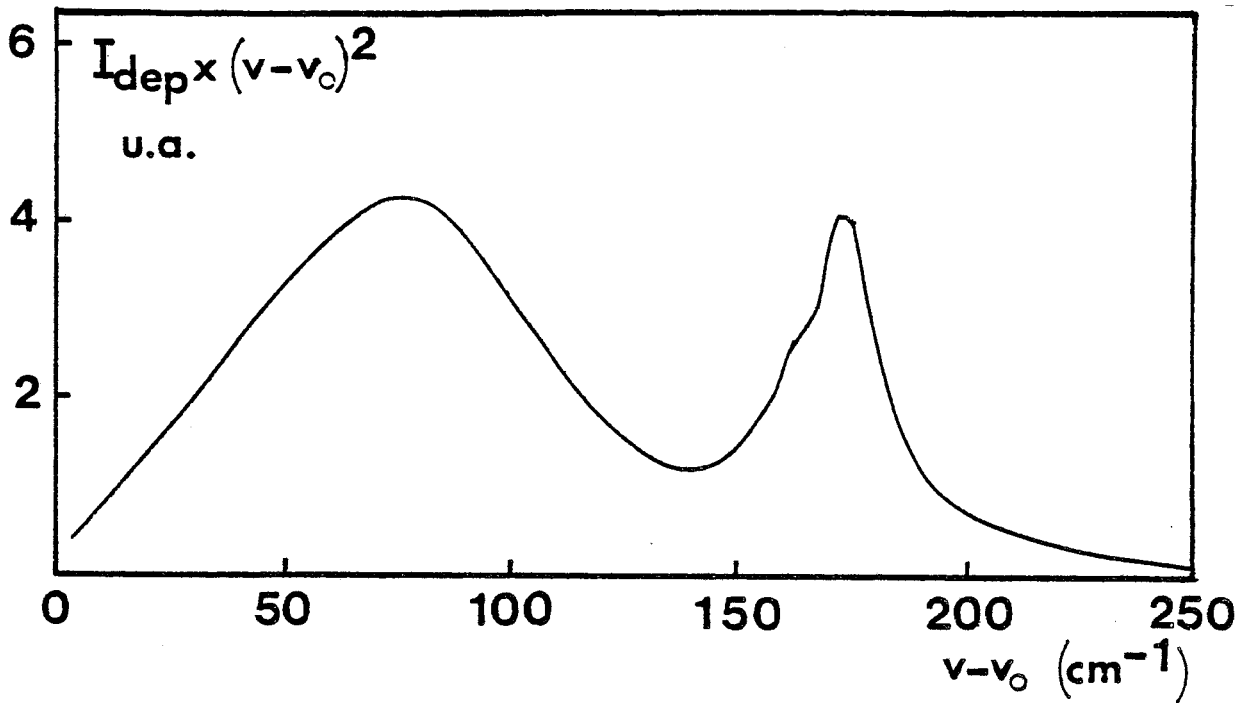
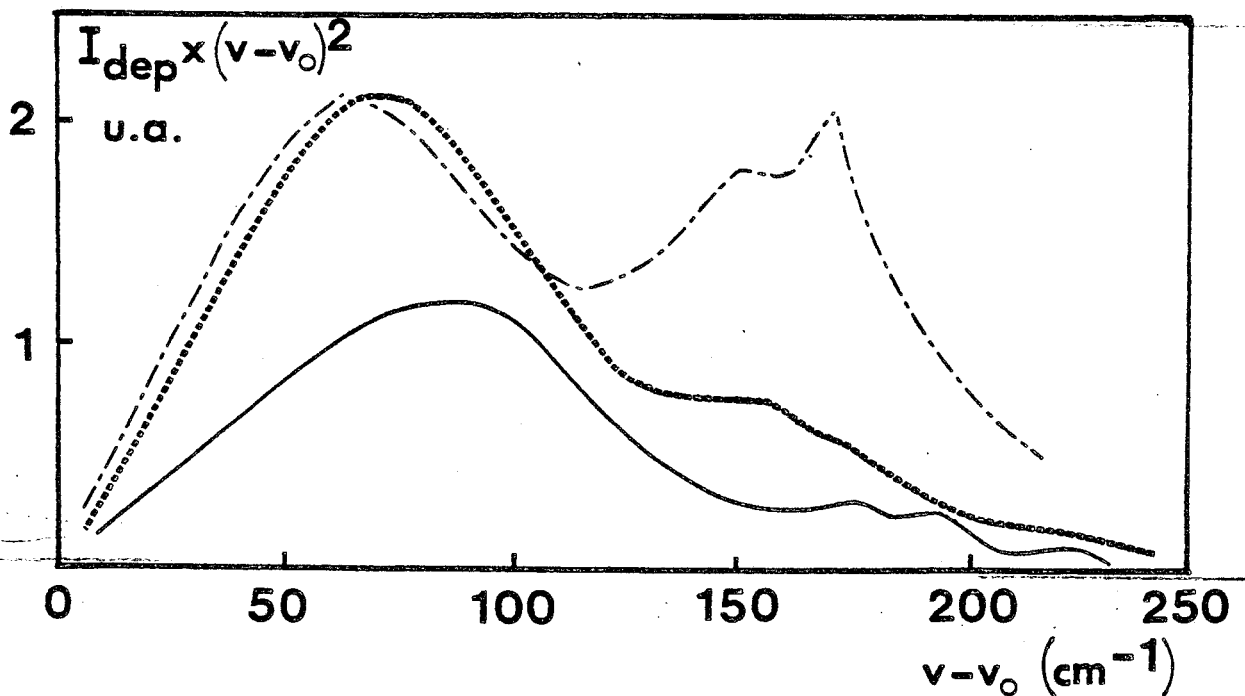


Figure III.15

Intensité $I_{\text{dép}} \times (\omega - \omega_0)^2$ du benzonitrile en phase liquide ($\theta = 25^\circ\text{C}$)



Intensité $I_{\text{dép}} \times (\omega - \omega_0)^2$ en phase liquide

Figure III.16

— du CB_7 ($\theta = +60^\circ\text{C}$), ---- du PCH_7 ($\theta = +80^\circ\text{C}$)

--- du CCH_7 ($\theta = +90^\circ\text{C}$)



Quant aux noyaux, la comparaison des profils spectraux du CB_7 , PCH_7 et CCH_7 , figure III.16, montre qu'ils contribuent essentiellement au large massif $10-150\text{ cm}^{-1}$ qui se décale vers les basses fréquences lorsqu'on remplace un noyau benzénique par un cycle saturé. En outre, on peut remarquer, figures III.15 et III.16 une tendance au dédoublement de la " raie " γ ($C \equiv N$).

Par conséquent, l'étude en diffusion Raman basses fréquences tend à confirmer les conclusions de l'étude en IRL : prédominance des modes intramoléculaires dans la gamme $10-250\text{ cm}^{-1}$ caractérisée surtout par les modes basses fréquences des noyaux benzéniques substitués.

III.3.4 Conclusion

En résumé, pour des fréquences comprises entre 10 et 250 cm^{-1} , le concept de rigidité moléculaire disparaît. Aux fréquences inférieures à 300 GHz (10 cm^{-1}), d'autres modes intramoléculaires doivent apparaître, comme ceux liés aux mouvements de la chaîne alkyl, ainsi que le suggèrent des études plus complètes menées récemment au laboratoire en gamme ultrahertzienne (79). Compte tenu des expériences de relaxation diélectrique prouvant la validité du concept de rigidité moléculaire jusqu'au gigahertz (80), la limite de validité de ce concept se situerait aux fréquences de l'ordre de quelques dizaines de gigahertz, et dans le domaine temporel,

c'est à dire en terme de fonction de corrélation, pour des temps supérieurs aux dizaines de picosecondes. Ce fait est particulièrement important, dans la mesure où il rend difficile l'étude des phénomènes de dynamique moléculaire dans ce domaine de temps et de fréquences.

III.4 ETUDE DE L'ANISOTROPIE INFRAROUGE LOINTAIN

Cette propriété n'a pu être mise en évidence que grâce au laser submillimétrique qui a permis, rappelons le (cf § III.2.2.3), l'utilisation commode d'un champ magnétique pour orienter les substances .

III.4.1 Influence d'un champ magnétique

Nous avons relevé, figure III.17, le coefficient d'absorption présenté à la longueur d'onde de $432 \mu\text{m}$ de l'acide formique pour le CB_5 en phase nématique, en fonction de l'intensité du champ magnétique lorsque celui-ci est orienté parallèlement ($\alpha_{//}$) ou perpendiculairement (α_{\perp}) à l'axe du champ électrique IRL . L'examen des résultats obtenus

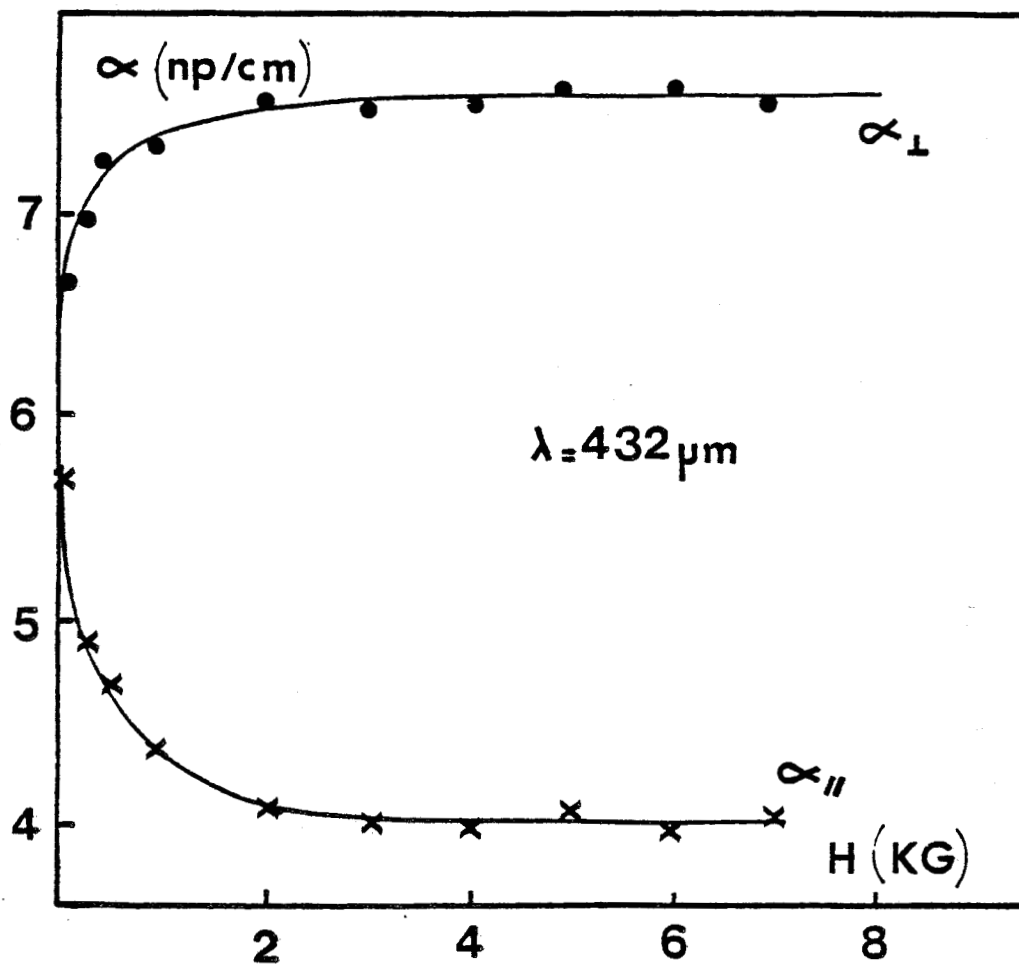


Figure III.17

Influence de l'intensité du champ magnétique sur le coefficient d'absorption présenté par le CB_5 en phase nématique ($\theta = 28^\circ\text{C}$)

α_{\parallel} : onde IRL polarisée parallèlement au champ magnétique

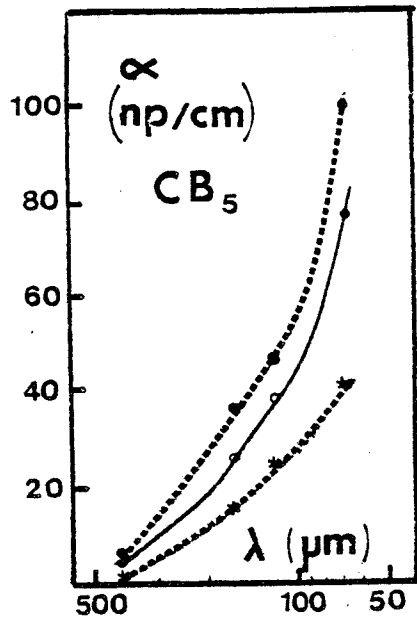
α_{\perp} : onde IRL polarisée perpendiculairement au champ magnétique



montre qu'à champ magnétique nul, le coefficient d'absorption est fonction de l'orientation spontanée de la substance définie par les effets de parois; pour des champs supérieurs à 2 kG, on observe un effet de saturation, à la fois pour $\alpha_{//}$ et α_{\perp} , correspondant à l'orientation totale de la substance définie par l'axe du champ magnétique.

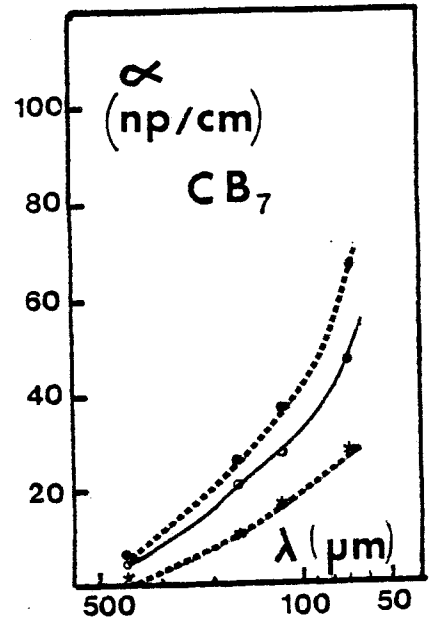
III.4.2 Influence de la fréquence

Nous avons représenté, figure III.18, les spectres du CB₅, CB₇, CB₈, PCH₇ en phases isotrope, nématique et smectique A (CB₈) orientées. Pour être sûr de la qualité de l'orientation de la substance, le champ magnétique a été maintenu égal à environ 8 kG dans toutes nos expériences, et l'orientation en phase smectique a été obtenue par refroidissement, depuis la phase nématique, sous champ magnétique. On peut constater l'existence d'un phénomène d'anisotropie d'absorption dans tout le domaine submillimétrique. Il apparaît que, dans toute la gamme de fréquences explorée, α_{\perp} est plus grand que $\alpha_{//}$ et que la valeur du coefficient d'absorption en phase isotrope (α_{is}) est comprise entre celles de α_{\perp} et $\alpha_{//}$. En outre, les allures des spectres $\alpha_{\perp}(\omega)$, $\alpha_{//}(\omega)$ et $\alpha_{is}(\omega)$ sont toutes semblables.



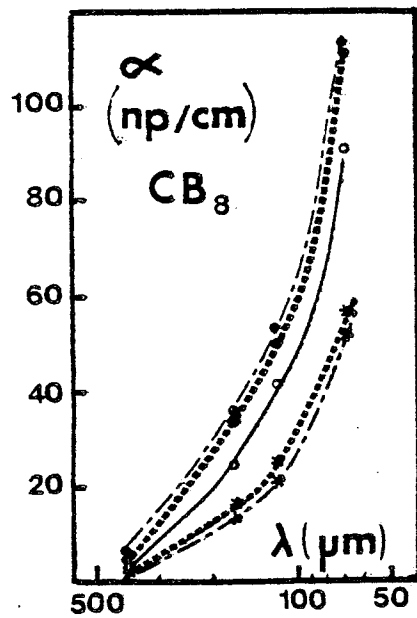
nématique : $T = 28^{\circ}\text{C}$

isotrope : $T = 40^{\circ}\text{C}$



nématique : $T = 30^{\circ}\text{C}$

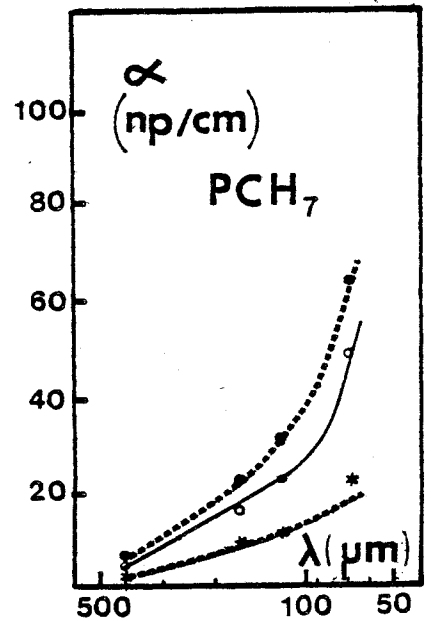
isotrope : $T = 51^{\circ}\text{C}$



smectique A : $T = 26^{\circ}\text{C}$

nématique : $T = 36^{\circ}\text{C}$

isotrope : $T = 48^{\circ}\text{C}$



nématique : $T = 38^{\circ}\text{C}$

isotrope : $T = 61^{\circ}\text{C}$

Figure III.18



Coefficient d'absorption en IRL du CB_5 , CB_7 , CB_8 , PCH_7

en phases isotrope —, nématique ... et smectique A — . —

orientées * $\alpha_{//}$; $\bullet \alpha_{\perp}$; $\circ \alpha_{is}$

III.4.3 Influence de la température

Nous avons étudié, figure III.19, l'influence de la température sur l'anisotropie d'absorption présentée aux longueurs d'onde $\lambda_1 = 118,8 \mu\text{m}$ et $\lambda_2 = 70,5 \mu\text{m}$ de l'alcool méthylique, pour le CB_5 , CB_7 , CB_8 , PCH_7 . On peut constater, pour tous les corps, une diminution de l'anisotropie d'absorption au fur et à mesure que la température croît.

III.4.4 Etude des possibilités de détermination du paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$

La corrélation entre l'ordre orientationnel et l'anisotropie d'absorption IRL paraît évidente et l'allure des courbes d'anisotropie fonction de la température nous a suggéré (81) la possibilité d'en déduire des informations relatives à l'ordre orientationnel. Si l'on se réfère à la spectroscopie IR proche (10,82) l'étude de l'état de polarisation de l'onde absorbée, pour un mode de vibration donné, généralement une vibration parallèle, permet d'atteindre le paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$. Par analogie, on devrait pouvoir déduire $\langle P_2 \rangle$ des mesures d'anisotropie à $70,5 \mu\text{m}$, cette longueur d'onde étant assez voisine de la fréquence centrale du pic d'absorption attribué à une vibration perpendiculaire $\gamma (\text{C} \equiv \text{N})$.

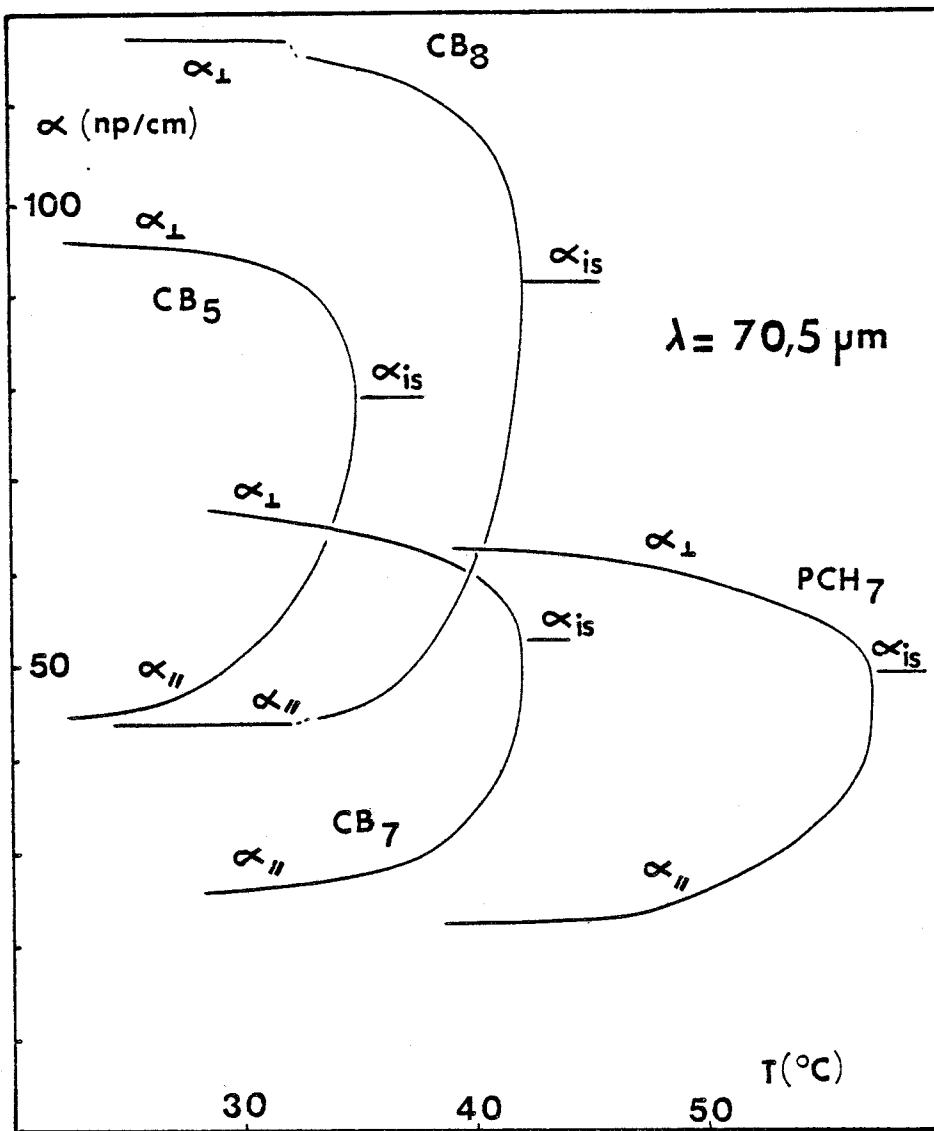
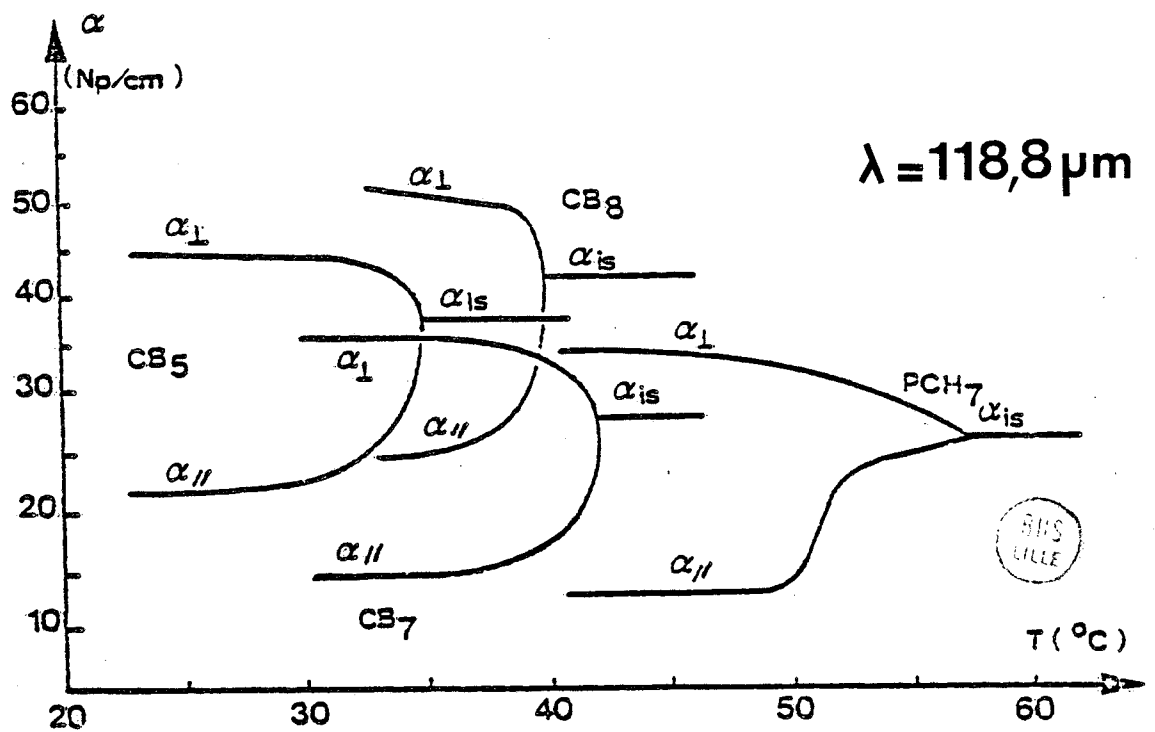


Figure III.19 :
Influence de la température sur l'anisotropie d'absorption IRL



Considérons un matériau diélectrique. L'absorption électromagnétique est reliée à la fonction de corrélation du moment dipolaire macroscopique $M(t)$ par transformée de Fourier (83) :

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega \epsilon''}{nc} = \frac{\omega}{kT V \epsilon_y} \frac{1}{nc} \frac{E_m(\omega)}{E(\omega)} \int_0^\infty \langle \vec{M}(0) \cdot \vec{M}(t) \rangle \sin \omega t dt$$

avec $\vec{M}(t) = \sum_i \vec{\mu}^i(t)$ où $\vec{\mu}^i(t)$ est le moment microscopique de la $i^{\text{ème}}$ molécule. Si l'absorption IRL est due, d'une manière générale, à des modes librationnels, torsionnels et vibrationnels, $\vec{\mu}^i(t)$ se met sous la forme (76) :

$$\vec{\mu}^i(t) = \vec{\mu}_p^i(t) + \sum_m \Delta \mu_m^i \cdot \vec{\mu}_m^i(t) q_m^i(t)$$

où $\vec{\mu}_p^i(t)$ représente le moment dipolaire permanent de la molécule (qui contribue aux modes librationnels), ou d'un groupement moléculaire (qui contribue aux modes torsionnels) ; $\Delta \mu_m^i \cdot \vec{\mu}_m^i = \left(\frac{\partial \vec{\mu}_i(t)}{\partial q_m^i} \right)_{q_m^i=0}$ est la composante du vecteur moment dipolaire instantané le long de la coordonnée normale q_m^i du $m^{\text{ième}}$ mode vibrationnel. Si les modes librationnels, torsionnels et vibrationnels ne sont pas corrélés les uns aux autres, ces trois contributions peuvent être séparées. Dans la mesure où seule intervient la contribution des modes vibrationnels et en supposant que :

- les modes vibrationnels ne sont pas corrélés entre eux,

- l'orientation des vibrations par rapport à l'axe moléculaire (angle γ_m) est bien définie,

- les mouvements de réorientation sont très lents,

- les temps de relaxation vibrationnelle sont les mêmes en phases mésomorphes et isotrope,

on obtient, en utilisant une correction de champ interne usuelle dans le domaine IRL (59) :

$$\frac{\alpha_{//}}{\alpha_{\perp}} = \frac{n_{\perp} \left(\frac{n_{//}^2 + 2}{n_{\perp}^2 + 2} \right)^2}{n_{//} \left(\frac{n_{\perp}^2 + 2}{n_{//}^2 + 2} \right)^2} \quad \frac{1 + 2 \langle P_2 \rangle \langle 1 - \frac{3}{2} \sin^2 \gamma_m \rangle_m}{1 - \langle P_2 \rangle \langle 1 - \frac{3}{2} \sin^2 \gamma_m \rangle_m}$$

avec :

$$\langle 1 - \frac{3}{2} \sin^2 \gamma_m \rangle_m = \frac{\sum_m \Delta \mu_m^2 \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \gamma_m \right) \int_0^{\infty} \langle q_m(o) q_m^o(t) \rangle \sin \omega t dt}{\sum_m \Delta \mu_m^2 \int_0^{\infty} \langle q_m(o) q_m^o(t) \rangle \sin \omega t dt}$$

Cette équation est bien connue dans le cas d'une vibration parallèle pure (10,82). Elle montre que les mesures d'anisotropie d'absorption IRL peuvent conduire au paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ à condition que la quantité $\langle 1 - \frac{3}{2} \sin^2 \gamma_m \rangle_m$ soit connue avec précision. En supposant que les mécanismes à l'origine de l'absorption à 70,5 μm soient uniquement dus à une vibration perpendiculaire, il suffit de poser $\gamma_m = \frac{\pi}{2}$ dans cette relation pour déduire $\langle P_2 \rangle$ des mesures d'anisotropie à 70,5 μm .

Les paramètres d'ordre $\langle P_2 \rangle$ du CB_5 , CB_7 , CB_8 et PCH_7 sont présentés figure III.20 ; les valeurs des indices $n_{//}$ et n_{\perp} ont été tirés de la littérature (2,33,34). Ces paramètres d'ordre sont plus faibles que ceux obtenus en diffusion Raman ou à l'aide de tout autre technique (2,9,13,33,36,37,84,85). Plusieurs raisons pourraient expliquer ce désaccord. Tout d'abord d'un point de vue technique, la longueur d'onde de $70,5 \mu\text{m}$ se situe aux limites hautes fréquences d'utilisation du polariseur, et l'anisotropie mesurée pourrait être inférieure à l'anisotropie réelle. Autre possibilité; nous ne disposons pas de raie laser correspondant exactement à la fréquence centrale du pic d'absorption $\gamma(C \equiv N)$, la raie $70,5 \mu\text{m}$ étant la plus proche; cet écart en fréquences pourrait, lui aussi, contribuer à fausser la détermination de $\langle P_2 \rangle$. Enfin, d'un point de vue plus fondamental, la mise en évidence, par l'étude en IRL du CB_7 dilué dans le dioxane et par les études en diffusion Raman, d'un dédoublement de la raie attribuée à une vibration perpendiculaire $\gamma(C \equiv N)$, pourrait signifier une dégénérescence de mode ou une coexistence de modes couplés ; par conséquent l'une des hypothèses conduisant à la relation $\langle P_2 \rangle$ fonction de l'anisotropie IRL n'est pas vérifiée, et la détermination de $\langle P_2 \rangle$ à partir de l'anisotropie IRL s'avère assez critiquable.

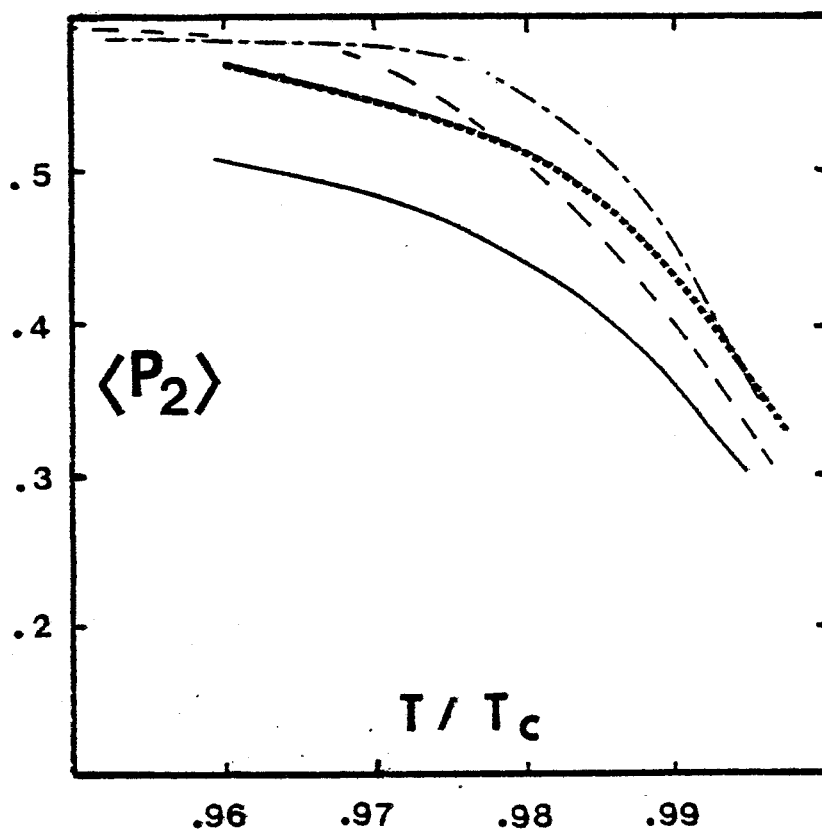


Figure III.20

Essai de détermination du paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ du CB₅ ———, CB₇....., CB₈— . —. —, PCH₇-----, en fonction de la température réduite, à partir des mesures d'anisotropie IRL à 70,5 μm



III.4.5 Conclusion

Au cours de cette étude de dichroïsme en IRL, nous avons rencontré un certain nombre de difficultés techniques, liées par exemple au choix de la fréquence de travail ou à la polarisation à large bande de fréquences du rayonnement IRL. Ces difficultés à plus ou moins long terme, doivent pouvoir être surmontées. Par contre une difficulté plus fondamentale apparaît dans la détermination de $\langle P_2 \rangle$ à partir des mesures de dichroïsme en IRL, puisque, dans ce domaine de fréquences, il n'existe pas de mode pur, isolé des autres modes, et bien défini par rapport à l'axe moléculaire.

CONCLUSION DE L'ETUDE EXPERIMENTALE

Nous allons tenter de dresser un bilan de nos résultats expérimentaux afin qu'ils puissent nous guider et nous donner quelques points de repère pour l'élaboration du modèle que nous développons dans la II^e Partie.

D'un point de vue ordre orientationnel, la diffusion Raman nous a apporté les renseignements suivants :

- en phase nématique, une forte dépendance de $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ avec la température ;
- une distinction alkylcyanobiphényles-dérivé cyclohexane caractérisée par une valeur de $\langle P_4 \rangle$ au voisinage de la température de clarification plutôt négative pour les alkylcyanobiphényles et encore très positive pour le PCH₇ ;
- une très faible variation de $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ avec la température en phase smectique A, et une transition smectique A-nématique caractérisée par une quasi continuité de $\langle P_2 \rangle$ et une chute brutale de $\langle P_4 \rangle$;
- une influence considérable des fluctuations du directeur sur les propriétés optiques en phase nématique, alors qu'elles semblent beaucoup plus faibles en phase smectique.

D'un point de vue dynamique moléculaire aux temps courts, les études en IRL confortées par celles de diffusion Raman basses fréquences ont essentiellement permis de montrer l'importance des modes intramoléculaires dans ce domaine de fréquences. Alors qu'un certain nombre d'interprétations sont encore de nos jours effectuées en admettant une absorption dipolaire(69,87), nous avons montré que celle-ci était bien souvent négligeable.

De façon générale si, parmi les résultats obtenus certains sont connus depuis longtemps, comme par exemple la forte influence de la température sur l'ordre orientationnel en phase nématique, nos mesures ont cependant permis de préciser les valeurs des paramètres d'ordre du CB_7 , CB_8 et du PCH_7 . De même on sait depuis plusieurs années, grâce aux travaux de Priestley et Pershan (12), que le paramètre d'ordre $\langle P_4 \rangle$ peut, pour certains composés, être négatif à la température de clarification; et notre rôle s'est borné à confirmer cet aspect.

Néanmoins, certains résultats sont originaux, comme ceux relatifs à la détermination des paramètres d'ordre $\langle P_4 \rangle$ en phase smectique A du CB_8 , au comportement de l'ordre orientationnel à la transition smectique-nématique (85), à l'étude de l'orientation par effets de parois et de désorientation entre les parois par microsonde Raman (86) . Enfin il faut souligner que la plupart des spectres IRL relevés sont nouveaux, qu'il en est de même des profils spectraux en diffusion Raman basses fréquences, et que c'est la première fois que l'on met en évidence le phénomène d'anisotropie d'absorption IRL.

2ÈME PARTIE

ETUDE EXPERIMENTALE SUR ORDINATEUR

INTRODUCTION

Dans cette deuxième partie, nous présentons la méthode de simulation numérique que nous avons mise au point pour tenter de relier les propriétés macroscopiques de substances uniaxes, proches de celles étudiées expérimentalement, aux caractéristiques microscopiques des molécules qui les constituent.

CHAPITRE IV

LES METHODES DE SIMULATION NUMERIQUE APPLIQUEES AUX PHASES FLUIDES

Les théories analytiques de la phase nématique, et plus généralement des mésophases, se divisent en deux grands groupes (88) : les théories phénoménologiques, du type Landau de Gennes et du continuum, et les théories statistiques.

Le premier groupe de théories est un outil extrêmement puissant, puisqu'il permet de prévoir l'existence de mésophases à partir essentiellement de considération de symétrie. Il permet également d'expliquer un grand nombre de faits expérimentaux (effets de champ, diffusion de lumière...) Mais ces théories ne tiennent pas du tout compte de la nature exacte des interactions moléculaires.

Les théories statistiques, quant à elles, sont développées à partir de modèles d'interaction moléculaire. Notre but étant de relier les propriétés macroscopiques des substances, aux caractéristiques microscopiques

des molécules qui les constituent, il nous a donc semblé intéressant d'examiner les possibilités de ce type de théorie .

Si l'on ne considère que la phase nématique, il existe deux types de théories statistiques, selon la nature des interactions moléculaires envisagées : les premières considèrent que la transition fluide nématique-isotrope est essentiellement liée à l'existence des forces attractives de dispersion, dont l'exemple bien connu est celui de la théorie de Maier et Saupe (24) ; l'autre cas extrême correspond aux théories ne mettant en jeu que des forces purement répulsives à courtes distances dont la plus typique est due à Onsager (89). Depuis lors, ces théories ont été affinées, aussi bien celles s'appuyant sur une conception dominante des forces attractives (90), que celles caractérisées par des forces purement répulsives (91). Il est probable qu'à la fois les forces attractives et les effets stériques interviennent dans les propriétés physiques et le caractère mésogène d'une phase fluide (92). Chaque façon d'aborder la question de l'existence des phases fluides orientées comporte donc des lacunes. Par exemple, des forces anisotropes purement attractives ne tiennent pas du tout compte de la forme allongée des molécules qui doit être une condition importante de l'existence des phases calamitiques. Par contre, les théories ne mettant en oeuvre que des forces répulsives, dont l'exemple type est celui du système composé de sphérocyindres durs, conduisent à des systèmes athermaux, pour lesquels la transition phases orientée - isotrope est due essentiellement à une variation de densité. Les cas intermédiaires introduisant, soit des potentiels répulsifs plus "mous" (93), soit des forces à la fois répulsives et attractives (94), commencent à être traités. Mais, analytiquement, les difficultés rencontrées sont grandes et les méthodes de résolution sont le plus souvent approchées, comme par exemple les modèles fondés sur l'existence d'un champ moyen, qui ne permet pas de tenir compte des couplages translation-rotation,

et qui oblige les différents auteurs à limiter leurs investigations à des potentiels simplifiés. Ces méthodes analytiques ne peuvent donc conduire à des systèmes qui ne sont qu'une toute première approche de la réalité physique.

Dans ce contexte, les simulations numériques ont un rôle particulièrement important à jouer, puisqu'elles sont capables de traiter le problème de manière exacte (aux erreurs numériques et aux incertitudes statistiques près bien sûr), dans la mesure où le potentiel d'interaction binaire est connu. D'une manière générale, les méthodes de simulation peuvent constituer un outil puissant et souple pour tester un grand nombre de types d'interaction, étudier leur effet sur l'existence ou non d'une mésophase, et sur les propriétés physiques de celle-ci.

Deux groupes de méthodes numériques sont utilisés pour étudier les phases condensées :

- les méthodes de Monte Carlo (95) fondées sur la recherche numérique de toutes les configurations moléculaires possibles, compte tenu du type d'interaction binaire qu'on suppose être prépondérant,

- la dynamique moléculaire numérique qui permet d'étudier la trajectoire réelle, dans l'espace des phases, d'un système de N particules, compte tenu, ici aussi, du potentiel binaire envisagé.

Les méthodes de Monte Carlo permettent essentiellement d'étudier les propriétés thermodynamiques d'un système composé de particules pour lesquelles les interactions sont supposées connues. Elles ont surtout, jusqu'à présent, permis de traiter de manière "exacte" les interactions



limites déjà envisagées analytiquement : ellipses dures (96), sphéro-cylindres durs (97), modèles de réseau avec forces attractives de London-Van der Waals (98), et par conséquent de confirmer ou d'infirmier les résultats obtenus analytiquement à l'aide de méthodes de résolution approchées.

La dynamique moléculaire numérique permet d'étudier, non seulement les propriétés statiques (thermodynamique, ordre ...) d'un système, mais également ses propriétés dynamiques. De ce point de vue, elle apparaît beaucoup plus séduisante que la méthode de Monte Carlo. En outre, même si l'on ne s'intéresse qu'aux propriétés statiques de la phase nématique, la dynamique moléculaire numérique présente des avantages (99) : le temps de relaxation du directeur étant beaucoup plus long que celui de la réorientation moléculaire (3 à 4 décades), le système atteint son état d'équilibre en préservant l'orientation moyenne initiale; on peut alors calculer les propriétés statiques et dynamiques en considérant que l'orientation du directeur est bien définie (si le temps d'observation est plus court que le temps de relaxation du directeur, ce qui est toujours le cas). Par contre, dans la méthode de Monte Carlo, il n'y a, en général, aucune garantie pour que l'orientation du directeur soit conservée en l'absence de contrainte extérieure (99). La dynamique moléculaire numérique semble donc un outil plus puissant que la méthode de Monte Carlo, et l'on peut ici rappeler brièvement les différentes phases de son développement.

Les premiers travaux dans ce domaine sont relatifs aux liquides atomiques et sont dus à Alder (100), Rahman (101) et Verlet (102). Ils ont montré de façon éclatante la validité du potentiel de Lennard Jones pour retrouver de façon quantitative toutes les grandeurs thermodynamiques mesurables des gaz rares. Un autre résultat marquant ressort de ces travaux :

on constate que toutes les propriétés physiques des liquides simples sont dominés par des phénomènes d'encombrement stérique. Du point de vue des liquides polyatomiques neutres, la méthode ne pose pas de problème sur le plan des principes, mais les difficultés techniques sont grandes. Aussi la plupart des cas traités se limitent aux molécules simples. Un bel exemple est celui de l'azote traité par Quentrec (103) . Le potentiel à deux corps est alors la superposition des interactions atome-atome entre chaque molécule. Pour des molécules aussi complexes que celles constituant un cristal liquide, les difficultés sont telles qu'il est pratiquement impossible d'envisager, pour l'instant, une méthode fondée sur les interactions atome-atome. Cette complexité explique, sans doute, que les études de dynamique moléculaire numérique des mésophases soient encore très peu développées. On peut citer les travaux de Berne (104, 105) qui ont conduit à un potentiel dérivé du potentiel de Lennard-Jones tenant compte de l'anisotropie moléculaire des composés nématiques. A la suite de ces travaux, des premières études de dynamique moléculaire ont été menées, d'abord par Kushick et Berne (105), puis par Tsykalo (106, 107). On peut également citer les travaux de Zanonni (99) sur des modèles de réseau, les particules interagissant par l'intermédiaire d'un potentiel orientationnel dérivé du potentiel binaire de Pople (108).

Les résultats obtenus par ces différents auteurs nous ont encouragés dans la mise au point d'une méthode de simulation numérique de la dynamique moléculaire. Nous nous limitons dans ce travail aux substances uniaxes (nématiques et smectiques A). Dans une première phase, nous nous proposons de montrer les possibilités de la méthode en simulant une substance proche d'un nématique que nous avons étudié expérimentalement, puis nous montrons la possibilité d'étudier d'autres types d'interactions en introduisant un dipole décentré et en simulant un smectique partiellement bicouche.

CHAPITRE V

PRESENTATION DE LA METHODE DE SIMULATION NUMERIQUE

V.1 HYPOTHESES

La méthode de simulation de la dynamique moléculaire numérique consiste à étudier, au cours du temps, le mouvement de N particules rigides continues dans une boîte parallélépipédique de volume V (figure V.1), en interaction par l'intermédiaire d'un potentiel à deux corps \bar{v}_{ij} . L'intégration des équations du mouvement permet la détermination, à tout instant, des positions, vitesses, orientations et vitesses angulaires des particules. Des moyennes statistiques, effectuées à partir de ces données, conduisent aux grandeurs macroscopiques caractéristiques du système simulé. Les capacités limitées des ordinateurs, et la complexité de la structure moléculaire des substances mésogènes, nous interdit, pour l'instant, d'envisager une méthode fondée sur les interactions atome-atome. Aussi nous supposons que le potentiel binaire v_{ij} ne dépend que des positions relatives des centres de gravité des particules i et j considérées comme un tout, et des orientations mutuelles de celles-ci.

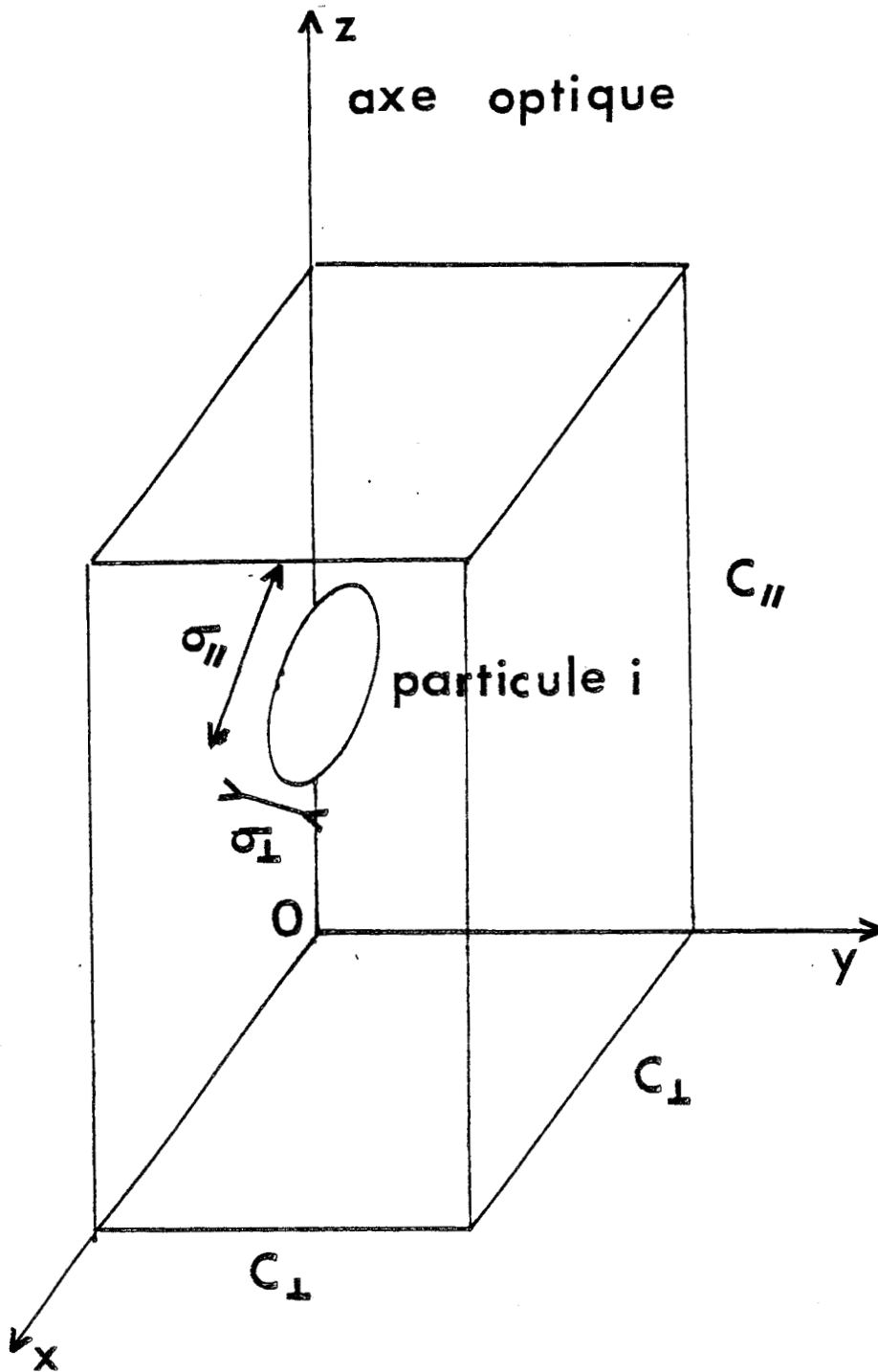


Figure V.1 : Représentation de la boîte dans laquelle se trouvent les particules schématisées ici par des ellipsoïdes de grand axe $\sigma_{||}$ et de diamètre σ_{\perp} (cf paragraphe VII.1). L'axe Oz définit l'axe optique de la substance uniaxe, (cf paragraphe V .3.2). Les dimensions de la boîte sont fixées par $C_{||}$ et C_{\perp} . En pratique, $C_{||} / C_{\perp}$ dépend de l'anisotropie moléculaire $\sigma_{||} / \sigma_{\perp}$. Une représentation des particules dans leur boîte, directement effectuée par le ordinateur, est donnée dans l'annexe A.

BHS
LILLE

Les capacités limitées des ordinateurs restreignent aussi le nombre N de particules dans la boîte. Typiquement, les calculs de dynamique moléculaire numérique sont effectués avec quelques dizaines ou, au plus, quelques centaines de particules (109). Pour ce qui nous concerne, nous envisageons, dans la plupart des cas, un nombre N de particules égal à 27. Ce nombre est évidemment très faible devant le nombre de particules ($\sim 10^{23}$) constituant un cristal liquide réel. C'est pourquoi, pour tenir compte de l'aspect infini du cristal, nous introduisons les conditions périodiques cycliques de Born-Von Karman : la boîte initiale est entourée de 26 boîtes images contenant chacune N particules dans le même état microscopique (position, vitesse, orientation, vitesse angulaire) que ceux des molécules initiales. Ce procédé est à la base de quasiment toutes les simulations numériques (Monte Carlo et dynamique moléculaire) et permet de s'affranchir des effets de parois (109) qui, pour un petit nombre de particules, sont très importants. De plus, pour maintenir constante la densité en particules lorsqu'une molécule quitte la boîte par l'une des faces, elle est immédiatement remplacée par une autre ayant les mêmes caractéristiques (vitesse, orientation, vitesse angulaire) et rentrant par la face opposée.

V.2 EQUATIONS DU MOUVEMENT ET PROCEDURE D'INTEGRATION

A priori, la méthode numérique permet de tenir compte de tous les degrés de liberté orientationnelle et translationnelle des particules. Cependant, étant donné les capacités limitées des ordinateurs, il est souvent

utile d'effectuer des calculs avec un modèle simplifié, mais tel que les principaux mécanismes physiques soient présents. C'est ainsi que Zanonni (99) étudie, pour l'instant, l'ordre orientationnel à l'aide d'un modèle de réseau où, seuls, interviennent les 3 degrés de liberté orientationnelle. Pour notre part, il nous a semblé important de conserver les 3 degrés de liberté translationnelle, les couplages translation-rotation pouvant jouer un rôle non négligeable dans l'organisation des mésophases, au travers d'effets de densité, d'encombrement stérique... Par contre, nous avons implicitement admis que la rotation des particules autour de leur grand axe, joue un rôle mineur. En d'autres termes, nous avons supposé que la rotation des particules autour de leur axe de symétrie ne modifie quasiment pas les interactions, ce qui constitue une première approche; de la même manière, nous avons négligé l'effet gyroscopique dû à cette rotation propre. Dans ces conditions, le mouvement de rotation est régi par les équations d'une molécule linéaire. A chaque particule on associe donc 5 degrés de liberté.

Soient \vec{r}_i le vecteur position du centre de gravité de la molécule i et \vec{u}_i le vecteur unitaire caractérisant l'orientation de celle-ci. Dans un repaire trirectangle $O x y z$ lié au laboratoire (figure V.2), tel que les axes Ox , Oy et Oz soient parallèles aux côtés de la boîte, les composantes de \vec{r}_i sont x_i , y_i et z_i , et θ_i et ϕ_i sont les coordonnées angulaires habituelles du vecteur \vec{u}_i , c'est à dire respectivement l'angle polaire et azimutal (figure V.3). En faisant le bilan de toutes les forces et de tous les couples qui agissent sur chaque molécule, en appelant I son moment d'inertie transversal et m sa masse, les équations du mouvement peuvent être écrites (103) :

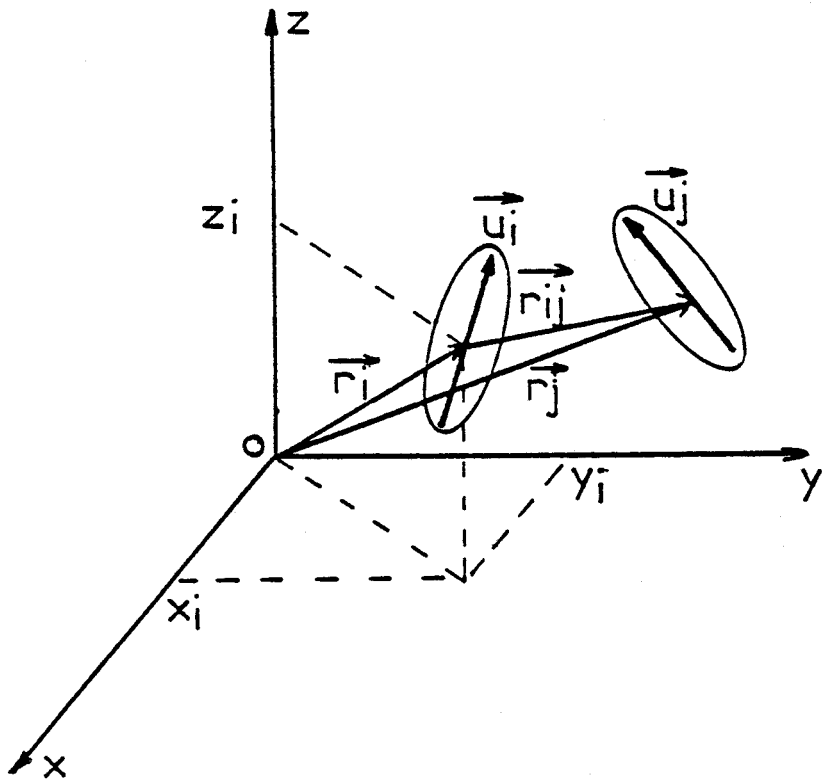


Figure V.2 :

Système de référence utilisé pour repérer les positions et orientations de chaque particule. Les axes Ox, Oy et Oz sont ceux définis figure V.1

$$|7| \quad \overset{\circ\circ}{x}_i = -\frac{1}{m} \sum_{j=0}^N \frac{\partial v_{ij}}{\partial x_i} ; \overset{\circ\circ}{y}_i = -\frac{1}{m} \sum_{j=0}^N \frac{\partial v_{ij}}{\partial y_i} ; \overset{\circ\circ}{z}_i = -\frac{1}{m} \sum_{j=0}^N \frac{\partial v_{ij}}{\partial z_i}$$

$$|8| \quad \overset{\circ\circ}{\theta}_i = \sin \theta_i \cos \theta_i \overset{\circ\circ}{\phi}_i - \frac{1}{I} \sum_{j=1}^N \frac{\partial v_{ij}}{\partial \theta_i}$$

$$|9| \quad \overset{\circ\circ}{\phi}_i = -2 \cotg \theta_i \overset{\circ}{\theta}_i \overset{\circ}{\phi}_i - \frac{1}{I \sin^2 \theta_i} \sum_{j=1}^N \frac{\partial v_{ij}}{\partial \phi_i}$$

Ce système différentiel est résolu pas à pas, suivant un algorithme d'intégration proposé par Verlet (102) et Quentrec (103), obtenu par un développement de Taylor à l'ordre 4 de x_i , y_i , z_i , θ_i et ϕ_i . Si Δt représente le pas d'intégration, les positions à l'instant t peuvent s'exprimer à partir des valeurs qu'elles avaient aux instants $t - \Delta t$ et $t - 2 \Delta t$:

$$|10| \quad x_i(t) = 2x_i(t-\Delta t) - x_i(t-2\Delta t) - \frac{\Delta t^2}{m} \sum_{j=1}^N \frac{\partial V_{ij}}{\partial x_i} + o(\Delta t^4)$$

et des expressions analogues pour $y_i(t)$ et $z_i(t)$; dans le cas des orientations :

$$|11| \quad \theta_i(t) = 2\theta_i(t-\Delta t) - \theta_i(t-2\Delta t) + \Delta t^2 \sin\theta_i(t-\Delta t) \cos\theta_i(t-\Delta t) \phi_i^{\circ 2}(t-\Delta t) - \frac{\Delta t^2}{I} \sum_{j=1}^N \frac{\partial V_{ij}}{\partial \theta_i} + o(\Delta t^4)$$

$$|12| \quad \phi_i(t) = 2\phi_i(t-\Delta t) - \phi_i(t-2\Delta t) - 2\Delta t^2 \cotg \theta_i(t-\Delta t) \cdot \theta_i^{\circ}(t-\Delta t) \cdot \phi_i^{\circ}(t-\Delta t) - \frac{\Delta t^2}{I \sin^2 \theta(t-\Delta t)} \sum_{j=1}^N \frac{\partial V_{ij}}{\partial \phi_i} + o(\Delta t^4) ;$$

les vitesses translationnelles et angulaires s'obtiennent au moyen de :

$$|13| \quad \overset{\circ}{x}_i = \frac{x_i(t) - x_i(t-2\Delta t)}{2 \Delta t} + o(\Delta t^3)$$

$$|14| \quad \overset{\circ}{\theta}_i(t) = \frac{1}{2\Delta t} \left[\frac{11}{3} \theta_i(t) - 6 \theta_i(t-\Delta t) + 3 \theta_i(t-2\Delta t) - \frac{2}{3} \theta_i(t-3\Delta t) \right] + o(\Delta t^3)$$

$$|15| \quad \sin^2 \theta_i(t) \overset{\circ}{\phi}_i(t) = \sin^2 \theta_i(t-2\Delta t) \overset{\circ}{\phi}_i(t-2\Delta t) - \frac{2\Delta t}{I} \sum_{j=1}^N \frac{\partial V_{ij}}{\partial \phi_i} + o(\Delta t^3)$$

Le terme en $\sin^2 \theta_i$ dans les équations |12| et |15| introduit des erreurs numériques quand θ_i tend vers 0 ou Π . Pour s'affranchir de cette difficulté, nous exprimons, dans ce cas, les équations |11|, |12|, |14| et |15| en fonction de θ'_i et ϕ'_i (figure V.3). Le pas d'intégration doit être choisi suffisamment petit pour minimiser les erreurs numériques (termes en Δt^3 dans les équations |10| à |15|), mais sans excès pour éviter d'augmenter considérablement le temps calcul.

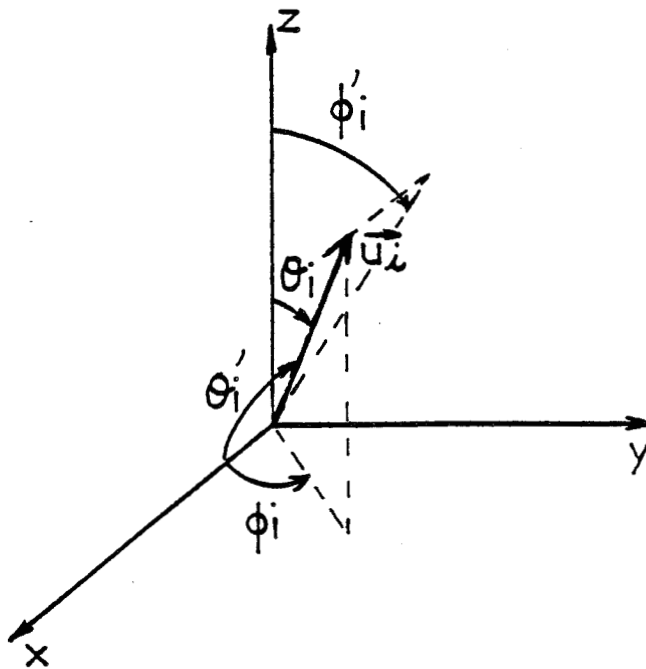


Figure V.3 :

Changement de repère lorsque θ_i tend vers 0 ou Π . Définition de θ'_i et ϕ'_i . Les axes Ox , Oy et Oz sont ceux définis figure V.1 et V.2

Nous avons testé l'algorithme en intégrant le mouvement d'un rotateur libre et d'un rotateur soumis à un potentiel de la forme $V \sin^2 \theta$. Soient E_t l'énergie totale du rotateur et J son moment cinétique définis respectivement par les expressions :

$$E_t = \frac{1}{2} I \omega^2 + V \sin^2 \theta \quad (V = 0 \text{ en rotation libre})$$

et $J_{x,y,z} = I \omega_{x,y,z}$

où le vecteur vitesse angulaire $\vec{\omega}$ a pour composantes ω_x , ω_y , ω_z . Les variations relatives de E_t et J au bout de 1000 pas d'intégration sont de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5} (figure V.4). Les variations de l'énergie totale* du système constitué des N particules interagissant entre elles par l'intermédiaire du potentiel (|43| ou |43| et |44|) sont plus importantes, et peuvent atteindre quelques pourcents, notamment lorsqu'on simule la phase isotrope; elles sont, dans ce cas, surtout dues à la coupure à courte distance du potentiel (cf paragraphe VII.1).

* L'énergie totale U_i du système sera définie au paragraphe V.3.2, relation |18|

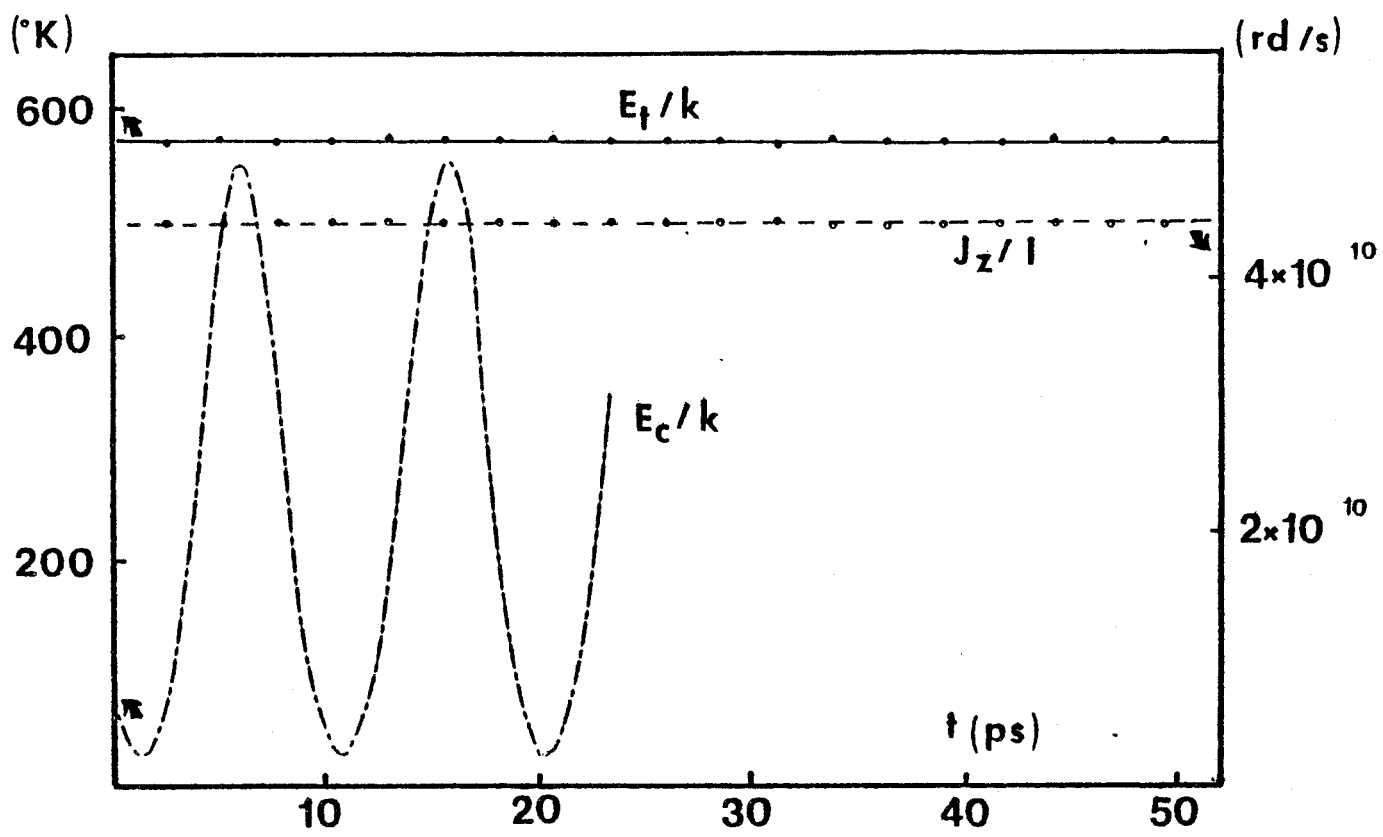


Figure V.4

Energie et moment cinétique d'un rotateur soumis à un potentiel $V \sin^2 \theta$; E_t = énergie totale, E_c = énergie cinétique, J_z = moment cinétique selon l'axe du potentiel. Le cas présenté ici correspond à : $I = 17,5 \cdot 10^{-44} \text{ kg.m}^2$, $V_0/k = 1000^\circ\text{K}$, $\Delta t = 5,5 \cdot 10^{-14} \text{ s}$, k est la constante de Boltzman.



V.3 GRANDEURS CALCULEES

V.3.1 Calcul des moyennes statistiques

La technique de calcul des moyennes statistiques est classique. Lorsque le système a atteint son état d'équilibre, on enregistre sur bande magnétique, à chaque pas de l'algorithme, la trajectoire dans l'espace des phases des N particules. Ce sont ces données (vitesse, position, orientation et vitesse angulaire) qui permettent de calculer les grandeurs caractérisant le système simulé. Elles sont obtenues en effectuant des moyennes statistiques.

Soit A(t) un opérateur. Les propriétés du système sont déterminées :

- en statique par les moments $\langle A(t)^n \rangle_N$ de l'opérateur A(t) où n = 1,2, ... (110).

- en dynamique par la fonction d'autocorrélation (111) :

$$\Phi_A(t) = \langle A(o) A(t) \rangle_N / \langle A^2(o) \rangle_N$$

Le symbole $\langle \text{---} \rangle_N$ signifie valeur moyenne sur l'ensemble des N particules. Les erreurs statistiques sont, dans ce cas, en valeur relative, de l'ordre de $1/\sqrt{N}$. Si nous admettons que le système est stationnaire et ergodique, les mêmes grandeurs peuvent être calculées en effectuant une moyenne sur le temps. Pour diminuer les erreurs statistiques, la valeur moyenne de

l'opérateur A(t) est donc calculée à l'aide de l'expression :

$$|16| \quad \langle A \rangle_{N,t} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N A_i(t) \right) dt$$

et sa fonction d'autocorrélation au moyen de :

$$|17| \quad \Phi_A(t) = \frac{\sum_{i=1}^N \int_0^{\tau} A_i(t_0) A_i(t_0+t) dt_0}{\sum_{i=1}^N \int_0^{\tau} A_i(t_0) A_i(t_0) dt_0}$$

Le temps τ représente la durée de la simulation après que le système ait atteint son état stationnaire; il est de l'ordre de 10^{-11} s pour les données du tableau VII (paragraphe VII.3). L'intégrale sur le temps est en fait une somme discrète étendue sur les valeurs obtenues à chaque pas Δt de l'algorithme.

V.3.2 Grandeurs statiques

Nous déterminons l'énergie interne totale (cinétique plus potentielle), ramenée à une molécule, à l'aide de la relation :

$$|18| \quad U_i = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \left\{ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} m v_i^2 + \frac{1}{2} I \omega_i^2 \right) + \frac{1}{N} \sum_{j < i=1}^N V_{ji} \right\} dt$$

La pression est déduite du théorème du Viriel :

$$|19| \quad P = \frac{N}{V} kT + \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \left(\frac{1}{3V} \sum_{j < i=1}^N \vec{f}_{ji} \cdot \vec{r}_{ji} \right) dt$$

où \vec{f}_{ji} représente la force entre les particules i et j , et $\vec{r}_{ji} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$.

La température T est calculée à partir de l'énergie cinétique moyenne des particules :

$$|20| \quad \frac{5kT}{2} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \left\{ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} m v_i^2 + \frac{1}{2} I \omega_i^2 \right) \right\} dt$$

Pour la caractérisation du degré d'ordre orientationnel des substances uniaxes, il est commode d'introduire les grandeurs $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ définies précédemment (cf Introduction de la Ière Partie), soient :

$$|21| \quad \langle P_2 \rangle_{N,t} = \frac{1}{2} \left(3 \langle \cos^2 \Theta \rangle_{N,t} - 1 \right)$$

et

$$|22| \quad \langle P_4 \rangle_{N,t} = \frac{1}{8} \left(35 \langle \cos^4 \Theta \rangle_{N,t} - 30 \langle \cos^2 \Theta \rangle_{N,t} + 3 \right)$$

Dans ces expressions, Θ représente l'angle entre l'axe moléculaire et l'axe optique (ou directeur) de la substance (nématique ou smectique). Celui-ci est défini par l'orientation moyenne initiale des molécules, c'est à dire par le grand côté de la boîte (cf paragraphe VII.4). Cette orientation initiale peut, expérimentalement, être produite par des effets de parois ou par l'action d'un champ (électrique ou magnétique). Au cours du calcul, cette

contrainte est supprimée; mais le système étant simulé pendant un temps beaucoup plus court que le temps de relaxation du directeur, on peut concevoir que l'orientation moyenne à $t = 0$ soit conservée pour $t > 0$ (99).

Nous calculons le paramètre d'ordre translationnel au moyen de la relation :

$$|23| \quad S_t = \langle \cos (\vec{k} \cdot \vec{r}_i) \rangle_{N,t}$$

où \vec{k} est le vecteur du réseau réciproque qui a pour composantes $2\pi/a$, $2\pi/a$, $2\pi/c$ (a et c sont les paramètres de la maille élémentaire du réseau direct à $t = 0$ (cf paragraphe VII.4) ; c est dirigé le long du directeur et a perpendiculairement au directeur) ; \vec{r}_i est le vecteur position de la particule i . S_t est voisin de 1 en phase solide et de zéro en phase liquide.

Dans les liquides atomiques, l'ordre local est caractérisé par la fonction de distribution radiale $g(r)$ définie par la relation (112) :

$$|24| \quad dN(r) = 4 \pi \frac{N}{V} r^2 dr \cdot g(r)$$

où $dN(r)$ est le nombre de molécules situées à une distance r d'une molécule donnée et $\frac{N}{V}$ est la densité de particules. Pour des substances uniaxes constituées de particules de forme ellipsoïdale, il convient, pour obtenir un maximum d'informations sur l'ordre local, d'exprimer la distribution g , non seulement en fonction de la distance entre particules, mais aussi de l'orientation du vecteur joignant leur centre de gravité (113). Cependant, le but recherché étant surtout de vérifier le comportement "quasi-liquide",

ou non, des centres de gravité, il nous a paru suffisant de calculer une fonction $G(r)$ analogue à celle définie par la relation |24|. Pour tenir compte, dans une certaine mesure, de l'anisotropie moléculaire, nous adoptons une représentation ellipsoïdale (figure V.5), et nous calculons la quantité :

$$|25| \quad G(r) = \frac{\langle dN(r) \rangle_{N,t}}{4\pi r^2 \Delta r (\sigma_{||} / \sigma_{\perp})} \cdot \frac{V}{N}$$

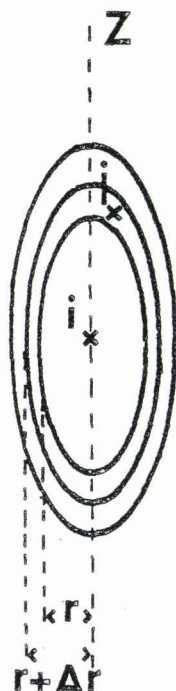


Figure V.5 : Distribution des centres de gravité autour d'une molécule donnée. Définition des paramètres de la relation |25|

$\sigma_{||} / \sigma_{\perp}$ est le rapport du grand axe au petit axe des ellipsoïdes; $dN(r)$ représente le nombre de centres de gravité contenus dans une pellicule ellipsoïdale d'épaisseur Δr autour de la molécule considérée. Cet ellipsoïde est semblable à l'ellipsoïde représentatif de la molécule (cf paragraphe VII.1) et son axe de symétrie est confondu avec le directeur; r est la distance entre le centre de gravité de la molécule "origine" et la pellicule ellipsoïdale dans un plan perpendiculaire au directeur passant par le centre de gravité de la molécule. Une représentation sphérique (relation |24|) a pour effet d'élargir la distribution $G(r)$.

Pour obtenir une mesure de la corrélation orientationnelle entre deux particules séparées d'une distance r , nous calculons les grandeurs :

$$|26| \quad \langle P_{21}(r) \rangle_{N,t,dN} = \frac{1}{2} \left(3 \langle \cos^2 \theta_{ij}(r) \rangle_{N,t,dN} - 1 \right)$$

$$|27| \quad \langle P_{41}(r) \rangle_{N,t,dN} = \frac{1}{8} \left(35 \langle \cos^4 \theta_{ij}(r) \rangle_{N,t,dN} - 30 \langle \cos^2 \theta_{ij}(r) \rangle_{N,t,dN} + 3 \right)$$

Dans ces expressions, θ_{ij} représente l'angle entre l'axe de symétrie de la particule i "origine" et celui d'une particule j située dans la pellicule ellipsoïdale d'épaisseur Δr définie précédemment (figure V.5). Les moyennes sont effectuées non seulement sur le temps t , mais aussi sur l'ensemble des N particules i , et sur les dN particules j situées dans la pellicule ellipsoïdale.

V.3.3 Propriétés dynamiques

Les propriétés dynamiques du système simulé sont étudiées par l'intermédiaire des fonctions d'autocorrélation et des coefficients de diffusion, en tenant compte de l'anisotropie des substances uniaxes. Nous déterminons :

- les fonctions d'autocorrélation orientationnelles

$$|28| \quad \Phi_{u_{||}}(t) = \frac{\langle u_{||}(t_0) u_{||}(t_0 + t) \rangle_{N,t_0}}{\langle u_{||}(t_0)^2 \rangle_{N,t_0}}$$

$$|29| \quad \phi_{u_{\perp}}(t) = \frac{\langle u_{\perp}(t_0) u_{\perp}(t_0 + t) \rangle_{N, t_0}}{\langle u_{\perp}(t_0)^2 \rangle_{N, t_0}}$$

correspondant respectivement à la composante parallèle u_{\parallel} ou perpendiculairement u_{\perp} au directeur (axe Oz) d'un vecteur unitaire \vec{u} porté par l'axe moléculaire (figure V.2),

- la fonction d'autocorrélation du moment cinétique

$$|30| \quad \phi_J(t) = \frac{\langle J(t_0) J(t_0 + t) \rangle_{N, t_0}}{\langle J(t_0)^2 \rangle_{N, t_0}}$$

identique ici à la fonction de corrélation de la vitesse angulaire $\vec{\omega} = \vec{J}/I$ (on néglige la rotation propre des molécules),

- les fonctions d'autocorrélation des composantes parallèle v_{\parallel} ou perpendiculaire v_{\perp} au directeur de la vitesse de translation du centre de gravité

$$|31| \quad \phi_{v_{\parallel}}(t) = \frac{\langle v_{\parallel}(t_0) v_{\parallel}(t_0 + t) \rangle_{N, t_0}}{\langle v_{\parallel}(t_0)^2 \rangle_{N, t_0}}$$

$$|32| \quad \phi_{v_{\perp}}(t) = \frac{\langle v_{\perp}(t_0) v_{\perp}(t_0 + t) \rangle_{N, t_0}}{\langle v_{\perp}(t_0)^2 \rangle_{N, t_0}}$$

Il serait également possible de calculer les fonctions de corrélation multimoléculaires capables de donner des informations sur la corrélation dynamique des particules. Cependant, compte tenu du faible nombre de particules constituant les systèmes étudiés, toutes les tentatives en ce sens conduisent à des résultats trop imprécis pour qu'ils soient significatifs. Nous reviendrons au chapitre VI sur les limites du modèle.

Les coefficients de diffusion, parallèle $D_{//}$ ou perpendiculaire D_{\perp} au directeur, peuvent être obtenus à partir du comportement, aux temps longs, de la variance des déplacements des particules à l'aide de la relation :

$$|33| \quad \text{var } r_{//} = \left\langle \left(z(t_0+t) - z(t_0) \right)^2 \right\rangle_{N, t_0} \Bigg|_{\text{lim } t \rightarrow \infty} = 2 D_{//} t$$

$$|34| \quad \text{var } r_{\perp} = \frac{1}{2} \left\langle \left(x(t_0+t) - x(t_0) \right)^2 + \left(y(t_0+t) - y(t_0) \right)^2 \right\rangle_{N, t_0} \Bigg|_{\text{lim } t \rightarrow \infty} = 2 D_{\perp} t$$

ou à partir des temps de corrélation des composantes de la vitesse de translation à l'aide des expressions

$$|35| \quad D_{//} = \frac{kT \tau_{v_{//}}}{m}$$

et

$$|36| \quad D_{\perp} = \frac{kT \tau_{v_{\perp}}}{m}$$

où $\tau_{v_{//}}$ et $\tau_{v_{\perp}}$ sont les temps de corrélation de $\Phi_{v_{//}}(t)$ et $\Phi_{v_{\perp}}(t)$ définis par :

$$|37| \quad \tau_{v_{//}} = \int_0^{\infty} \Phi_{v_{//}}(t) dt$$

et

$$|38| \quad \tau_{v_{\perp}} = \int_0^{\infty} \Phi_{v_{\perp}}(t) dt$$

V. 3.4 Unités

Compte tenu des ordres de grandeur des quantités intervenant dans la simulation, par exemple la masse des particules est de l'ordre de 10^{-25} kg (cf tableau VII), et des possibilités des calculateurs, il est nécessaire d'introduire des unités réduites. Nous exprimons respectivement l'énergie, le déplacement, le temps, de la manière suivante :

$$U^* = \frac{U}{\epsilon_0} ; \quad x^* = \frac{x}{\sigma_{\perp}} ; \quad t^* = \frac{1}{\sigma_{\perp}} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{m}} t ;$$

où ϵ_0 est un coefficient de proportionnalité du potentiel binaire ayant la dimension d'une énergie, ce qui conduit à exprimer la température, la densité en particules et la pression, dans les unités suivantes :

$$T^* = \frac{kT}{\epsilon_0} ; \quad \frac{N}{V^*} = \frac{N}{V} \sigma_{\perp}^3 ; \quad P^* = \frac{\sigma_{\perp}^3}{\epsilon_0} P$$

Nous avons utilisé dans nos calculs un pas d'intégration Δt^* , exprimé en unités réduites, égal à 0,005. Cette valeur offre un bon compromis entre la rapidité d'exécution du calcul et le degré de précision des résultats (cf paragraphe V.2). En unités réelles, avec les paramètres du tableau VII, le pas Δt vaut environ $5,5 \cdot 10^{-14}$ s.

CHAPITRE VI

LIMITES ET CONDITIONS D'APPLICATION DE LA METHODE DE SIMULATION

VI.1 LIMITES DUES AUX DIFFICULTES TECHNIQUES

Sur le plan des principes, cette méthode ne pose pas de problèmes, et on devrait pouvoir simuler un système, aussi complexe soit-il, avec un nombre de molécules tout à fait quelconque. En fait, nous sommes très vite limités par les capacités de l'ordinateur et la durée du temps calcul. A titre d'exemple, sur Iris 80 (CII - HB) disponible à Lille au C.I.T.I, il faut environ 6^H de calcul pour simuler le mouvement de 27 particules (plus 26×27 images) pendant $50 \cdot 10^{-12}$ seconde ; et le temps calcul augmente à peu près proportionnellement au nombre de particules ! C'est pourquoi, dans la plupart des exemples traités au cours de ce travail, les durées de simulation sont très courtes (de l'ordre de $50 \cdot 10^{-12}$ seconde), et le nombre N de particules est très faible(ou ce qui revient au même, les dimensions de la boîte sont très petites). Il est donc nécessaire d'avoir recours à des artifices, comme les conditions cycliques périodiques, pour limiter l'influence des parois de la boîte contenant les particules. Ces difficultés techniques limitent les possibilités du modèle et restreignent les phénomènes que l'on peut étudier.

A priori, le modèle est donc plutôt adapté à l'étude des phénomènes à courte distance. Par exemple, les distorsions à longue distance, les fluctuations d'ordre orientationnel (cf paragraphe II.4.3), les effets electro-hydrodynamiques (88,114), ne peuvent en aucun cas être étudiés. De la même manière, à cause des conditions périodiques, il est illusoire d'étudier le comportement temporel des fonctions de corrélation pour des temps supérieurs à C_{\perp} / v , ou C_{\perp} est la dimension la plus courte de la boîte et v la vitesse du son, soit environ 10^{-11} seconde. Il est probable que l'utilisation de calculateurs plus performants (nouvelles générations d'ordinateurs) ou conçus spécialement pour la simulation (microprocesseurs), permettrait de résoudre une partie des problèmes techniques rencontrés.

VI.2 LIMITES LIEES AUX MECANISMES PHYSIQUES DONT ON NE TIENT PAS COMPTE

Il s'agit essentiellement de certains mouvements intramoléculaires qui se situent dans le domaine des picosecondes (cf paragraphe III.3) et que, par souci de simplicité, nous avons délibérément négligés. Dès le départ, le modèle est donc incapable de rendre compte des expériences d'absorption infrarouge lointain. Il faut noter que la prise en compte de ces mouvements, même sous forme élémentaire, accroîtrait encore les limites techniques présentées au paragraphe précédent. D'une manière générale, les interactions envisagées sont loin de représenter la structure moléculaire réelle.

VI.3 CONCLUSION

On peut donc se demander dans quelle mesure il est raisonnable d'étudier, par dynamique moléculaire numérique, des substances essentiellement caractérisées par un ordre orientationnel à longue distance, dont les mouvements moléculaires réorientationnels sont assez lents (79), et constituées de molécules organiques relativement complexes. Cependant, il nous a semblé intéressant de disposer d'un outil qui, grâce à l'amélioration rapide de la technologie des calculateurs, peut devenir, à la fois, souple et puissant :

- souple, parce qu'il permet, même dans le cadre des limites actuelles, de tester un grand nombre de types d'interactions binaires; il n'y a qu'une seule restriction : le potentiel doit être mathématiquement dérivable par rapport aux coordonnées de position et d'orientation.

- puissant, parce qu'avec l'arrivée, sur le marché, de nouvelles générations d'ordinateurs, ou la mise au point de microordinateurs spécialement adaptés à la simulation, les possibilités de cet outil peuvent être considérablement augmentées.

Avec cette perspective, notre propos a surtout pour but de montrer les potentialités de cet outil, étant entendu qu'avant même toute tentative de simulation, il est bien évident que ce modèle est incapable de rendre compte, finement, de la réalité physique avec toute sa complexité.

CHAPITRE VII

APPLICATION DE LA METHODE NUMERIQUE A LA SIMULATION D'UN FLUIDE ANISOTROPE

VII.1 CHOIX DU POTENTIEL BINAIRE

L'un des avantages de la simulation numérique est de pouvoir étudier un potentiel intermoléculaire de forme quelconque, pourvu que son expression mathématique soit dérivable par rapport aux variables de position et d'orientation. Afin de tester la méthode, nous utilisons, dans un premier temps, le potentiel intermoléculaire à symétrie cylindrique, dû aux travaux de Berne, Pechukas et Kushick (104,105) ; mais, comme nous le montrons par la suite (au chapitre VIII), il est facile de choisir d'autres types de potentiels. Assimilant une molécule à un ellipsoïde de révolution de grand axe σ_{\parallel} et de diamètre σ_{\perp} , considérant une distribution gaussienne des centres de force, Berne et Pechuckas (104) ont relié le potentiel d'interaction entre deux molécules au recouvrement des ellipsoïdes. Ils en ont déduit un potentiel répulsif de la forme :

$$|39| \quad V_I = \epsilon(\vec{u}_i, \vec{u}_j) \exp\left(-r_{ij}^2 / \sigma^2(\vec{u}_i, \vec{u}_j, \vec{r}_{ij})\right)$$

où les quantités :

$$|40| \quad \varepsilon(\vec{u}_i, \vec{u}_j) = \varepsilon_0 \left(1 - \chi^2 (\vec{u}_i \cdot \vec{u}_j) \right)^{-1/2}$$

et

$$|41| \quad \sigma(\vec{u}_i, \vec{u}_j, \vec{r}_{ij}) = \sigma_{\perp} \left\{ 1 - \frac{1}{2} \chi \left[\frac{\left(\frac{\vec{r}_{ij} \cdot \vec{u}_i}{r_{ij}} + \frac{\vec{r}_{ij} \cdot \vec{u}_j}{r_{ij}} \right)^2}{1 + \chi (\vec{u}_i \cdot \vec{u}_j)} + \frac{\left(\frac{\vec{r}_{ij} \cdot \vec{u}_i}{r_{ij}} - \frac{\vec{r}_{ij} \cdot \vec{u}_j}{r_{ij}} \right)^2}{1 - \chi (\vec{u}_i \cdot \vec{u}_j)} \right] \right\}^{-1/2}$$

avec

$$|42| \quad \chi = \frac{(\sigma_{//} / \sigma_{\perp})^2 - 1}{(\sigma_{//} / \sigma_{\perp})^2 + 1}$$

tiennent compte de l'anisotropie des ellipsoïdes $\sigma_{//} / \sigma_{\perp}$. Kushick et Berne (105) ont introduit les expressions |40| et |41| de $\varepsilon(\vec{u}_i, \vec{u}_j)$ et $\sigma(\vec{u}_i, \vec{u}_j, \vec{r}_{ij})$ dans le potentiel de Lennard-Jones et ont obtenu le potentiel :

$$|43| \quad V_{ij}(\vec{u}_i, \vec{u}_j, \vec{r}_{ij}) = 4\varepsilon(\vec{u}_i, \vec{u}_j) \left\{ \left(\frac{\sigma(\vec{u}_i, \vec{u}_j, \vec{r}_{ij})}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma(\vec{u}_i, \vec{u}_j, \vec{r}_{ij})}{r_{ij}} \right)^6 \right\}$$

qui rend assez bien compte des effets répulsifs à courte distance et des forces attractives. La dépendance orientationnelle est fondée sur une vision très géométrique, puisque les expressions de σ et ε font intervenir le rapport de la longueur au diamètre moléculaires, représentés respectivement,

en première approximation, par σ_{\parallel} et σ_{\perp} . La variation de V_{ij} en fonction de la distance intermoléculaire r_{ij} tracée figure VII.1 dans le cas où $\sigma_{\parallel} = 17,9 \text{ \AA}$ et $\sigma_{\perp} = 4,5 \text{ \AA}$, pour différentes orientations moléculaires, montre l'importance accordée aux effets stériques dans ce potentiel.

Dans la simulation, chaque particule n'interagit qu'avec ses plus proches voisines situées dans un ellipsoïde de révolution dont l'axe de symétrie est parallèle au directeur, et dont le petit et le grand axe valent respectivement r_v et $\sigma_{\parallel} \cdot r_v / \sigma_{\perp}$. La longueur r_v correspond à la distance de coupure à partir de laquelle le potentiel est considéré comme nul. Cette façon de procéder permet de gagner un temps calcul considérable tout en conservant une précision raisonnable, puisque le potentiel V_{ij} est un potentiel à courte portée qui tend vite vers zéro. La plupart des calculs ont été effectués avec $r_v \approx 3,25 \cdot \sigma_{\perp}$; nous avons vérifié que l'énergie interne du système devient pratiquement indépendante de la distance de coupure r_v pour des valeurs de r_v supérieures à $3,25 \cdot \sigma_{\perp}$.

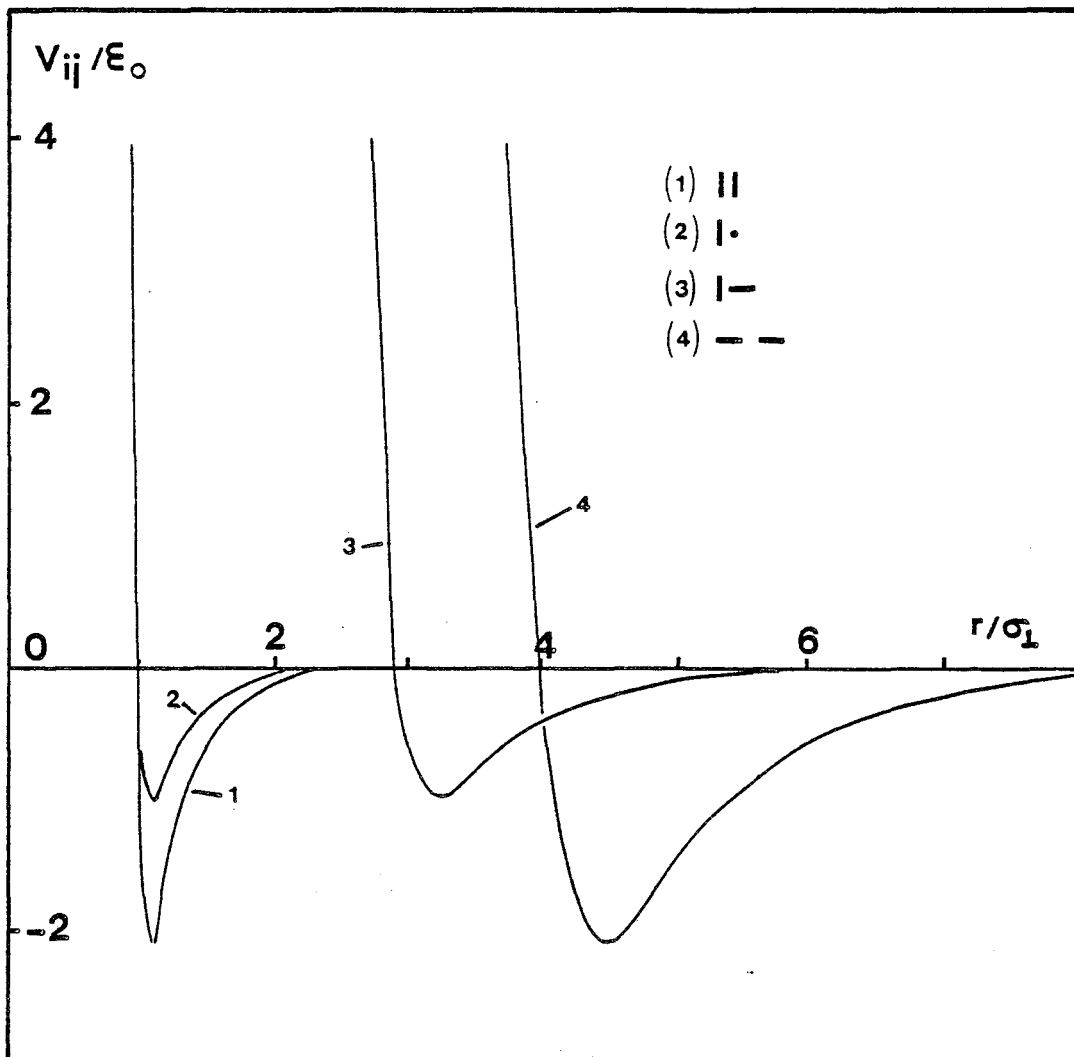


Figure VII.1 :

Variation du potentiel d'interaction binaire V_{ij} utilisé en fonction de la distance intermoléculaire r_{ij} dans le cas où $\sigma_{||} = 17,9 \text{ \AA}$ et $\sigma_{\perp} = 4,5 \text{ \AA}$, pour différentes orientations moléculaires. L'énergie et la distance sont données en unités réduites; σ_{\perp} est le diamètre moléculaire, $\sigma_{||}$ la longueur, ϵ_0 un coefficient de proportionnalité du potentiel ayant la dimension d'une énergie (relations |40| et |43|)

BUS
LILLE

VII.2 SIMULATION DE L'ARGON LIQUIDE

Avant de tenter de simuler un fluide anisotrope, il nous a semblé opportun de nous assurer de la validité de nos calculs en simulant l'argon liquide. Nous nous sommes placés dans les mêmes conditions que Verlet (102), en admettant des interactions binaires de type Lennard-Jones. Il suffit pour cela d'identifier le paramètre d'anisotropie moléculaire $\sigma_{\parallel} / \sigma_{\perp}$ à 1. Les simulations ont été effectuées avec un nombre N de particules égal à 27.

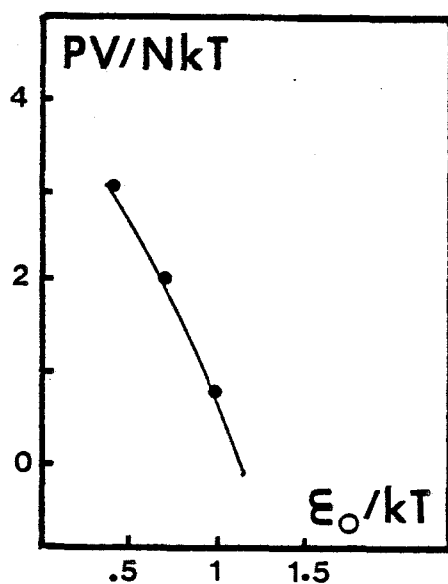


Figure VII.2 : Simulation de l'argon liquide avec $N = 27$, $m = 6,99 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$, $\sigma_{\parallel} = \sigma_{\perp} = 3,405 \text{ \AA}$, $\epsilon_0/k = 119,8 \text{ K}$. Comparaison avec les résultats de Verlet pour $N/V = 19 \cdot 10^{27} \text{ molécules/m}^3$

— Verlet ● Nos simulations

La figure VII.2 montre que les états stationnaires obtenus, définis par la pression, la température et la densité de particules du système, sont très proches des états calculés par Verlet (102). Ces résultats prouvent, dans une certaine mesure, la validité de nos calculs, effectués, pourtant, avec un nombre de particules très faible ($N=27$).



VII.3 CHOIX DES DONNEES POUR LA SIMULATION D'UN FLUIDE
ANISOTROPE

Bien que la simulation d'un cristal liquide réel soit tout à fait illusoire avec les ordinateurs actuels, nous avons cherché à effectuer nos calculs avec des données dont les ordres de grandeur soient compatibles avec la réalité physique. Rappelons les données de départ du calcul. Il s'agit :

- de la masse m d'une molécule,
- de son moment d'inertie transversal I ,
- des paramètres $\sigma_{//}$, σ_{\perp} et ϵ_0 du potentiel binaire,
- de la densité N/V en particules,
- du nombre N de particules dans la boîte.

Puisque nous avons effectué notre étude expérimentale sur des composés alkyl-cyanobiphényles, nous avons choisi des données les plus proches possibles des paramètres moléculaires du CB_7 . L'assimilation de la molécule de CB_7 , constituée de deux noyaux benzéniques plutôt aplatis, d'une chaîne alkyl assez mobile et d'un groupement cyano fortement polaire à un ellipsoïde oblong rigide, ne peut être que très grossière. On peut néanmoins espérer obtenir de cette manière des ordres de grandeur réalistes aux données numériques d'entrée de nos simulations, et essayer de faire déboucher cette étude sur ordinateur dans les domaines étudiés expérimentalement dans la première partie. Le tableau VII résume les données utilisées .

m (Kg)	I (Kg.m ²)	$\sigma_{//}$ (Å)	σ_{\perp} (Å)	ϵ_0/k (K)	N/V particules/m ³	N	$C_{//}/C_{\perp}$
$4,61 \cdot 10^{-25}$ d'après (115)	$17,5 \cdot 10^{-44}$	17,9	4,5	53,4	$2,16 \cdot 10^{27}$	27	4

Tableau VII : Données de départ de la simulation

Les dimensions de la boîte sont fixées par $C_{//}$ et C_{\perp}

Le moment d'inertie transversal I a été évalué en assimilant la molécule de CB_7 à un ellipsoïde de masse uniformément répartie. Les valeurs de $\sigma_{||}$ et σ_{\perp} ont été obtenues en identifiant les distances intermoléculaires moyennes mesurées aux rayons X par Leadbetter (116), aux distances qui rendent le potentiel intermoléculaire |43| minimal pour les configurations (1) et (4) de la figure VII.1. Comme nous le verrons par la suite, le paramètre ε_0 a été déterminé en identifiant la température expérimentale de transition nématique-isotrope du CB_7 , à la température de transition obtenue numériquement. La densité de particules retenue est celle du CB_7 en phase nématique au voisinage de la température de transition nématique-isotrope, et à la pression atmosphérique (65,115).

VII.4 ETUDE DE LA STABILITE DU SYSTEME. DETERMINATION DE SA TEMPERATURE

A l'instant $t = 0$, les centres de gravité des molécules sont placés aux noeuds d'un réseau quadratique simple, homothétique de la boîte. Les molécules sont toutes orientées selon le grand côté de la boîte, définissant ainsi l'axe nématique (99). En fait, elles sont légèrement déplacées par rapport aux noeuds du réseau d'un vecteur aléatoire; de même leurs orientations sont légèrement distribuées autour de l'orientation moyenne. Cette configuration initiale définit l'énergie interne et donc la température du système. Cette énergie est, au départ, purement potentielle. Puis on laisse le système évoluer jusqu'à l'équilibre; au cours de cette évolution, son énergie potentielle diminue en même temps que son énergie cinétique augmente. On peut

définir une température de translation T_t et de rotation T_r , à partir des énergies cinétiques moyennes de translation et de rotation :

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle_N = \frac{3kT}{2} \quad \text{et} \quad \frac{1}{2} I \langle \omega^2 \rangle_N = kT_r$$

Le symbole $\langle \dots \rangle_N$ signifie valeur moyenne sur l'ensemble des N particules. A l'équilibre thermique, les températures T_t et T_r fluctuent autour de leurs valeurs moyennes qui, aux erreurs statistiques près (quelques pourcents), sont identiques (figure VII.3), en accord avec le théorème d'équipartition de l'énergie. On a pu constater que, dans chaque simulation, ce théorème est vérifié pour les 5 degrés de liberté. En outre, à tout instant, la vitesse moyenne des particules a été trouvée nulle. De la même manière, à l'équilibre thermique, la pression fluctue autour de sa valeur moyenne (figure VII.4). En plus de l'équilibre thermodynamique, il est nécessaire de vérifier que le système ait atteint l'équilibre géométrique pour lequel les paramètres d'ordre translationnel et orientationnel fluctuent autour de leurs valeurs moyennes.

Il est difficile de prévoir, à l'avance, les valeurs de la température ou de la pression qui seront obtenues, puisque le seul paramètre à notre disposition, à l'instant $t = 0$, est l'énergie interne du système, c'est à dire sa configuration initiale; par contre, il est très facile de fixer la densité, puisqu'elle est donnée par les dimensions de la boîte contenant les 27 molécules. Par conséquent, par commodité, nous avons calculé des isochores plutôt que des isothermes ou des isobares . Il n'est pas exclu qu'en modifiant progressivement, c'est à dire par exemple pas à pas, la vitesse des particules, on puisse, par comparaison successive de l'énergie

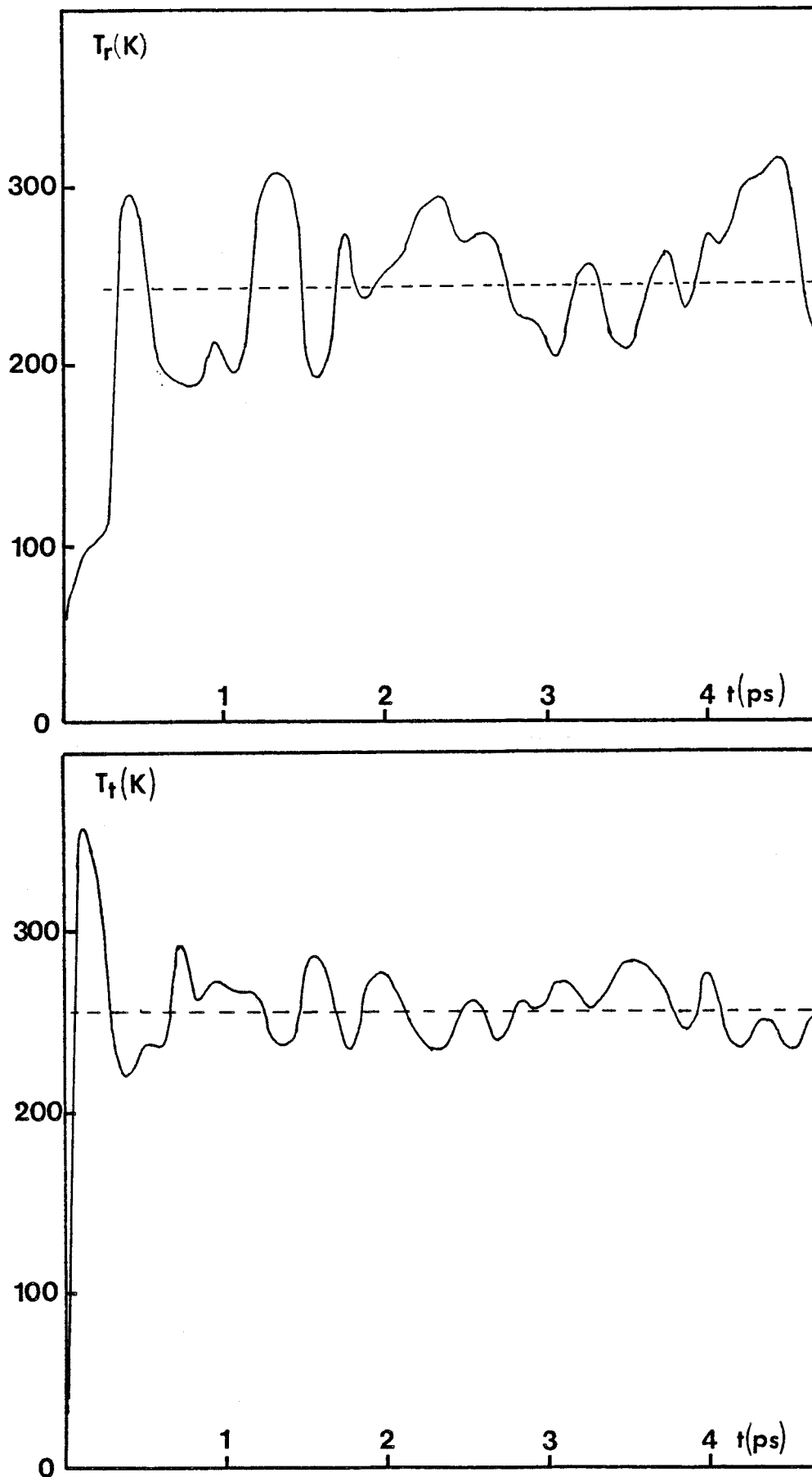


Figure VII.3 : Températures rotationnelle T_r et translationnelle T_t . Stabilisation du système. Simulation effectuée avec les données du tableau VII.



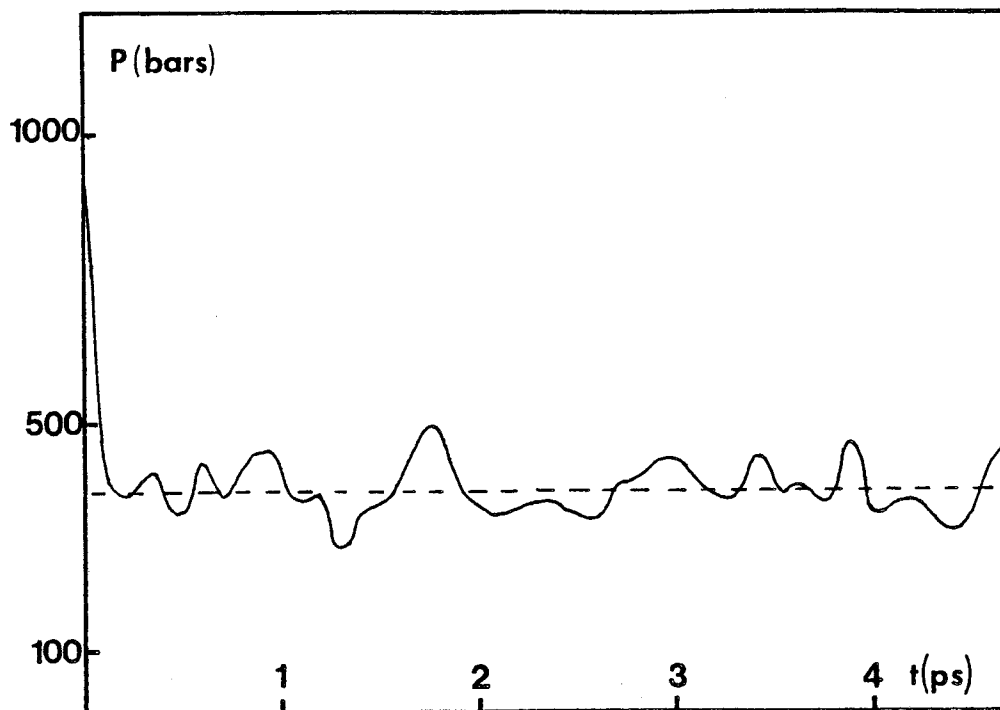


Figure VII.4 : Pression. Stabilisation du système.
Mêmes données qu'à la figure VII.3.

à une valeur de consigne, calculer des isothermes ou, plus près de l'expérience, des isobares. Cependant notre but essentiel, dans un premier temps, consiste selon nous, à vérifier si un tel modèle peut rendre compte, en toute première approximation, de quelques propriétés physiques caractéristiques d'une mésophase. C'est pourquoi il ne nous a pas paru utile d'apporter, immédiatement, ce degré de sophistication au modèle, qui pourrait faire l'objet d'un travail ultérieur.



VII.5 PROPRIETES STATIQUES

VII.5.1 Mise en évidence d'une transition fluide nématique-isotrope

Tous les états simulés avec ces données présentent un paramètre d'ordre translationnel (relation |23|) égal à zéro, aux erreurs statistiques près (de l'ordre de $\pm 2\%$). Par conséquent, tous les systèmes simulés se sont avérés fluides à l'équilibre thermique.

Nous avons tracé (figure VII.5.a) l'évolution de l'énergie interne totale, ramenée à une particule (relation |18|), en fonction de la température. Aux basses températures, la pente, qui représente la chaleur spécifique C_v , vaut environ $3,5 k$. Cette valeur indique une translation libre et une rotation gênée des particules. A des températures plus élevées, la pente est d'environ $2,5 k$, suggérant l'apparition d'une liberté orientationnelle. Aux températures intermédiaires, à environ T_c , on constate un petit saut d'énergie correspondant à un pic de chaleur spécifique, probablement dû à une transition anisotrope-isotrope. La variation d'entropie est d'environ $0,3 k$, ce qui est en assez bon accord avec l'expérience (117 a).

Les variations avec la température des paramètres d'ordre (relations |21| et |22|) sont reportées figure VII.5.b. On constate, à environ T_c , une diminution relativement brutale des paramètres d'ordre qui confirme l'existence d'une transition anisotrope-isotrope. Pour des températures supérieures à T_c , $\langle P_2 \rangle_{N,t}$ n'est pas nul. Ce résultat est dû à la

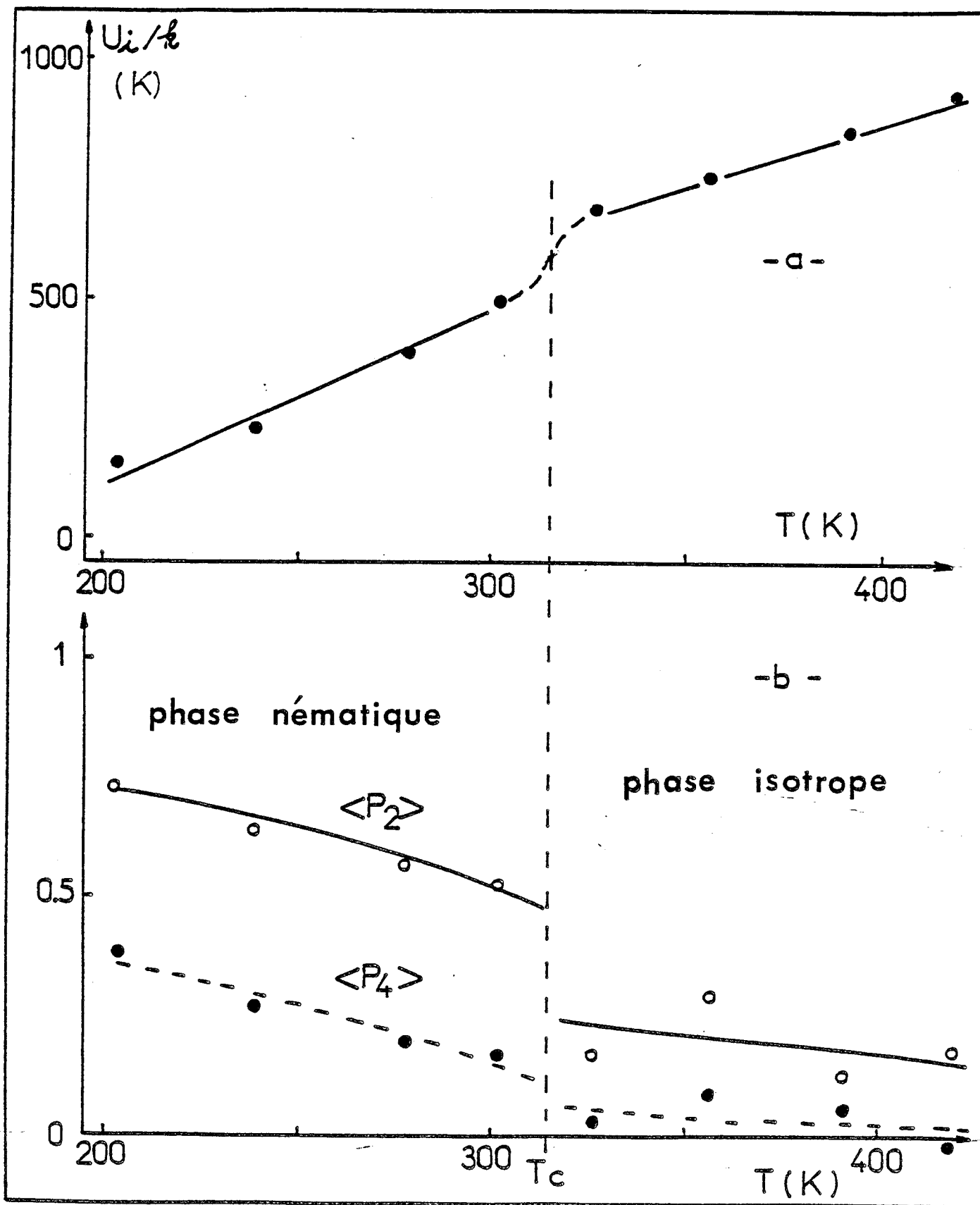


Figure VII.5 : a - Energie interne en fonction de la température

b - Paramètres d'ordre $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ en fonction de la température

Simulations effectuées avec les données du tableau VII

persistance de l'ordre orientationnel à courte distance (88), puisque les dimensions de la boîte ($C_{\perp} \approx 15 \text{ \AA}$, $C_{\parallel} \approx 60 \text{ \AA}$) sont un peu inférieures à la longueur de cohérence en phase isotrope. Des résultats similaires ont été obtenus par Luckurst sur un modèle de réseau (98-b). En phase anisotrope, à la transition anisotrope-isotrope, les valeurs de $\langle P_2 \rangle$ sont comparables à celles obtenues expérimentalement en diffusion Raman (cf figure II.10) ; les valeurs de $\langle P_4 \rangle$ sont positives, contrairement à ce que donne l'expérience pour le CB_7 , et sont plutôt conformes à la théorie de Maier et Saupe (24). Ce résultat pourrait signifier que le potentiel intermoléculaire utilisé est trop "mou" pour rendre compte des interactions moléculaires du CB_7 . Bien que la faible valeur de ϵ_0 conduise à des interactions essentiellement répulsives, on peut se demander si elles ne sont pas trop progressives, c'est à dire accompagnées de forces trop faibles pour simuler les véritables effets stériques du CB_7 . Notons également que le système est fluide dans un très large domaine de température.

VII.5.2 Distribution des centres de gravité

Nous présentons, figure VII.6, l'évolution de la fonction $G(r)$, définie par la relation |25| en phases nématique et liquide. Les courbes $G(r)$ sont essentiellement caractérisées par un pic autour de $r \approx 5 \text{ \AA}$, correspondant aux molécules les plus proches voisines d'une particule donnée, puis fluctuent autour de 1. Ce comportement, semblable en phase isotrope et anisotrope, est comparable à ceux rencontrés habituellement en phase liquide (102).



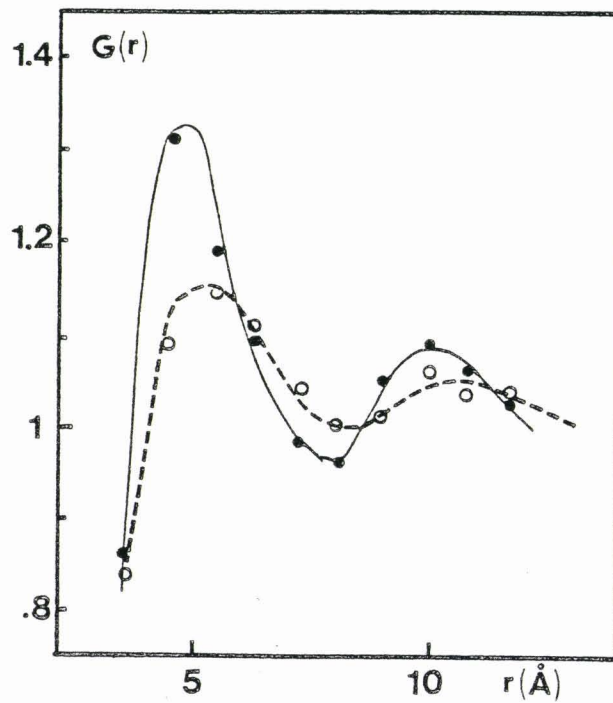


Figure VII.6 :

Distribution des centres de gravité autour d'une molécule donnée :

— en phase anisotrope ($T = 240 \text{ K}$)

--- en phase liquide ($T = 392 \text{ K}$)

Simulations effectuées avec les données du tableau VII



VII.5.3 Corrélation orientationnelle à courte distance

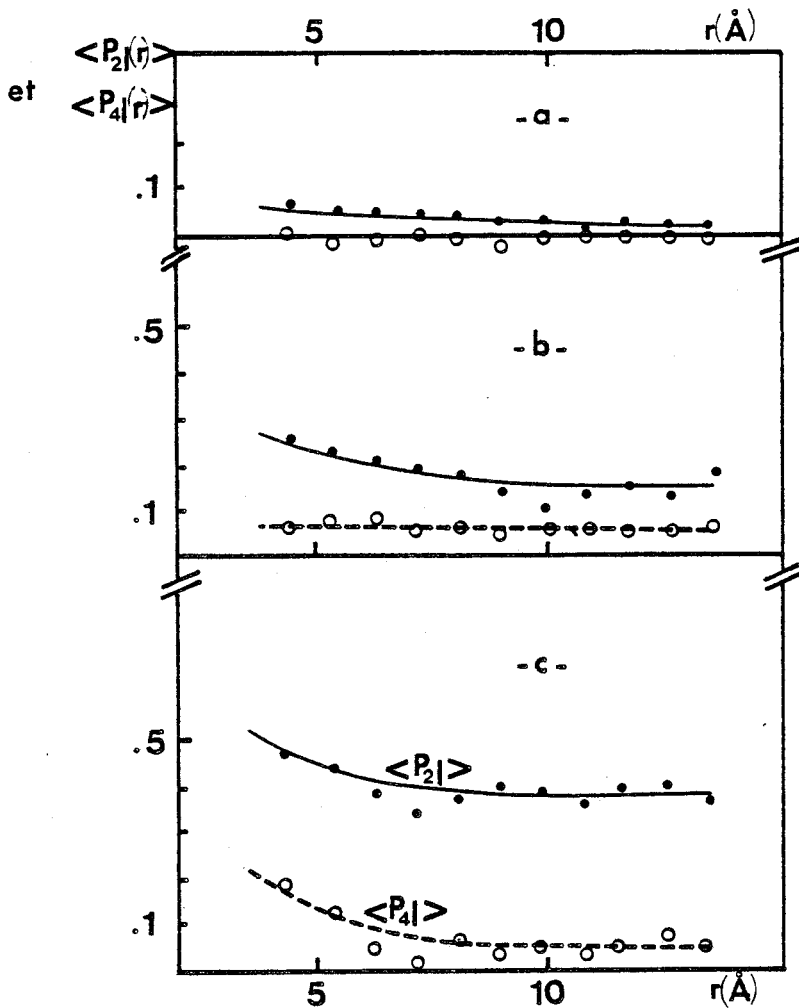


Figure VII.7 : Corrélation orientationnelle à courte distance concrétisée par

— $\langle P_{21}(r) \rangle$ et --- $\langle P_{41}(r) \rangle$

a- phase liquide $T = 392$ K

b- phase liquide $T = 326$ K

c- phase nématique $T = 240$ K

Simulations effectuées avec les données du tableau VII.

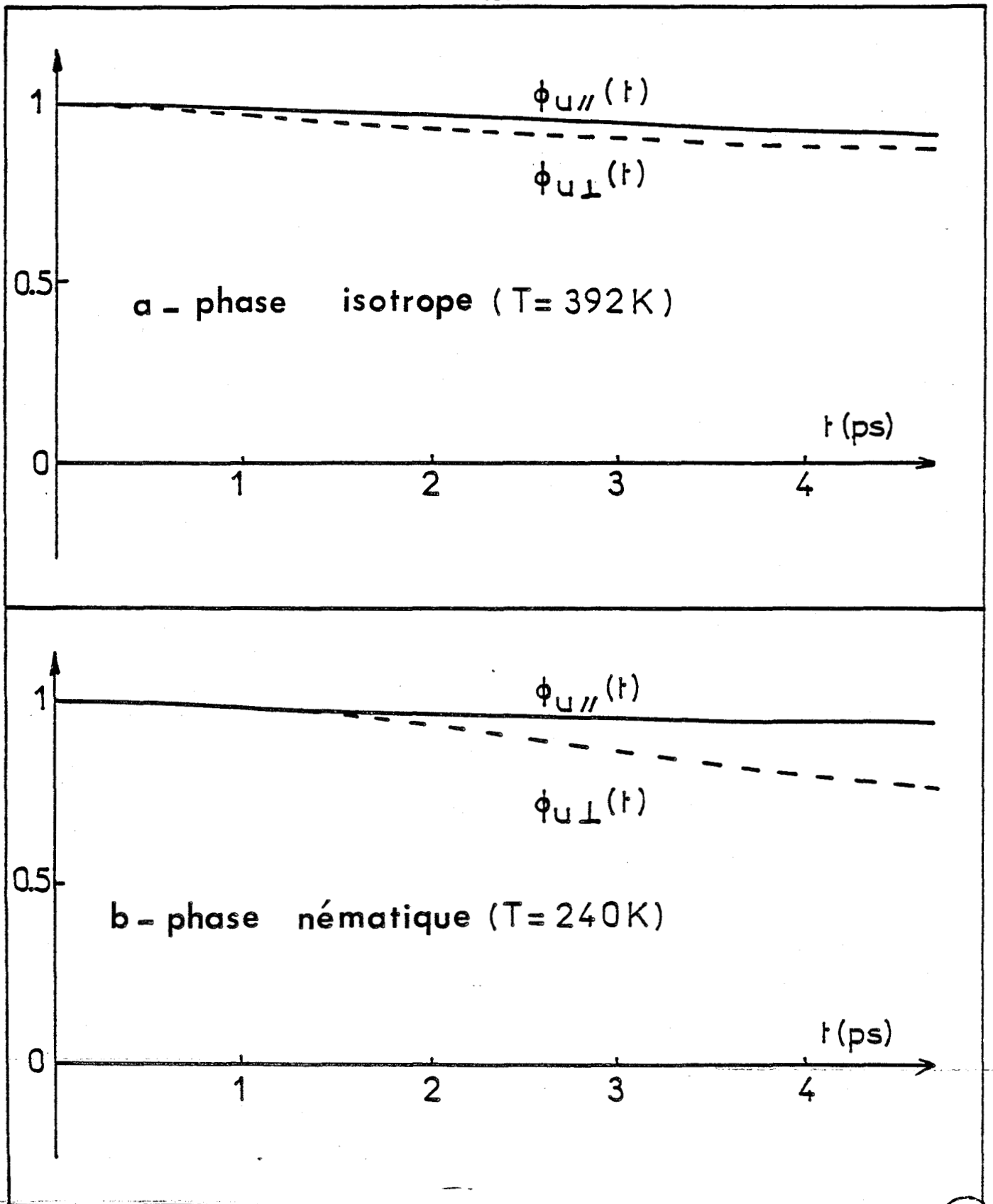
Nous avons tracé, figure VII.7, les quantités $\langle P_{21}(r) \rangle_{N,t}$ et $\langle P_{41}(r) \rangle_{N,t}$ définies par les relations |26| et |27|. Ces quantités sont, en quelque sorte, une mesure de la distribution orientationnelle des particules autour d'une particule donnée, et par conséquent nous informent sur la corrélation orientationnelle entre particules à une distance r donnée, ici à très courte distance (de 10 à 15 Å). En phase nématique, $\langle P_{21}(r) \rangle_{N,t}$ vaut environ 0,4, indiquant une importante corrélation orientationnelle à

courte distance. En phase isotrope, à une température légèrement supérieure à la température T_c de transition nématique-isotrope ($\sim T_c + 10 \text{ K}$), les valeurs de $\langle P_{21}(r) \rangle_{N,t}$ sont de l'ordre de 0,2 et montrent une persistance de l'ordre orientationnel à courte distance. Il faut atteindre une température très supérieure à T_c ($\sim T_c + 100 \text{ K}$) pour que la corrélation orientationnelle devienne faible ($\langle P_{21}(r) \rangle_{N,t} \sim 0,05$), autrement dit, pour que la longueur de cohérence en phase isotrope devienne de l'ordre de grandeur de quelques diamètres moléculaires. Ces résultats sont compatibles avec les théories de Landau de Gennes (88), qui montrent que la transition nématique-isotrope s'effectue avec une variation continue de la longueur de cohérence ζ selon une loi en $\zeta = \frac{\zeta_0 T}{T - T^*}$, où $T_c - T^*$ est de l'ordre de quelques $^{\circ}\text{K}$ et ζ_0 a une dimension moléculaire. Un grand nombre de faits expérimentaux (117) ont également permis de mettre en évidence et d'étudier ces phénomènes.

VII. 6 PROPRIETES DYNAMIQUES

VII.6.1 Mouvements orientationnels

Les fonctions d'autocorrélation orientationnelles $\Phi_{u_{//}}(t)$ et $\Phi_{u_{\perp}}(t)$ (relations |28| et |29|) ont été calculées pour plusieurs températures en phases isotrope et anisotrope. A titre d'exemple, nous avons représenté, figure VII.8, les résultats obtenus à 240 K et 392 K. On peut remarquer qu'en phase nématique $\Phi_{u_{//}}(t)$ présente un temps de décorrélation très long lié au basculement peu fréquent des particules; le comportement de $\Phi_{u_{\perp}}(t)$ suggère un mouvement de diffusion rotationnelle lente autour du directeur.



BUS
LILLE

Figure VII.8 : Fonctions d'autocorrélation orientationnelles en phases nématique et liquide. En phase liquide, $\phi_{u//}(t)$ et $\phi_{u\perp}(t)$ ne sont pas tout à fait identiques à cause de la persistance de l'ordre orientationnel à courte distance. Les simulations sont effectuées avec les données du tableau VII.

En phase isotrope, les fonctions $\Phi_{u_{//}}(t)$ et $\Phi_{u_{\perp}}(t)$ sont quasiment similaires, ce qui correspond à la destruction de l'ordre nématique.

Ces résultats sont, qualitativement, tout à fait comparables à ceux observés expérimentalement en relaxation diélectrique (63), puisque, en phase nématique, on observe une fréquence de relaxation plus basse lorsque la substance est orientée parallèlement au champ électrique de mesure que lorsqu'elle est orientée perpendiculairement au champ électrique. Pour être plus quantitatif, nous avons calculé les temps de corrélation $\tau_{u_{//}}$ de $\tau_{u_{\perp}}$ de $\Phi_{u_{//}}(t)$ et $\Phi_{u_{\perp}}(t)$ en admettant une décroissance exponentielle aux temps longs. Nous avons reporté, figure VII.9, les fréquences de relaxation correspondantes définies par $f_{c_{//}} = 1/2 \Pi \tau_{u_{//}}$ et $f_{c_{\perp}} = 1/2 \Pi \tau_{u_{\perp}}$. Ces fréquences sont plus élevées que celles déterminées expérimentalement, ainsi que le précise le tableau VIII.

Les fonctions de corrélation du moment cinétique $\Phi_J(t)$ (relation |30|) ont également été calculées. Nous donnons, figure VII.10, celles obtenues à 240 K et 392 K. Elles présentent une partie négative liée à la prédominance des effets stériques dans le modèle (rebondissement des molécules), ainsi que l'avait déjà montré R. Fauquembergue en simulant la dynamique moléculaire orientationnelle en phase liquide par une méthode de Monte Carlo (76, 78, 120). On peut également constater que la décorrélation est plus rapide dans le cas du fluide isotrope; ceci est dû à une diminution du temps moyen entre deux interactions lorsque l'agitation thermique augmente. Le tableau IX montre qu'en phase isotrope, le temps de corrélation τ_J du moment cinétique est compatible avec la relation de Hubbard (19, 121)

$$\tau_u \cdot \tau_J = 1/2 kT$$

où τ_u est le temps de corrélation de la fonction de corrélation

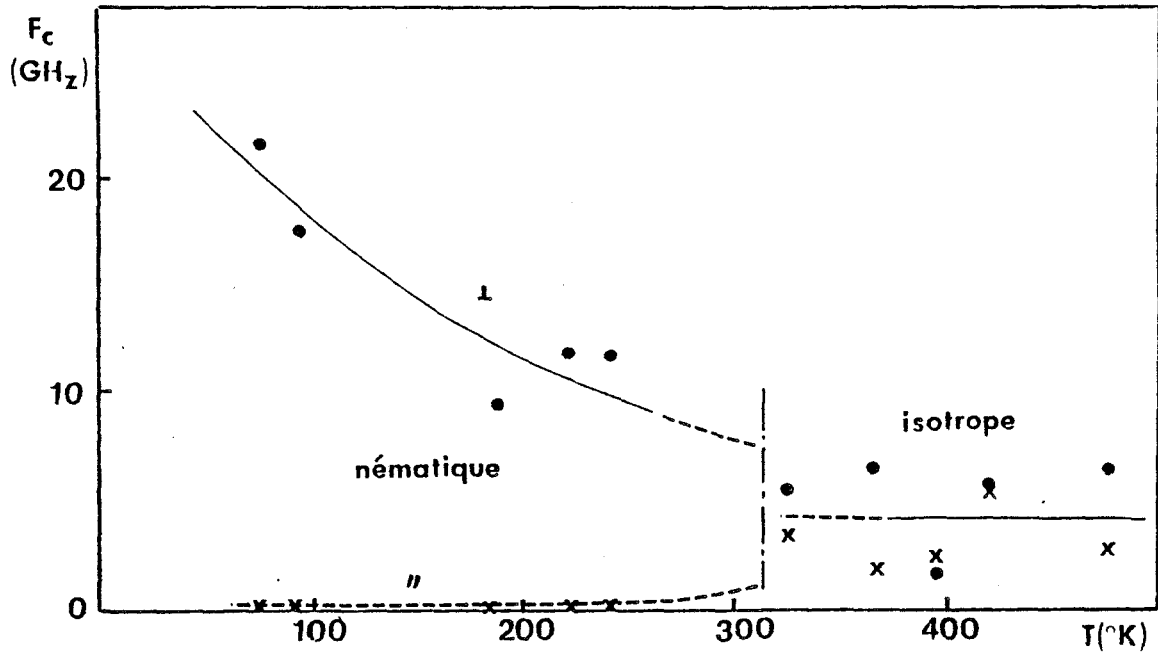


Figure VII.9 : Fréquences de relaxation calculées en phases anisotrope et isotrope avec les données du tableau VII.

T	Simulation	Relaxation diélectrique (63)
305,5 K nématique	$f_{c_{\perp}} = 7500 \text{ MHz}$	$f_{c_{//}} = 4,5 \text{ MHz}$ $f_{c_{\perp}} = 100 \text{ MHz}$
324,5 K isotrope	$f_c = 4000 \text{ MHz}$	$f_c = 50 \text{ MHz}$

Tableau VIII : Comparaison des valeurs des fréquences de relaxation du CB_7 déterminées par relaxation diélectrique (63) à celles obtenues par simulation (en interpolant les courbes de la figure VII.9). La détermination de $f_{c_{//}}$ en phase nématique par simulation est trop imprécise pour qu'elle soit significative; la décroissance de $\Phi_{u_{//}}(t)$ est en effet quasi imperceptible dans le domaine de temps exploré.



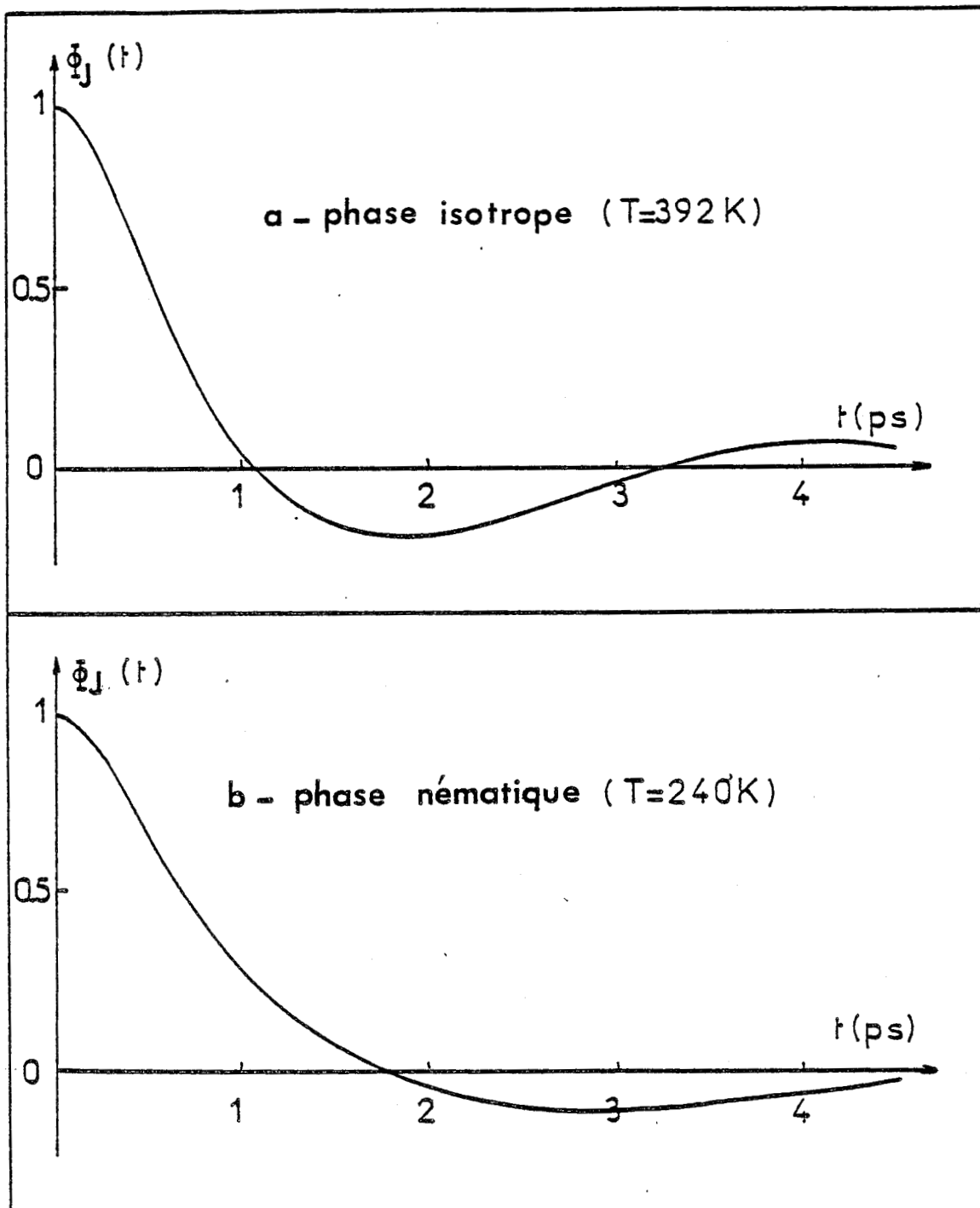


Figure VII.10 : Fonction d'autocorrélation du moment cinétique en phase isotrope et anisotrope. Les simulations sont effectuées avec les données du tableau VII.

T (K)	τ_J (10^{-12} s)	$\tau_u \cdot \tau_J$ (10^{-24} s ²)	I/2kT (10^{-24} s ²)
326	0,70	27	19,5
419	0,60	16,5	15
476	0,57	23	13,3

Tableau IX : Temps de corrélation τ_J du moment cinétique en phase isotrope. Vérification de la relation de Hubbard $\tau_u \cdot \tau_J = I/2kT$; τ_u est le temps de corrélation de la fonction de corrélation orientationnelle $\Phi_u(t)$ définie par la relation |28| ou |29| ; τ_J a été calculé au moyen de l'expression $\tau_J = \int_0^\infty \Phi_J(t) dt$. Les fluctuations observées du produit $\tau_u \cdot \tau_J$ sont dues aux erreurs statistiques. Néanmoins, on voit qu'il est du même ordre de grandeur que celui prévu par la loi de Hubbard. Les simulations ont été effectuées avec les données du tableau VII.

orientationnelle $\Phi_u(t)$ définie par la relation |28| ou |29| (les deux fonctions $\Phi_{u''}(t)$ et $\Phi_{u_I}(t)$ doivent s'identifier en phase isotrope, aux erreurs statistiques près). Ce résultat indique que la dynamique orientationnelle du système simulé est caractérisé par un processus de diffusion rotationnelle. En outre, il est une preuve de la validité de nos calculs, puisque, pour les très faibles valeurs de τ_J telles que $\tau_J / (I / kT) < 0,1$, ce qui est notre cas, la relation de Hubbard est vérifiée quelle que soit la nature des interactions (76).

VII.6.2 Mouvements translationnels

Nous donnons, figure VII.11, les fonctions de corrélation des composantes de la vitesse parallèle ou perpendiculaire au directeur (relations |31| et |32|) à 240 K et 392 K . En phase nématique, on observe que le temps de décroissance de la fonction $\Phi_{v_{\parallel}}$ (t) est beaucoup plus long que celui de $\Phi_{v_{\perp}}$ (t) . Ce comportement est dû à une diffusion translationnelle des particules beaucoup moins gênée le long du directeur que dans une direction perpendiculaire au directeur. En phase isotrope, les fonctions de corrélation $\Phi_{v_{\parallel}}$ (t) et $\Phi_{v_{\perp}}$ (t) sont très voisines.

Ces résultats sont, qualitativement, comparables aux résultats expérimentaux (122,123,124), puisqu'on observe, en phase nématique, un coefficient de diffusion dans une direction parallèle au directeur plus grand que celui mesuré dans une direction perpendiculaire. Pour être plus quantitatif, nous avons calculé les coefficients de diffusion à partir des temps de corrélation $\tau_{v_{\parallel}}$ et $\tau_{v_{\perp}}$ de $\Phi_{v_{\parallel}}$ (t) et $\Phi_{v_{\perp}}$ (t) (relations |35| et |36|). Les résultats obtenus sont présentés figure VII.12. Ces coefficients ont également été calculés à l'aide des relations |33| et |34| en admettant que le comportement asymptotique aux temps longs du déplacement des particules suive une loi en $2Dt$. Bien que ce comportement asymptotique soit difficile à déterminer avec précision (cf figure VII.13), les valeurs obtenues par cette méthode sont, en phase isotrope, tout à fait compatibles avec celles déduites du temps de corrélation de la vitesse (tableau X), ce qui est une preuve de plus de la validité des résultats numériques.

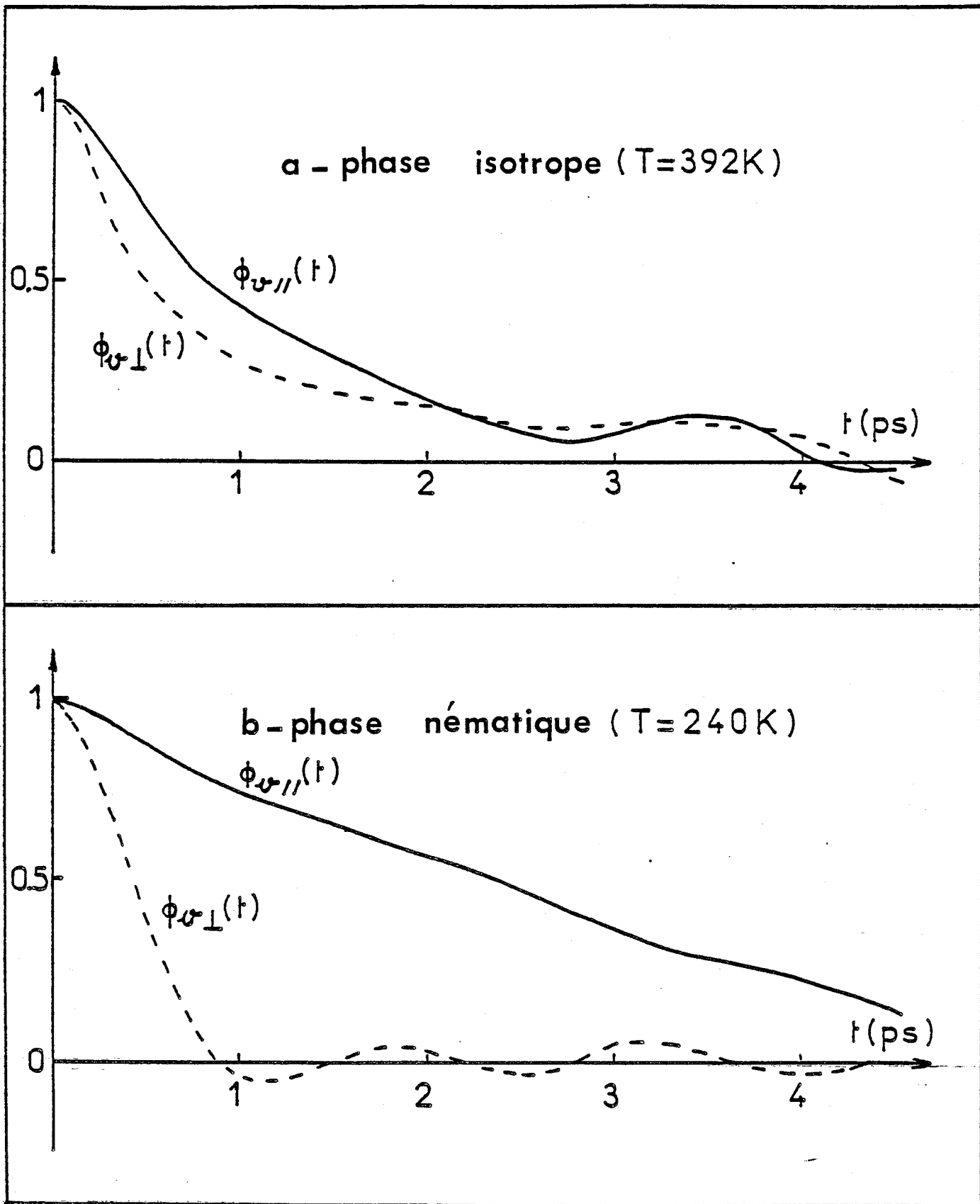


Figure VII.11 : Fonctions d'autocorrélation de la vitesse translationnelle en phases isotrope et anisotrope. Les simulations sont effectuées avec les données du tableau VII.



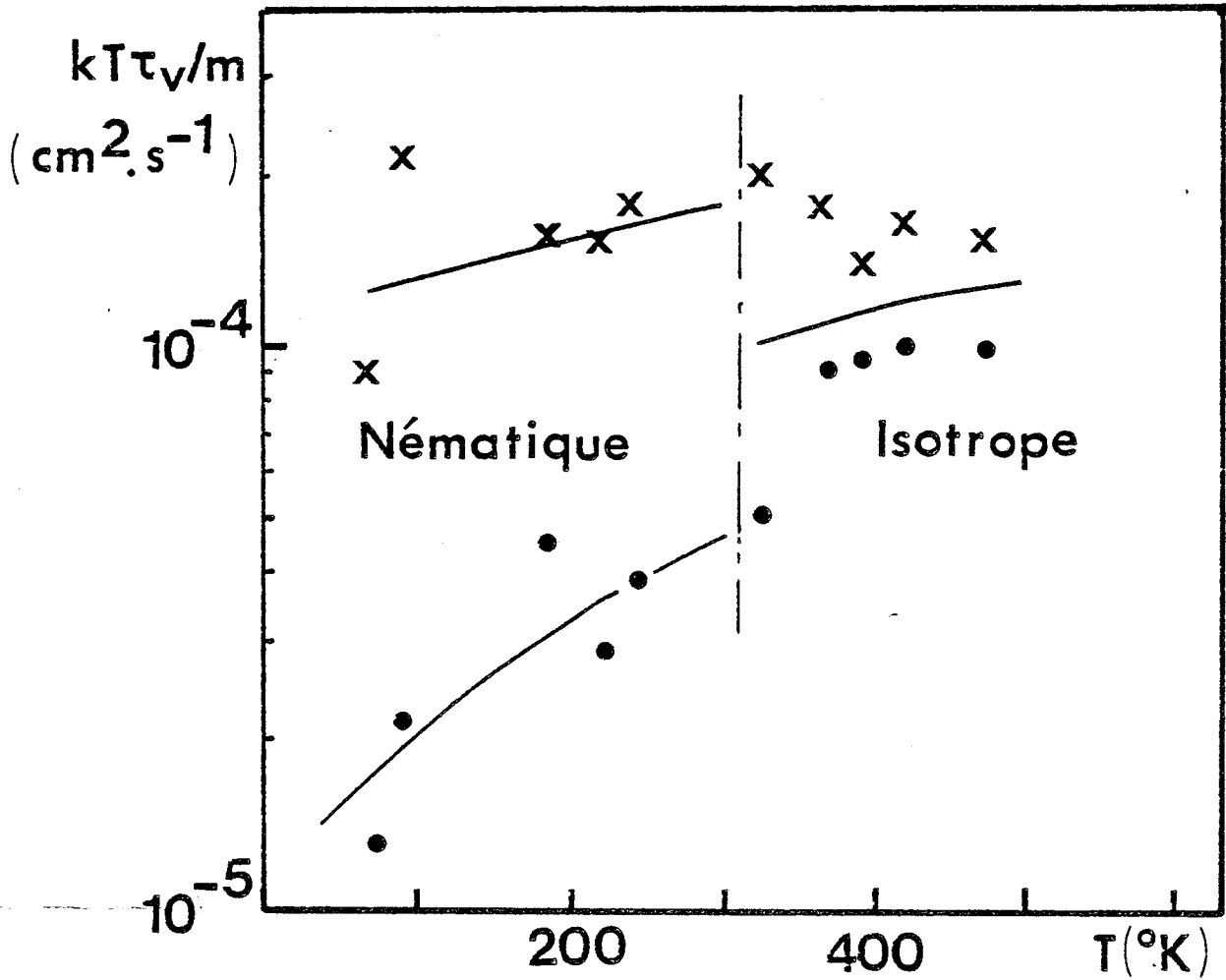


Figure VII.12 . Coefficients de diffusion calculés en phases anisotrope et isotrope à partir des temps de corrélation de la vitesse. En phase isotrope les coefficients ne s'identifient pas complètement à cause de la persistance de l'ordre orientationnel à courte distance. Les simulations sont effectuées avec les données du tableau VII.



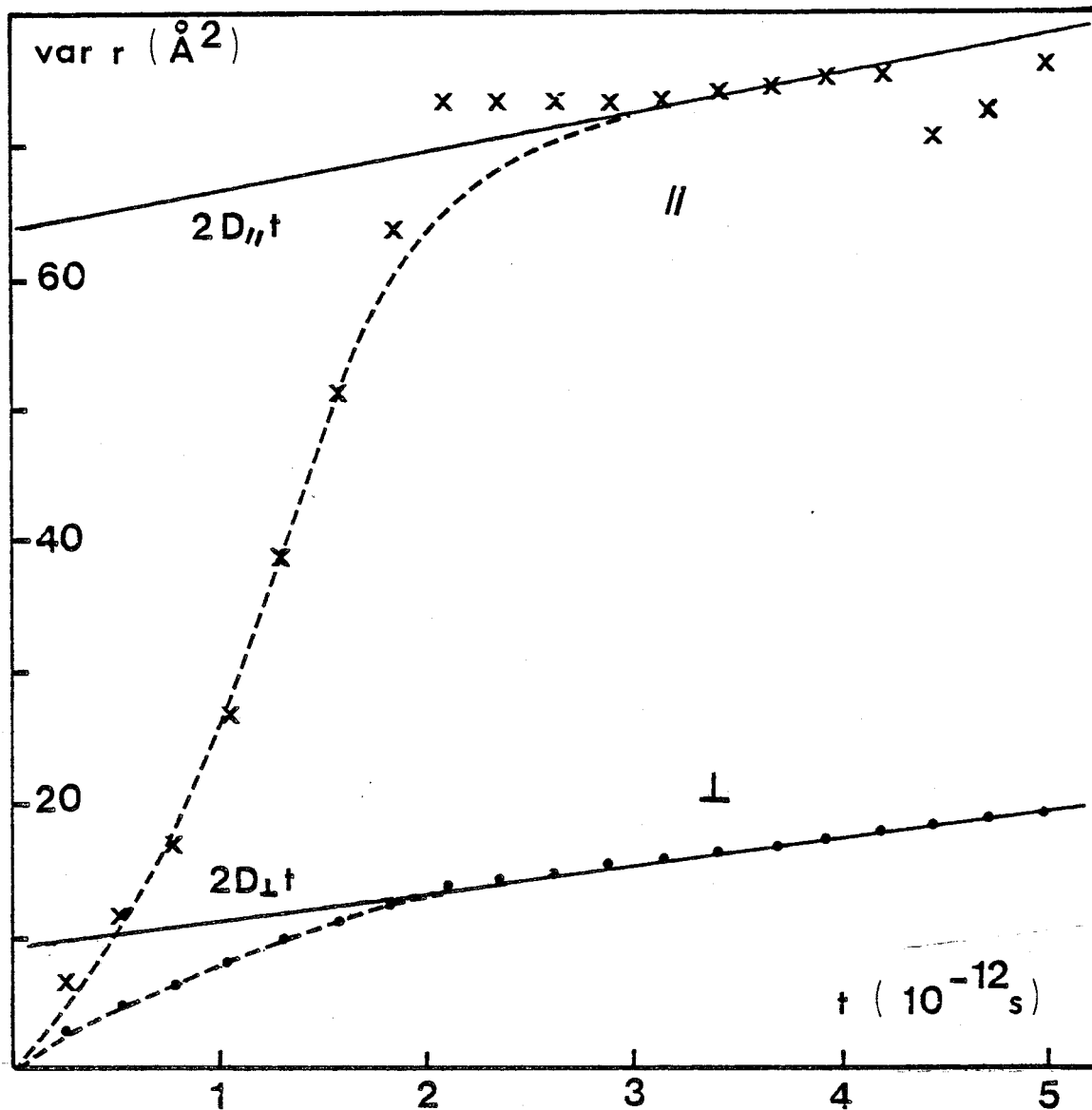


Figure VII.13 : Diffusion des particules à 392 K (relations |33| et |34|). Les différences de comportement entre les directions parallèle et perpendiculaire à Oz sont dues à la persistance de l'ordre orientationnel à courte distance. Le comportement asymptotique en $2Dt$ est difficile à déterminer avec précision sur le domaine de temps exploré. La simulation est effectuée avec les données du tableau VII.

T (K)	D = kTτ / m (10 ⁻⁵ cm ² . s ⁻¹)		D = $\frac{1}{2t} \lim_{t \rightarrow \infty} \text{var } r$ (10 ⁻⁵ cm ² . s ⁻¹)	
	D _{//}	D _⊥	D _{//}	D _⊥
184	15,3	4,6	57	4,8
367	17,9	8,9	13	8,1
392	14,2	9,6	16	9,7

Tableau X : Comparaison des coefficients de diffusion obtenus à partir du temps de corrélation de la vitesse et de la loi en $2Dt$. La loi en $2Dt$ conduit à une surestimation des valeurs de $D_{//}$ en phase nématique puisque la durée d'observation du système est du même ordre de grandeur que le temps de relaxation $\tau_{v_{//}}$ (voir Annexe B). Les erreurs d'estimation du coefficient de diffusion sont d'environ 50 %. En conséquence, les variations de D avec la température ne sont pas très significatives. Les simulations sont effectuées avec les données du tableau VII.



La comparaison avec l'expérience est effectuée tableau XI. Nous y avons reporté, outre les valeurs calculées avec les données du tableau VII, les coefficients de diffusion obtenus expérimentalement pour le pentylcyanobiphényl (CB₅), le para-azoxyanisole (PAA), le terephthalidène bis 4- n - butylaniline (TBBA), ces deux derniers composés ne comportant pas de fort moment dipolaire.

Simulation	CB ₅ d'après (124)	PAA d'après (122)	TBBA d'après (123)
$D_{//} = 18.10^{-5} \text{ cm}^2 . \text{s}^{-1}$ T = 300 K	$D_{//} = 5,3.10^{-7} \text{ cm}^2 . \text{s}^{-1}$ T = 296,5 K	$D_{//} = 2,2.10^{-5} \text{ cm}^2 . \text{s}^{-1}$ T = 397 K	$D_{//} = 4.10^{-5} \text{ cm}^2 . \text{s}^{-1}$ T = 500 K
$D_{\perp} = 4,5.10^{-5} \text{ cm}^2 . \text{s}^{-1}$ T = 300 K	$D_{\perp} = 4,1.10^{-7} \text{ cm}^2 . \text{s}^{-1}$ T = 296,5 K	$D_{\perp} = 1,2.10^{-5} \text{ cm}^2 . \text{s}^{-1}$ T = 397 K	$D_{\perp} = 1,2.10^{-5} \text{ cm}^2 . \text{s}^{-1}$ T = 500 K
$D_{//} / D_{\perp} = 4$	$D_{//} / D_{\perp} = 1,29$	$D_{//} / D_{\perp} = 1,83$	$D_{//} / D_{\perp} = 3,33$
$D_{is} = 10.10^{-5} \text{ cm}^2 . \text{s}^{-1}$ T = 330 K		$D_{is} = 1,8.10^{-5} \text{ cm}^2 . \text{s}^{-1}$ T = 416 K	

Tableau XI : Comparaison des coefficients de diffusion obtenus par simulation (en interpolant les courbes de la figure VII.12) et expérimentalement (122,123,124).

Il apparaît que le système simulé est caractérisé par une diffusion de particules plus importante qu'un système réel. Néanmoins les valeurs trouvées lors de notre simulation numérique sont du même ordre de grandeur que celles déduites de l'expérience lorsqu'on les compare à celles obtenues avec des composés ne comportant pas de fort moment dipolaire (TBBA).

VII.7 CONCLUSION

Qualitativement, les résultats obtenus par simulation sont caractéristiques d'une substance nématogène. On observe en effet une transition fluide entre un état anisotrope et (partiellement) isotrope, accompagnée d'une variation d'entropie et d'un ordre orientationnel à la transition tout à fait comparable à ceux mesurés expérimentalement. On observe également une anisotropie de diffusion rotationnelle et translationnelle en phase nématique conformément aux expériences vraies.

Plus quantitativement, il apparaît :

- que les résultats sont affectés d'erreurs statistiques importantes : particulièrement en ce qui concerne les paramètres d'ordre en phase isotrope, et les paramètres dynamiques tels que les temps de relaxation, et les coefficients de diffusion,

- que le système simulé est plus fluide et les particules plus mobiles que dans un système réel : domaine d'existence de la phase nématique très large, fréquences de relaxation élevées, diffusion translationnelle importante.

Cependant ces écarts* par rapport à la réalité physique ne sont pas surprenants et étaient prévisibles à partir des limites, essentiellement techniques, du modèle. Compte tenu des moyens informatiques mis à notre disposition, il a fallu limiter le temps calcul, c'est à dire le

* De la même manière, on doit s'attendre à des écarts encore plus importants si, dans la définition de l'état du système, on tient compte de la pression. Une étude dans ce sens est effectuée en annexe C.

nombre de particules et la durée de simulation du système. Il en résulte forcément des erreurs statistiques importantes. De la même manière, pour tenir compte de l'aspect infini du cristal, malgré le faible nombre de particules, nous avons introduit des conditions aux limites périodiques. Il est probable que ces conditions aux limites conduisent à un système moins figé, moins visqueux que le système réel, puisque les molécules images n'ont d'autres contraintes que de suivre instantanément les molécules de la boîte^{*}. Enfin, comme nous l'avons déjà souligné, le potentiel utilisé est très simplifié, et ne peut en aucun cas représenter l'extrême complexité des interactions moléculaires avec, par exemple, l'existence d'un groupement cyano fortement polaire, d'une chaîne alkyl assez mobile et d'une manière générale, de mouvements intramoléculaires conduisant à des interactions du type "chocs inélastiques". Autrement dit, dès le départ, avant même toute tentative de simulation on devait s'attendre à d'importants écarts par rapport à la réalité physique.

Compte tenu de ces limites connues, les résultats obtenus sont satisfaisants, puisque ce modèle simple donne une image de la réalité physique qui, sans être exacte, n'en est pas moins proche. On est donc capable, très grossièrement, de rendre compte de quelques propriétés de la phase nématique. Autrement dit, nous avons mis au point un outil dont la phase nématique a été le test. Et l'on peut considérer que ce test a été probant. En particulier, sans être très précis, cet outil doit pouvoir permettre d'étudier les modifi-

* Une tentative d'étude de l'influence du nombre de particules sur le domaine d'existence de la phase nématique est présentée dans l'annexe D .

cations des propriétés d'une phase mésomorphe, ou même les possibilités d'existence de cette phase, en changeant progressivement le type d'interaction; tout au moins, il doit pouvoir nous donner des indications sur les tendances, les évolutions possibles d'un système donné.

CHAPITRE VIII

SIMULATION D'AUTRES PHASES MESOMORPHES

VIII.1 INTRODUCTION

La simulation de l'état nématique en tant que tel ne constitue sans doute pas l'application la plus intéressante de notre modèle de simulation. Cette phase est en effet connue et étudiée depuis longtemps. L'intérêt potentiel de cet outil réside principalement dans la simulation et l'étude des propriétés de nouvelles mésophases, en choisissant judicieusement les potentiels binaires utilisés.

Un exemple type est celui des smectiques bicouches, récemment découverts (126-130), dont on peut attribuer les propriétés originales à l'intense moment dipolaire situé à l'une des extrémités des molécules (131). Les théories analytiques de Landau- de Gennes, développées par le groupe de Bordeaux (131-134), expliquent très bien l'existence de ces phases; cependant elles ne tiennent pas compte de la nature exacte des interactions moléculaires.

C'est pour montrer les possibilités et la souplesse de la méthode numérique que nous avons introduit, dans le modèle précédemment décrit, un dipôle décentré.

En outre, on peut espérer que la prise en compte de l'interaction dipolaire permettra une confrontation expérience - simulation plus réaliste, puisque les alkylcyanobiphényles, à tête fortement polaire, sont caractérisés, en phase smectique A (CB₈), par un ordre partiellement bicouche, et en phase nématique ou isotrope, par un ordre local préfigurant l'ordre smectique partiellement bicouche (116).

VIII.2 INTERACTIONS DIPOLAIRES : LE MODELE

Excepté l'interaction dipôle-dipôle que nous allons introduire, les interactions moléculaires sont identiques à celles utilisées au paragraphe VII.1 (relations |40| à |43|) et que nous rappelons :

$$|43| \quad V_{ij}(\vec{u}_i, \vec{u}_j, \vec{r}_{ij}) = 4\epsilon(\vec{u}_i, \vec{u}_j) \left\{ \left(\frac{\sigma(\vec{u}_i, \vec{u}_j, \vec{r}_{ij})}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma(\vec{u}_i, \vec{u}_j, \vec{r}_{ij})}{r_{ij}} \right)^6 \right\}$$

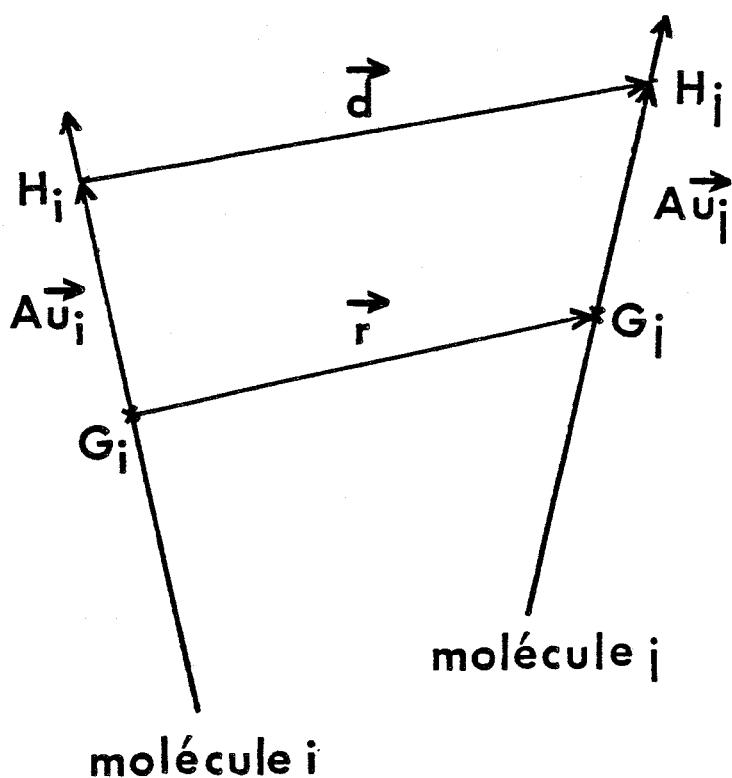
Bien que les molécules à tête polaire formant des systèmes smectiques bicouches soient généralement plus allongées ($\sim 25 \text{ \AA}$), puisqu'elles comportent trois noyaux benzéniques (126 - 134), nous avons conservé les valeurs de $\sigma_{//}$ et σ_{\perp} utilisées précédemment (respectivement $17,9 \text{ \AA}$ et $4,5 \text{ \AA}$) ; de cette façon,

les résultats antérieurs peuvent servir de point de repère. De la même manière, toutes nos simulations "avec dipôle" ont été effectuées avec la densité $N/V = 2,16 \cdot 10^{27}$ molécules/m³.

En plus du potentiel binaire [43], nous ajoutons donc une interaction dipolaire :

$$|44| \quad W_{ij} = \frac{\mu^2}{4\pi \epsilon_v} \left\{ \frac{\vec{u}_i \cdot \vec{u}_j}{d^3} - \frac{3(\vec{u}_i \cdot \vec{d})(\vec{u}_j \cdot \vec{d})}{d^5} \right\}$$

avec $\vec{d} = \vec{r} + A(\vec{u}_i - \vec{u}_j)$ (figure VIII.1)



où μ représente l'intensité du dipôle, et A la distance entre le centre de gravité de la molécule et le barycentre des charges du dipôle, ϵ_v est la permittivité du vide. Nous choisissons pour A la valeur 6,75 Å ; c'est à dire que nous plaçons le dipôle à 2,2 Å de l'une des extrémités de la molécule. Ces ordres de grandeurs sont réalistes, compte tenu de la structure moléculaire du CB₇.

Figure VIII.1 : Interaction dipolaire

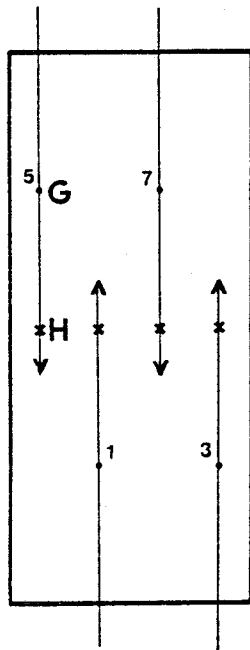
G_i, G_j centres de gravité

H_i, H_j barycentres des charges des dipôles.

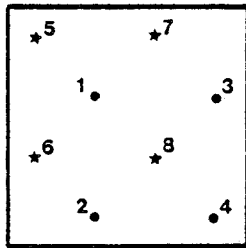
Une précaution toute particulière est nécessaire quant à la disposition des molécules à l'instant $t = 0$. Comme précédemment, elles sont placées aux noeuds d'un réseau, mais dans une configuration énergétiquement favorable. Il est en effet très clair que des molécules, placées de telle manière que l'énergie des dipôles soit fortement répulsive, vont atteindre, à l'équilibre thermique, une température très élevée. Dans un cristal liquide réel, il est presque certain que ces configurations existent, mais elles sont extrêmement peu probables et se désactivent très rapidement en cédant leur énergie au thermostat constitué par un très grand nombre de molécules. Dans le cadre de notre simulation, cette désactivation est impossible si on n'agit pas sur le système au cours de son évolution en introduisant des phénomènes dissipatifs. En conséquence, si l'on veut à l'équilibre obtenir une température raisonnable, il faut placer les molécules de telle manière que les dipôles immédiatement voisins soient mutuellement "tête-bêche". Par ailleurs, à cause des conditions périodiques de Born-Von Karman et de la disposition en "bicouches", il faut choisir un nombre pair de particules. Nos premières simulations, avec dipôle, sont effectuées avec $N = 8$ particules. Bien que ce nombre soit très faible, les calculs effectués dans ces conditions doivent permettre d'étudier l'influence d'une interaction dipôle-dipôle. Nous présentons, figure VIII.2, la configuration initiale du système. En fait, pour rompre l'équilibre des forces et des couples dû à la symétrie de la configuration initiale, les centres de gravité des particules ont été légèrement déplacés des noeuds du réseau d'un petit vecteur aléatoire. C'est cette configuration initiale, caractérisée par la valeur et l'intensité des composantes du vecteur aléatoire, qui va définir l'énergie interne du système.

Les unités utilisées dans la simulation sont telles que :

$$|45| \quad \frac{\mu^2}{4\pi \epsilon_v} \frac{1}{\sigma^3} \frac{1}{\epsilon_o} = \mu_r^*$$



vue de face



vue de dessus

Figure VIII.2 :
Configuration initiale du système

Nous nous proposons maintenant de décrire les résultats obtenus dans la simulation avec les données du tableau XII. Ces valeurs ont été choisies

m	I	$\sigma_{//}$	σ_{\perp}	ϵ_0/k	μ	A	N/V	$\frac{C_{//}}{C_{\perp}}$
(Kg)	(Kg.m ²)	(A)	(A)	(K)	(D)	(Å)	particules/m ³	N
$4,61 \cdot 10^{-25}$	$17,5 \cdot 10^{-44}$	17,9	4,5	790	2,23	6,75	$2,16 \cdot 10^{27}$	8 2,31

Tableau XII : Choix des données pour l'étude de l'interaction dipôle-dipôle.



pour s'approcher du cas du CB_7 . Le moment dipolaire est plus faible que celui du groupement cyano et la valeur de ϵ_0 est plus importante que précédemment (tableau VII). Ces deux choix ont été effectués pour éviter une trop grande interpénétration des particules sous l'effet du moment dipolaire. Il est évident en effet que le potentiel de répulsion utilisé est beaucoup trop "mou" pour représenter les effets stériques de la molécule de CB_7 (cf paragraphe VII.5.1).

VIII.3 SIMULATION D'UN SMECTIQUE (PARTIELLEMENT) BICOUCHE

Les résultats obtenus à l'aide du procédé de calcul et à partir des données du tableau XII sont relatifs à l'ordre local et à la diffusion des particules. Ce sont en effet, dans le cadre de la simulation, les grandeurs les plus intéressantes pour caractériser les matériaux simulés.

Nous simulons tout d'abord un système à la température $T = 300$ K. Nous avons calculé la distribution des centres de gravité des particules le long de l'axe optique (axe Oz) définie par :

$$|46| \quad g_z(z) = \frac{\langle \Delta N(z) \rangle_{N,t}}{N}$$

où $\Delta N(z)$ est le nombre de centres de gravité compris entre z et $z+\Delta z$. Elle est représentée figure VIII.3. Il apparaît deux pics très prononcés distants

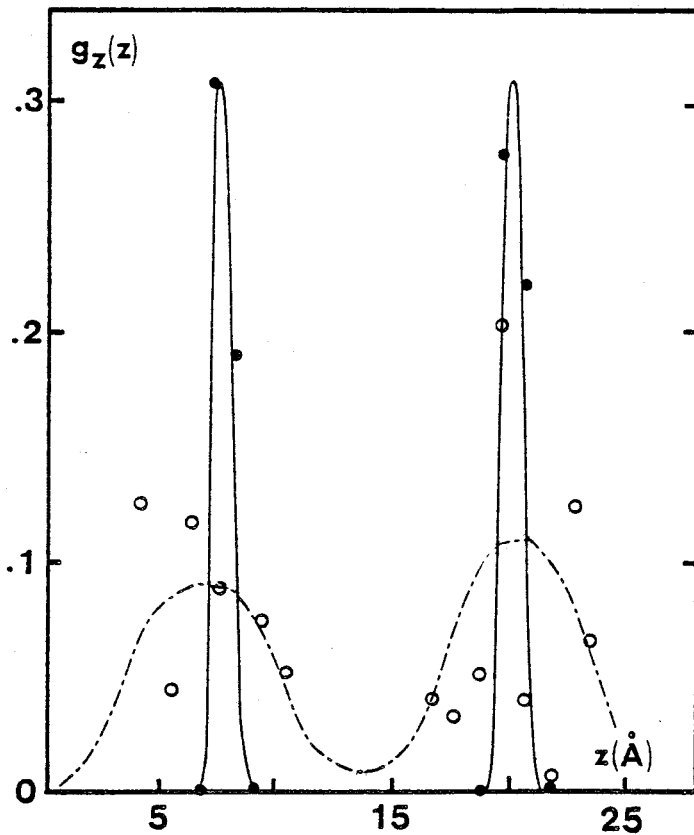


Figure VIII.3 : Distribution des centres de gravité des particules le long de l'axe optique (axe Oz). Les simulations ont été effectuées avec les données du tableau XII.
 — avec dipôle (T = 300 K)
 ---- sans dipôle (T = 280 K)
 L'origine 0 de l'axe Oz correspond à une face de la boîte.

d'environ 13 Å . Le paramètre d'ordre translationnel le long de l'axe optique (axe Oz), défini par l'expression :

$$|47| \quad S_z = \langle \cos (k_z \cdot z) \rangle_{N,t}$$

où k_z est la composante $\frac{2\pi}{c}$ selon l'axe Oz d'un vecteur du réseau réciproque (cf paragraphe V.3.2), vaut 0,97. Les paramètres d'ordre orientationnels $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ valent respectivement 0,98 et 0,93. Ce système présente très nettement une structure en couches, avec recouvrement partiel des molécules: l'épaisseur de la couche vaut environ 30,9 Å , soit un rapport d'épaisseur de couche à longueur moléculaire égal à 1,73 .

Pour étudier l'ordre dans la couche, nous avons tracé la distribution :

$$|48| \quad g_x(r) = \frac{V}{N} \frac{\langle \Delta N(r) \rangle}{2 \pi r \Delta r \Delta z} \bar{N}, t$$

où ΔN est le nombre de centres de gravité situés dans un anneau d'épaisseur Δz , dont le plan est perpendiculaire à l'axe optique (axe Oz), et de rayons interne et externe r et $r + \Delta r$ autour d'une molécule donnée. Cette distribution est tracée figure VIII.4. Elle est caractérisée par deux pics intenses relativement distribués, situés approximativement à $r = 5,8 \text{ \AA}$ et $8,1 \text{ \AA}$. Ceux-ci sont dus à la localisation des centres de gravité aux noeuds du réseau initialement défini. La structure ainsi simulée, représentée figure VIII.5, est très proche de la phase solide. Ce résultat est conforté par l'examen des fonctions de corrélation de la vitesse $\phi_{v_{//}}(t)$ et $\phi_{v_{\perp}}(t)$ (relations |31| et |32|), données figure VIII.6, qui présentent un comportement très oscillatoire. Les coefficients de diffusion calculés à l'aide des temps de corrélation $\tau_{v_{//}}$ et $\tau_{v_{\perp}}$ de $\phi_{v_{//}}(t)$ et $\phi_{v_{\perp}}(t)$ sont très faibles et (cf tableau XIII), montrent que la diffusion des particules est plus importante perpendiculairement à l'axe optique, que le long de cet axe.

Cette quasi-structure en réseau, accompagnée d'une très faible diffusion des particules, pourrait s'apparenter à une phase smectique très ordonnée (135).

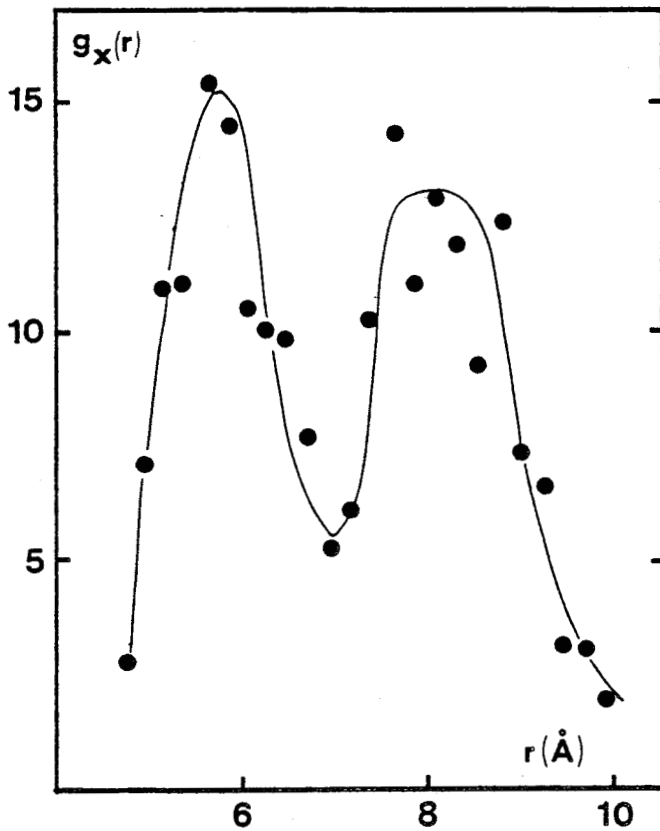


Figure VIII.4 : Ordre local des centres de gravité des particules dans une couche (plan perpendiculaire à l'axe optique). Smectique très ordonné. Simulation effectuée avec les données du tableau XII, avec dipôle, à $T = 300$ K

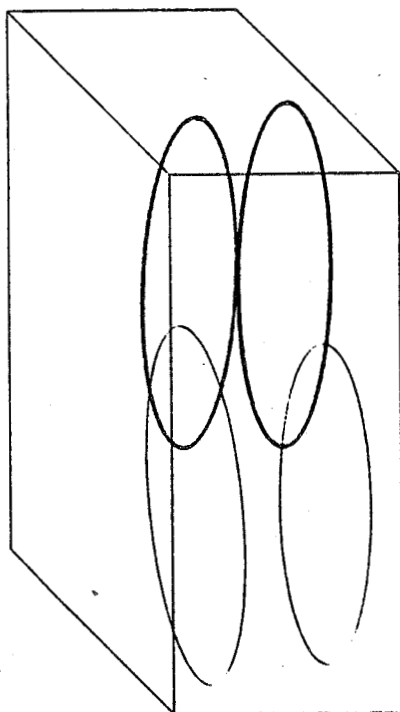


Figure VIII.5 : Représentation des molécules dans leur boîte directement effectuée par le calculateur. Par souci de clarté, n'ont été représentées que les particules les plus proches de la face avant de la boîte. Smectique très ordonné. Simulation effectuée avec les données du tableau XII, avec dipôle, à $T = 300$ K.

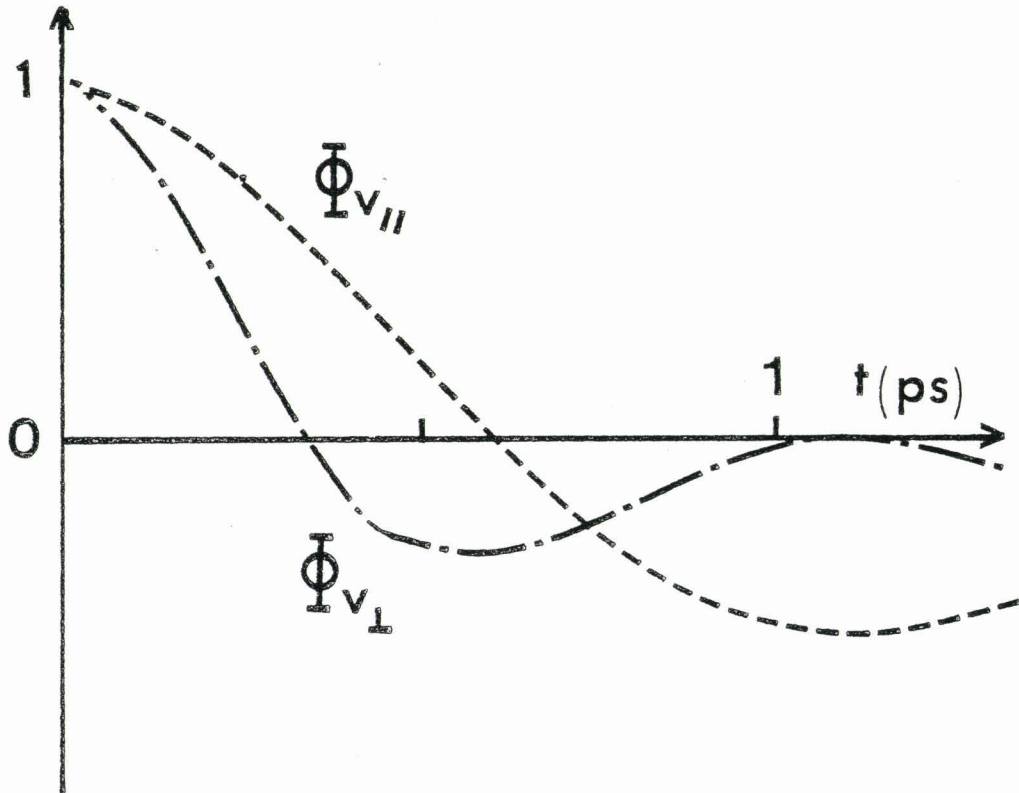


Figure VIII.6 : Fonctions d'autocorrélation de la vitesse translationnelle parallèle ou perpendiculaire à l'axe optique en phase smectique très ordonnée. Simulation effectuée avec les données du tableau XII, avec dipôle, à $T = 300$ K .



Afin d'étudier l'influence du dipôle, nous avons effectué une simulation, quasiment à la même température ($T = 280 \text{ K}$), mais sans prendre en compte l'interaction dipolaire. L'ordre orientationnel est presque le même que précédemment ($\langle P_2 \rangle = 0,95$ et $\langle P_4 \rangle = 0,84$), mais la densité des centres de gravité le long de l'axe optique est cette fois beaucoup plus distribuée (figure VIII.3), et le paramètre d'ordre translationnel S_z (relation |47|) vaut 0,63. Bien que l'ordre translationnel en couche subsiste encore, il a diminué de façon significative, et la substance ressemble plus à un nématique. Ce fait est confirmé par les résultats relatifs aux coefficients de diffusion reportés dans le tableau XIII. La diffusion parallèle à l'axe optique est en effet beaucoup plus importante que la diffusion perpendiculaire à cet axe.

L'ordre smectique dépend donc de l'interaction dipôle-dipôle. Cet ordre peut également être détruit par l'élévation de température. Nous nous proposons maintenant d'étudier l'influence de la température sur la stabilité d'une phase (partiellement) bicouche.

VIII.4 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA STABILITE D'UN SMECTIQUE (PARTIELLEMENT) BICOUCHE

Si l'on augmente la température du système ($T = 380 \text{ K}$), en tenant compte de l'interaction dipolaire, la distribution des centres de gravité le long de l'axe optique (relation |46|) est caractérisée par deux pics distants d'environ 13 \AA (figure VIII.7), légèrement moins aigus qu'à $T = 300 \text{ K}$

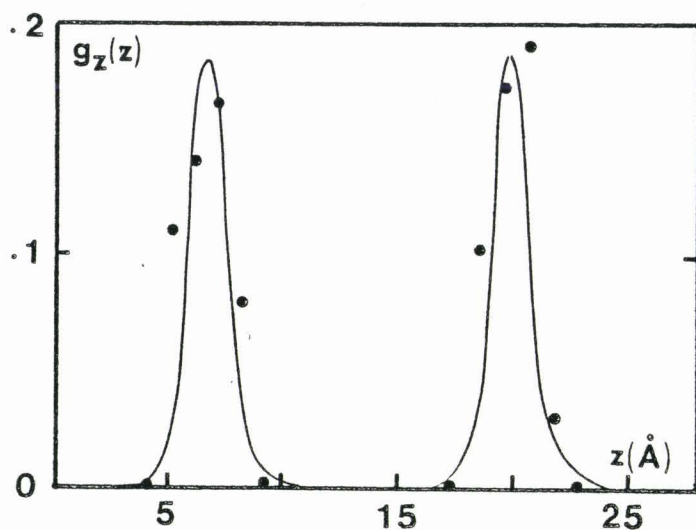


Figure VIII.7 : Distribution des centres de gravité des particules le long de l'axe optique (axe Oz). Smectique A_d . Simulation effectuée à $T = 380$ K, avec les données du tableau XII et avec l'interaction dipolaire.

(cf figure VIII.3), mais encore très prononcés; elle indique une persistance de l'ordre bicouche. Le paramètre d'ordre translationnel S_z vaut 0,91 ; il est légèrement plus faible qu'à la température $T = 300$ K . L'ordre orientationnel est caractérisé par des valeurs de $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ respectivement égales à 0,94 et 0,81 ; il n'est pratiquement pas perturbé par l'élévation de la température ; rappelons que nous avons observé, en diffusion Raman, que l'ordre orientationnel du CB_8 est quasiment indépendant de la température (figure II.11). Par contre, la structure quasi-cristalline dans la couche tend à disparaître, ainsi que le montre la distribution des centres de gravité dans la couche définie par la relation [48] et donnée figure VIII.8. Cette

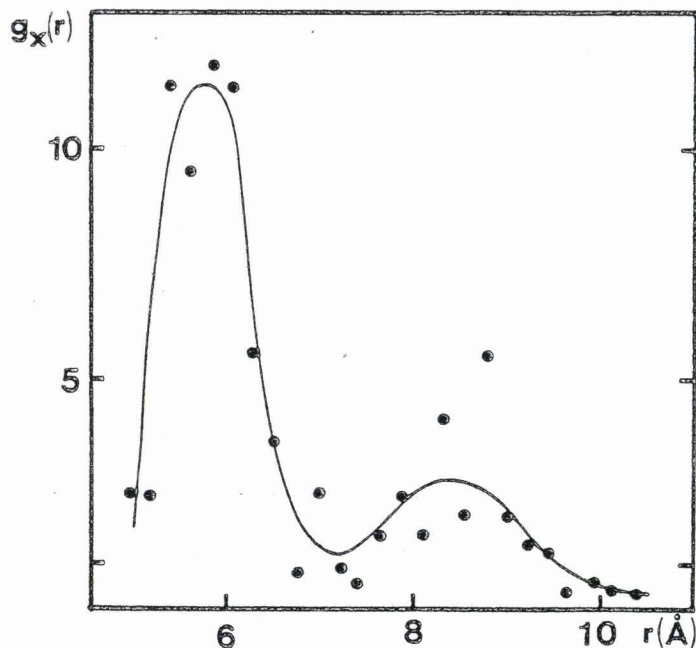


Figure VIII,8 : Ordre local : Distribution des centres de gravité des particules dans une couche (plan perpendiculaire à l'axe optique). Smectique A_d . Simulation effectuée à $T = 380$ K, avec les données du tableau XII et avec l'interaction dipolaire.

distribution a un comportement tout à fait comparable à celui rencontré dans un liquide. Quant à la diffusion translationnelle des particules, elle est plus importante dans une direction perpendiculaire à l'axe optique, que le long de cet axe, ainsi que le montrent les résultats reportés dans le tableau XIII.

A température encore plus élevée ($T = 480 \text{ K}$), on obtient un système dont les propriétés se rapprochent de celles d'un nématique. Bien que l'ordre orientationnel soit encore très prononcé (il est légèrement plus faible qu'à $T = 380 \text{ K}$: $\langle P_2 \rangle_{N,t} = 0,85$ et $\langle P_4 \rangle_{N,t} = 0,54$), l'ordre translationnel est presque complètement détruit (S_t défini par la relation |23| vaut 0,14 et S_z défini par la relation |47| vaut $-0,17$) et la structure en couche n'existe plus, ainsi que le montre la distribution des centres de gravité des particules le long de l'axe optique, présentée figure VIII.9.

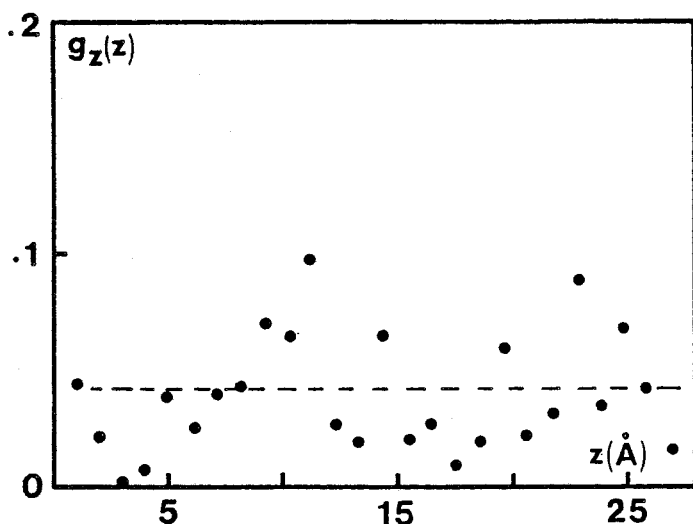


Figure VIII.9 : Distribution des centres de gravité des particules le long de l'axe optique (axe Oz). Phase nématique. Simulation effectuée à $T = 480 \text{ K}$, avec les données du tableau XII et avec l'interaction dipolaire.

La distribution $G(r)$ des centres de gravité autour d'une particule, définie par la relation |25| est donnée figure VIII.10 . Elle indique un comportement

analogue à celui de la figure VII.6, c'est à dire à celui d'un nématique (ou d'un liquide), avec un premier pic assez distribué autour de 5 Å correspondant à la première couche de molécules voisines. Le comportement "nématique" est confirmé par les résultats relatifs à la diffusion translationnelle des particules reportés tableau XIII. On constate en effet qu'elle est plus importante selon l'axe optique que dans une direction perpendiculaire à cet axe .

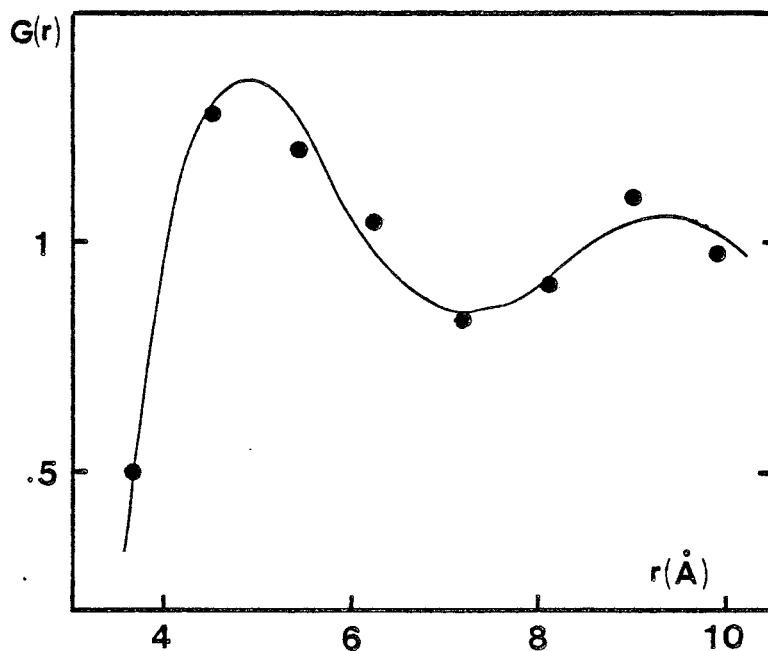


Figure VIII.10 : Distribution des centres de gravité des particules autour d'une particule (relation |25|)
Phase nématique. Simulation effectuée à $T = 480$ K, avec les données du tableau XII et avec l'interaction dipolaire.

Simulation	Dipôle -dipôle	T (K)	$D_{//}$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	D_{\perp} ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$D_{//}/D_{\perp}$	$g_z(r)$	Phase obtenue
1	oui	300	$0,07 \cdot 10^{-5}$	$0,21 \cdot 10^{-5}$	0,35	ordonné	S_{Ad} très ordonné
3	oui	380	$0,9 \cdot 10^{-5}$	$1,45 \cdot 10^{-5}$	0,62	ordonné	S_{Ad}
4	oui	480	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$0,53 \cdot 10^{-5}$	3,40	désordon- né	N
2	non	280	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$0,04 \cdot 10^{-5}$	197	désordon- né	N

Tableau XIII; Récapitulatif des coefficients de diffusion, calculés à partir du temps de relaxation des composantes de la vitesse parallèle ou perpendiculaire à l'axe optique, pour les quatre simulations effectuées avec les données du tableau XII et numérotées selon l'ordre de présentation dans le mémoire. Sont également rappelés le comportement de la distribution $g_z(r)$ des centres de gravité des particules le long de l'axe optique, et la nature de la phase attribuée au système.

Remarquons que les valeurs de $D_{//}$ et D_{\perp} calculées à $T = 300$ K sont tout à fait comparables à celles récemment mesurées dans la phase smectique A du CB_8 ($T = 296$ K) par Martin et al (149). Ces auteurs obtiennent en effet :

$$D_{//} = 0,104 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \text{ et } D_{\perp} = 0,134 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

VIII.5 CONCLUSION

Les simulations effectuées montrent l'importance du dipôle décentré pour la stabilisation d'une phase smectique partiellement bicouche: pour une intensité donnée du dipôle, et pour une agitation thermique pas trop importante, une phase smectique bicouche est stable; si l'agitation thermique augmente, la structure en couche disparaît; le même phénomène est observé si on supprime le dipôle, même sans augmenter l'agitation thermique. Bien que les molécules du système simulé soient plus courtes que celles du cyanobenzoyloxybenzoate d'heptyle phényle : DB₇ (C, 371°K, S_{A₂}, 444° K, N, 505° K, I) (130), que le dipôle décentré soit plus faible que celui d'un groupement cyano, il apparaît que les températures du S_{Ad} et du nématique simulés sont compatibles avec les domaines d'existence des phases S_{A₂} (bicouche) et nématique du DB₇. Des résultats plus proches de la réalité physique pourraient sans doute être obtenus en introduisant les paramètres moléculaires du DB₇ (masse, moment d'inertie, géométrie, densité...), avec un dipôle plus intense et des forces de répulsion moins molles.

CONCLUSION DE L'ETUDE SUR ORDINATEUR

Nous avons mis au point une méthode de simulation de la dynamique moléculaire numérique, permettant de calculer, à partir d'un potentiel à deux corps, un certain nombre de grandeurs statiques (pression, température, énergie interne, paramètres d'ordre orientationnels et translationnels...) et dynamiques (fonctions de corrélation, coefficients de diffusion...) caractéristiques d'un système uniaxe.

Nous avons tout d'abord testé la méthode en simulant une substance dont les propriétés rappellent celles d'un nématique étudié expérimentalement. Puis nous avons introduit un dipôle décentré, et nous avons obtenu une substance présentant une phase S_{Ad} . Mais les systèmes sont constitués d'un petit nombre de particules et sont simulés pendant un temps très court. Ils apparaissent cependant comme des "germes" à partir desquels un cristal liquide peut "croître". Avec cette optique, nos résultats montrent que le modèle, dans le cadre de ses limites, peut être considéré comme un outil permettant de tester un large éventail de types d'interactions et dont le champ d'application dépasse certainement le domaine des substances uniaxes. Par exemple, il est probable qu'en donnant, aux particules, une forme ellipsoïdale prolongue plutôt qu'oblongue, on obtiendrait une mésophase discotique (136 - 147). On pourrait aussi tester la stabilité d'une mésophase constituée de particules ayant la forme d'une poire, et ainsi de suite... Mais les difficultés techniques (nombre de particules, temps calcul) nous empêchent, pour l'instant, d'étudier de nouvelles phases caractérisées par des modifications d'ordre à longue distance (128) (S_A^{\sim}),

compétition de modulation de couches...), pour lesquelles les méthodes analytiques du type Landau- de Gennes développées par le groupe de Bordeaux sont bien adaptées (131 - 134). En outre, elles ne permettent pas, pour l'instant, de tenir compte de la structure moléculaire réelle, avec toute sa complexité, et ses mouvements internes.

Cependant, on peut penser qu'avec l'apparition de calculateurs plus puissants, ou plus spécialisés, il sera possible de reculer, progressivement, les limites de la méthode de simulation, et d'en étendre largement le domaine d'application.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif essentiel de ce travail était d'étudier dans quelles mesures les techniques habituellement développées au laboratoire, pour l'étude de la phase liquide, permettent d'apporter quelques informations pour la compréhension des phases mésomorphes. Plus précisément, il s'agissait :

- tout d'abord d'étudier les possibilités de sonder, par spectrométrie Raman, grâce à une collaboration avec Monique Constant du Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman de Lille, l'ordre orientationnel de quelques nématiques et smectiques A,

- ensuite de tenter d'appréhender la dynamique moléculaire orientationnelle aux temps courts à l'aide de la spectroscopie infrarouge lointain,

- enfin de développer et mettre au point une méthode de simulation numérique de la dynamique moléculaire, en espérant faire le lien entre la dynamique moléculaire aux temps courts et l'ordre orientationnel.

Au terme de ce travail, on peut dresser un premier bilan.

La diffusion Raman nous a permis de mesurer les paramètres d'ordre $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ en fonction de la température pour plusieurs substances en phases nématique et smectique A.

Les résultats, interprétés en terme de champ moyen, semblent indiquer que les composés alkylcyanobiphényles (CB_7 , CB_8) sont régis par des phénomènes d'encombrement stérique alors que le dérivé cyclohexane étudié (PCH_7) est plutôt conforme au potentiel "mou" de Maier Saupe.

Grâce à la microsonde Raman, nous avons pu préciser les limites de la technique Raman pour l'étude de l'ordre orientationnel. Il est apparu que cette nouvelle technique permet, par la mesure de l'ordre en surface, de s'affranchir des phénomènes de dépolarisation parasite, et de donner des informations sur les fluctuations spontanées de l'ordre orientationnel aussi bien au voisinage d'une interface qu'au sein même de l'échantillon.

Les résultats ont été un peu plus décevants en ce qui concerne la spectroscopie infrarouge lointain. Alors qu'on s'attendait à analyser des modes dipolaires librationnels liés à un mouvement d'oscillation angulaire rapide des molécules, nous avons mis en évidence la part très importante des modes intramoléculaires dans les propriétés spectrales en infrarouge lointain (vibration γ ($C \equiv N$)...). Cependant ces résultats prouvent, peut-être, l'importance des phénomènes de non rigidité moléculaire dans l'organisation des phases mésomorphes.

L'interprétation de nos résultats expérimentaux à l'aide d'un modèle de simulation numérique s'en trouvait dès lors limitée à celle des paramètres d'ordre $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$, puisque, l'une des hypothèses fondamentales de la simulation, est que les particules sont rigides. Bien que, au premier abord, cette constatation puisse laisser un certain sentiment d'insatisfaction, il n'en demeurerait pas moins que cette simulation conservait un caractère d'outil pour l'étude des phases mésomorphes. Nous avons donc tenté de simuler une substance proche du CB_7 que nous avons étudiée expérimentalement. Les difficultés techniques, liées au manque de rapidité d'exécution des ordinateurs, limitent le nombre de particules et le temps de calcul. Par conséquent, le modèle est plutôt adapté à l'étude

des phénomènes à courte distance. Néanmoins, les résultats sont assez comparables à ceux obtenus par l'expérience vraie, aussi bien d'un point de vue statique (entropie de transition, ordre orientationnel,...) que dynamique (fonctions de corrélation orientationnelles, coefficients de diffusion,...). Cette confrontation a été une sorte de test de la validité de cette technique numérique. Au delà, nous avons voulu montrer la souplesse de cet outil et nous avons modifié l'interaction binaire. A titre d'exemple, nous avons étudié l'influence d'un dipôle décentré le long de l'axe moléculaire et nous avons obtenu un système dont les propriétés s'apparentent à un smectique bicouche.

Quels peuvent être les prolongements de ce travail? D'abord, d'un point de vue expérimental, il est probable qu'on n'ait pas suffisamment exploité les informations apportées par les deux méthodes spectroscopiques. En diffusion Raman, il est possible qu'une analyse plus fine du profil des raies ($C \approx N$ par exemple) en terme de fonction de corrélation vibrationnelle, permettrait, à l'aide de procédures analogues à celles de Bulkin (148) et Monique Constant (77), d'atteindre la dynamique moléculaire aux temps courts. La même remarque peut s'appliquer aux profils spectraux en infrarouge lointain. Mais le principal apport des techniques infrarouge lointain et diffusion Raman devrait provenir de l'étude de nouvelles substances : smectiques bicouches (dont les modes de réseau, s'ils existent, pourraient être perceptibles en infrarouge lointain), discotiques, smectiques C et nématiques rentrants dont on pourrait caractériser l'ordre orientationnel... Etant donné la grande variété de substances mésomorphes récemment synthétisées, les possibilités, au moins sur le plan des caractérisations, sont multiples, ce qui pourrait déboucher sur de nouvelles orientations de recherche.

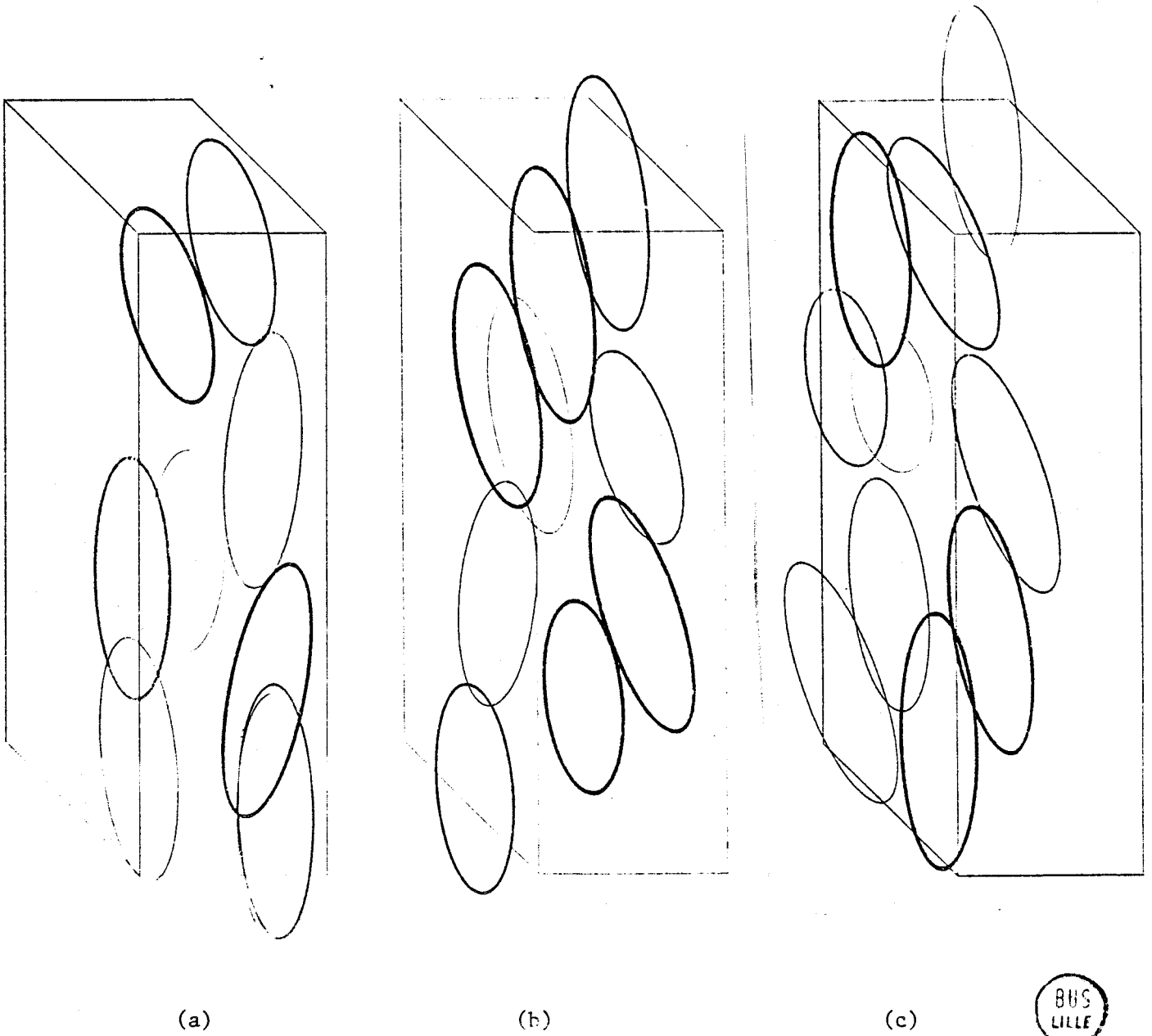
La simulation numérique, quant à elle, ne prend, selon nous, tout son intérêt qu'après avoir effectué les travaux que nous venons de présenter et qui ont surtout eu pour rôle de tester cet outil. Il convient maintenant de l'utiliser à bon escient. Par exemple, dans le cadre de ses limites techniques actuelles, un aspect intéressant pour la compréhension des mésophases a été laissé de côté. Il s'agit de l'étude de l'importance respective des effets stériques et des forces attractives de London-Van der Waals. Un autre exemple, déjà cité, concerne la possibilité de tester un grand nombre de types d'interaction (dipôles, forme discoïde, forme poire...). On peut penser aussi étudier l'influence d'un champ orientateur dont on modifie l'orientation au cours du temps. Mais les phénomènes à mettre en évidence risquent d'être très lents. Aussi les limites techniques actuelles peuvent rendre la simulation insensible à ces phénomènes; inévitablement celles-ci constituent un obstacle qu'il faut absolument franchir pour augmenter les possibilités de cet outil. Déjà, avec les dernières générations d'ordinateur, les possibilités actuelles du modèle peuvent être considérablement améliorées. Cependant on peut penser que la véritable révolution viendra de l'utilisation de microprocesseurs spécialement adaptés au problème à résoudre. En effet, étant donné le caractère répétitif des calculs effectués et leur relative simplicité, il n'est pas exclu que l'on puisse utiliser un ensemble de microprocesseurs fonctionnant en parallèle et calculant chacun le mouvement d'un nombre limité de particules, en utilisant directement le langage machine pour augmenter la rapidité d'exécution. Le microprocesseur n'aurait pas besoin d'être très sophistiqué, puisque les calculs à effectuer sont toujours très semblables, et donc ne devrait pas coûter très cher; les limitations en nombre de particules et en temps calcul pourraient donc être fortement reculées.

On pourrait alors imaginer, pourquoi pas, combler le fossé entre la structure moléculaire et les phénomènes macroscopiques. Pour l'instant, nous y sommes encore loin ! Mais peut-être, un jour, le rêve deviendra-t-il réalité ?!

ANNEXES

ANNEXE A

REPRESENTATION DES PARTICULES DANS LEUR BOITE DIRECTEMENT EFFECTUEE
PAR LE CALCULATEUR



Les ellipses sont les projections sur la face avant de la boîte des ellipsoïdes d'axes $\sigma_{//}$ et σ_{\perp} correspondant à chaque particule. Par souci de clarté, la boîte est divisée en trois parties dans le sens de la profondeur.

En (a) sont représentées les particules situées dans la partie la plus proche de la face avant de la boîte, en (b) celles situées dans la partie intermédiaire, en (c) celles situées dans la partie la plus proche du fond de la boîte.

L'exemple présenté ici correspond aux données :

$$N/V = 2,16 \cdot 10^{27} \text{ particules/m}^3, \quad m = 4,61 \cdot 10^{-25} \text{ Kg}, \quad I = 17,5 \cdot 10^{-44} \text{ Kg.m}^2,$$

$$\sigma_{//} = 17,9 \text{ \AA}, \quad \sigma_{\perp} = 5,3 \text{ \AA}. \quad \text{L'agitation thermique est telle que :}$$

$$kT / \varepsilon_0 = 1,33 \quad \text{et} \quad \langle P_2 \rangle = 0,92$$

ANNEXE B

REMARQUES SUR LE CALCUL DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION TRANSLATIONNELLE

Deux méthodes sont utilisées pour calculer le coefficient de diffusion $D_{//}$ (ou D_{\perp}). La première consiste à étudier l'évolution temporelle de la variance des déplacements des particules. Le comportement aux temps longs conduit à $D_{//}$, à l'aide de la relation :

$$|33| \quad 2 D_{//} t = \langle (z(t) - z(0))^2 \rangle_{t \rightarrow \infty}$$

(pour le déplacement selon le directeur, et une relation analogue pour le déplacement dans une direction perpendiculaire au directeur). La deuxième consiste à calculer le temps de corrélation $\tau_{v_{//}} ($ ou $\tau_{v_{\perp}}$) de la vitesse, défini par :

$$|37| \quad \tau_{v_{//, \perp}} = \int_0^{\infty} \Phi_{v_{//, \perp}}(t) dt$$

où $\Phi_{v_{//, \perp}}(t)$ est la fonction d'autocorrélation de la vitesse selon le directeur, ou perpendiculaire au directeur. Le coefficient de diffusion est alors obtenu à l'aide de l'expression :

$$|35| \quad D_{//, \perp} = \frac{kT \tau_{v_{//, \perp}}}{m}$$

En toute rigueur, les coefficients de diffusion obtenus par ces deux méthodes sont identiques. Mais les simulations sont toujours effectuées pendant une durée τ_0 limitée, et l'équivalence numérique des deux définitions n'est pas garantie si la condition $\tau_0 \gg \tau_{v_{\parallel, \perp}}$ n'est pas vérifiée (119). La détermination de la valeur minimale de τ_0 est évidente dans le cas de la relation |37|; en effet, il suffit de l'assimiler au temps nécessaire pour que la fonction de corrélation $\Phi_{v_{\parallel, \perp}}(t)$ devienne négligeable. Par contre, rien n'indique qu'au bout de τ_0 on ait atteint le comportement asymptotique linéaire de la variance (relation |33|) ; des études récentes de dynamique électronique (119) montrent que la limite optimale τ_0 ne peut être obtenue qu'en calculant le spectre de diffusion associé à $\Phi_{v_{\parallel, \perp}}(t)$, défini par la Transformée de Fourier de $\Phi_{v_{\parallel, \perp}}(t)$.

Il est donc beaucoup plus commode de calculer les coefficients de diffusion à l'aide des temps de corrélation, puisque cette méthode permet d'apprécier facilement le degré de confiance accordé aux valeurs obtenues. C'est ce que confirment les résultats du tableau X. On constate en effet que les coefficients de diffusion calculés à partir de la loi en $2 D_{\parallel, \perp} t$ et du temps de corrélation $\tau_{v_{\parallel, \perp}}$ sont très voisins, sauf en ce qui concerne D_{\parallel} en phase nématique qui est très largement surestimé en utilisant la loi en $2 D_{\parallel} t$. Ce désaccord n'est pas surprenant, puisque le système est simulé pendant un temps trop court ($\sim 2\tau_{v_{\parallel}}$) pour permettre l'observation du comportement asymptotique en $2 D_{\parallel} t$ de la variance des déplacements.

ANNEXE C

ETUDE DE L'ETAT DU SYSTEME EN TENANT COMPTE DE SA PRESSION

La comparaison des résultats obtenus par simulation avec l'expérience, notamment en ce qui concerne les paramètres d'ordre $\langle P_2 \rangle_{N,t}$ et $\langle P_4 \rangle_{N,t}$, s'avère d'autant plus délicate que nos expériences sont effectuées à pression constante (1 atmosphère), alors que, dans la plupart des états simulés, la pression peut être différente de la pression atmosphérique. Une définition plus complète de l'état du système, suppose donc que l'on tienne compte, non seulement de sa température T et de ses paramètres d'ordre (S_t , $\langle P_2 \rangle$, $\langle P_4 \rangle$), mais également de sa pression P. Il paraît donc intéressant de tenter une autre comparaison avec l'expérience, faisant intervenir le diagramme de phase classique P(T) .

Considérons le système défini par le potentiel binaire

$$V(\vec{u}_i, \vec{u}_j, \vec{r}_{ij}) = 4 \epsilon(\vec{u}_i, \vec{u}_j, \vec{r}_{ij}) \left\{ \left(\frac{\sigma(\vec{u}_i, \vec{u}_j, \vec{r}_{ij})}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma(\vec{u}_i, \vec{u}_j, \vec{r}_{ij})}{r_{ij}} \right)^6 \right\}$$

(relation |43| dans le mémoire), avec les données :

$$m = 4,61 \cdot 10^{-25} \text{ Kg} ; I = 17,5 \cdot 10^{-44} \text{ Kg.m}^2 ; \frac{N}{V} = 2,16 \cdot 10^{27} \text{ particules/m}^3 ;$$

$\sigma_{//} = 17,9 \text{ \AA}$; $\sigma_{\perp} = 4,5 \text{ \AA}$; $\epsilon_0/k = 53,4\text{K}$, (tableau VII) que nous avons utilisées au cours de ce travail* . Nous avons tracé (figure B 1-a) les variations de la pression de ce système en fonction de sa température. On constate que la pression est beaucoup plus importante que la pression atmosphérique. En outre, elle ne varie quasiment pas avec la température, ce qui rappelle le comportement d'un système athermal. Ce résultat est une conséquence de la faible intensité des forces attractives ($\epsilon_0/k = 53,4 \text{ K}$) dont il faut compenser la quasi absence par une forte compression du système.

On peut se demander si, dans la limite de l'interaction binaire utilisée, un choix plus judicieux des données ($\sigma_{//}$, σ_{\perp} et ϵ_0) , ne conduirait pas à un système plus proche de la réalité physique.

Augmentons l'intensité des forces attractives en utilisant une valeur de ϵ_0 plus élevée ($\epsilon_0/k = 270 \text{ K}$). L'accord entre le diagramme P(T) calculé et les données expérimentales, est, dans ce cas, plus satisfaisant (cf figure B 1-b). Mais on constate que l'ordre orientationnel est beaucoup plus grand (cf figure B 2-b) que celui déterminé expérimentalement ; de plus la transition fluide anisotrope-isotrope n'existe plus.

Avec la même valeur de ϵ_0 ($\epsilon_0/k = 270 \text{ K}$) mais des particules plus courtes ($\sigma_{//} = 13,5 \text{ \AA}$ au lieu de $17,9 \text{ \AA}$), l'accord entre le diagramme

*Rappelons que ces données (en ce qui concerne $\sigma_{//}$, σ_{\perp} et ϵ_0) sont compatibles avec la "taille" de la molécule de CB_7 et conduisent à une transition fluide anisotrope-isotrope dont la température est très voisine de celle du CB_7 (cf le paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ donné figure B 2 a).

$P(T)$ calculé et mesuré est encore relativement satisfaisant (figure B 1-c), bien que les variations de la pression avec la température soient plus faibles que celles déterminées expérimentalement. Mais on observe surtout une forte diminution de la stabilité de la phase anisotrope, au point même que si le système peut paraître stable pendant 50 ps , il ne le sera probablement plus après une durée beaucoup plus longue, ainsi que le montrent les valeurs du paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ données figure B 2-c ..

Nous avons également étudié l'influence du diamètre des particules en augmentant σ_{\perp} ($\sigma_{\perp} = 5 \text{ \AA}$ au lieu de $4,5 \text{ \AA}$), sans changer les autres données du calcul. On obtient un système presque athermal (figure B 1-d) dû à la prédominance des forces stériques, et caractérisé par un ordre orientationnel très grand (figure B 2-d).

Cette étude semble donc montrer que l'interaction binaire |43| ne permette pas de décrire à la fois la transition ordre-désordre orientationnel et l'évolution des pressions avec la température. Un grand nombre de phénomènes physiques peuvent être évoqués (nombre de particules, conditions aux limites, mouvements internes ...), et dans l'état actuel des possibilités des calculateurs, ce fait constitue un défaut fondamental qui limite malheureusement beaucoup la portée de notre travail.

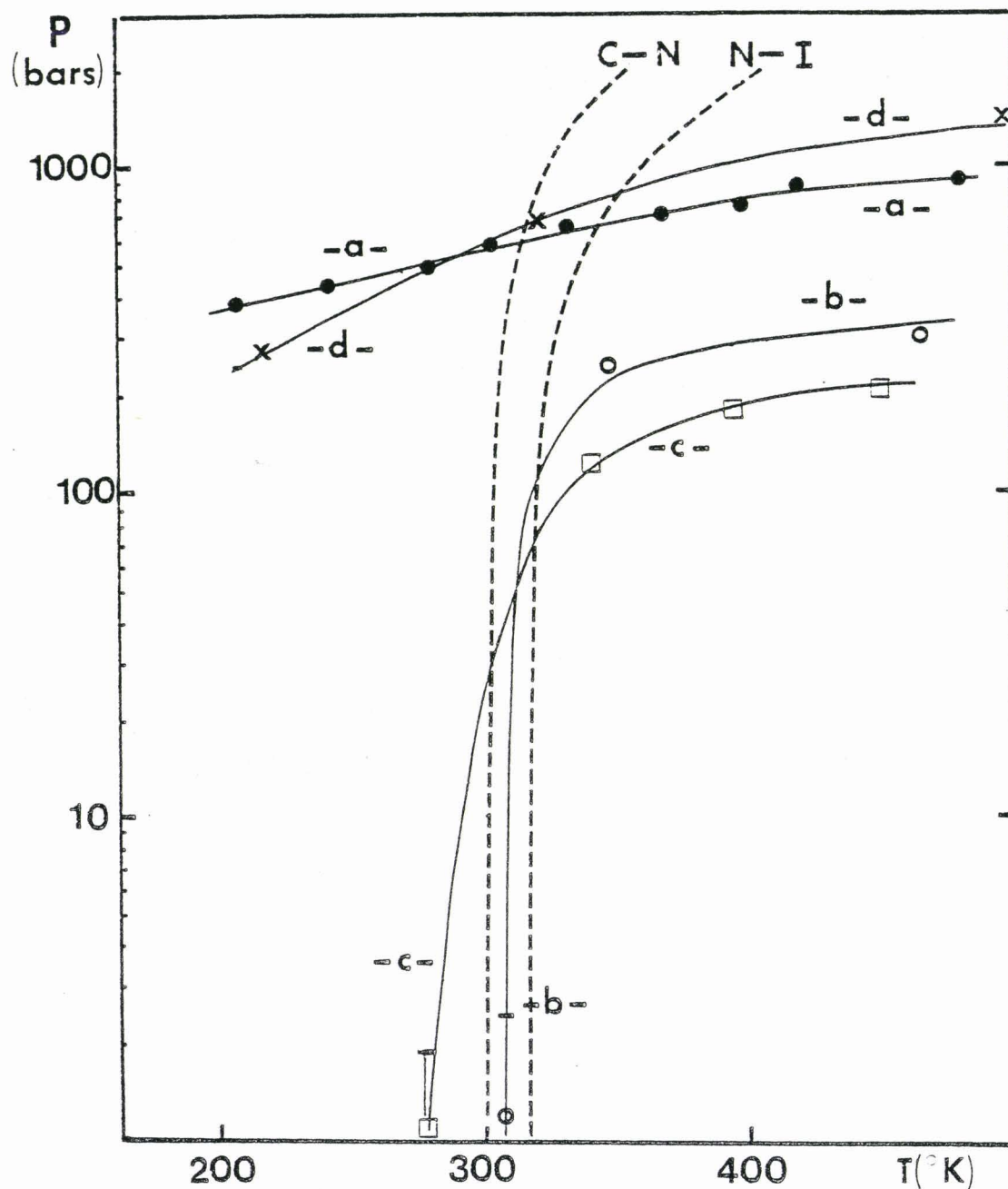


Figure B 1: Variations de la pression avec la température, calculées avec les données suivantes : (la pression est déduite du théorème du Viriel, relation [19])

- | | |
|---|--|
| <p>a $\left(\begin{array}{l} \sigma_{\parallel} = 17,9 \text{ \AA} \\ \sigma_{\perp} = 4,5 \text{ \AA} \end{array} \right. \quad \epsilon_0/k = 53,4^{\circ}\text{K}$</p> | <p>b $\left(\begin{array}{l} \sigma_{\parallel} = 17,9 \text{ \AA} \\ \sigma_{\perp} = 4,5 \text{ \AA} \end{array} \right. \quad \epsilon_0/k = 270^{\circ}\text{K}$</p> |
| <p>c $\left(\begin{array}{l} \sigma_{\parallel} = 13,5 \text{ \AA} \\ \sigma_{\perp} = 4,5 \text{ \AA} \end{array} \right. \quad \epsilon_0/k = 270^{\circ}\text{K}$</p> | <p>d $\left(\begin{array}{l} \sigma_{\parallel} = 17,9 \text{ \AA} \\ \sigma_{\perp} = 5 \text{ \AA} \end{array} \right. \quad \epsilon_0/k = 270^{\circ}\text{K}$</p> |

--- courbe expérimentale de coexistence solide-nématique et liquide-nématique d'après (118)

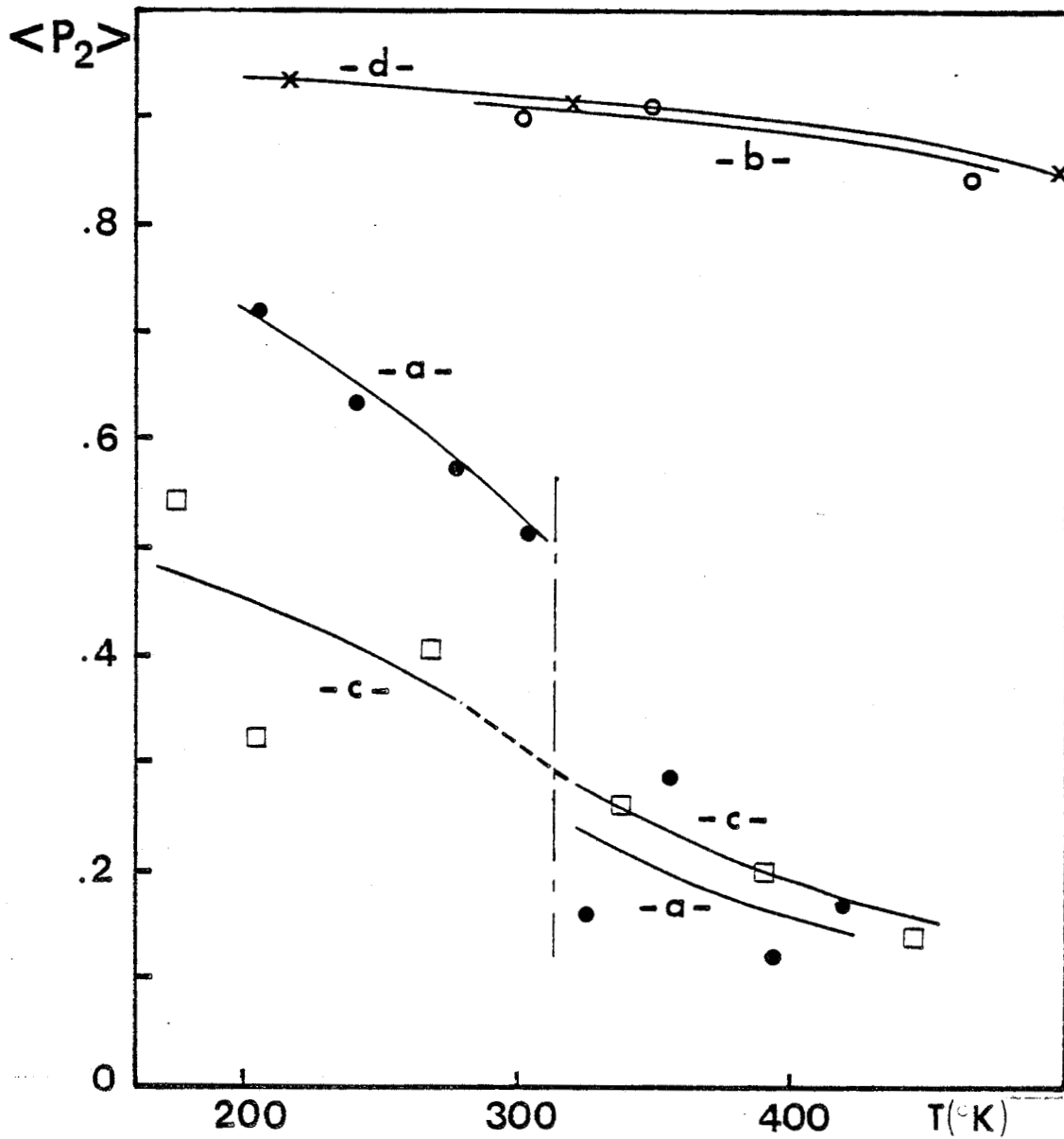


Figure B 2

Variations du paramètre d'ordre avec la température calculées avec les mêmes données que figure B 1 . Par convention, nous appelons isotrope un système tel que $\langle P_2 \rangle \lesssim 0,25$ (l'ordre à courte distance n'est jamais complètement détruit)



ANNEXE D

ESSAI D'ETUDE DE L'INFLUENCE DU NOMBRE N DE PARTICULES

Nous avons tenté d'étudier l'influence du nombre N de particules sur l'état du système simulé avec le potentiel binaire défini par la relation (notée |43| dans le mémoire) :

$$V(\vec{u}_i, \vec{u}_j, \vec{r}_{ij}) = 4\epsilon(\vec{u}_i, \vec{u}_j) \left\{ \left(\frac{\sigma(\vec{u}_i, \vec{u}_j, \vec{r}_{ij})}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma(\vec{u}_i, \vec{u}_j, \vec{r}_{ij})}{r_{ij}} \right)^6 \right\}$$

et avec les données : $m = 4,61 \cdot 10^{-25}$ Kg,

$I = 17,5 \cdot 10^{-44}$ Kg.m² , $\sigma_{//} = 17,9$ Å , $\sigma_{\perp} = 4,5$ Å ,

$\epsilon_0/k = 53,4$ K, $\frac{N}{V} = 2,16 \cdot 10^{27}$ particules/m³. (tableau VII)

Dans ce but, nous avons effectué quelques simulations avec $N = 8$. On peut constater (figure C 1) que l'énergie interne et les paramètres d'ordre des états obtenus avec $N = 8$ sont tout à fait semblables à ceux calculés avec $N = 27$. L'effet du nombre N de particules semble donc faible.

Néanmoins, pour que l'étude soit parfaitement significative, il faudrait, à notre avis, pouvoir augmenter fortement N, afin qu'il soit de l'ordre du millier, ce qui est malheureusement à l'heure actuelle impossible, compte tenu des moyens informatique mis à notre disposition.

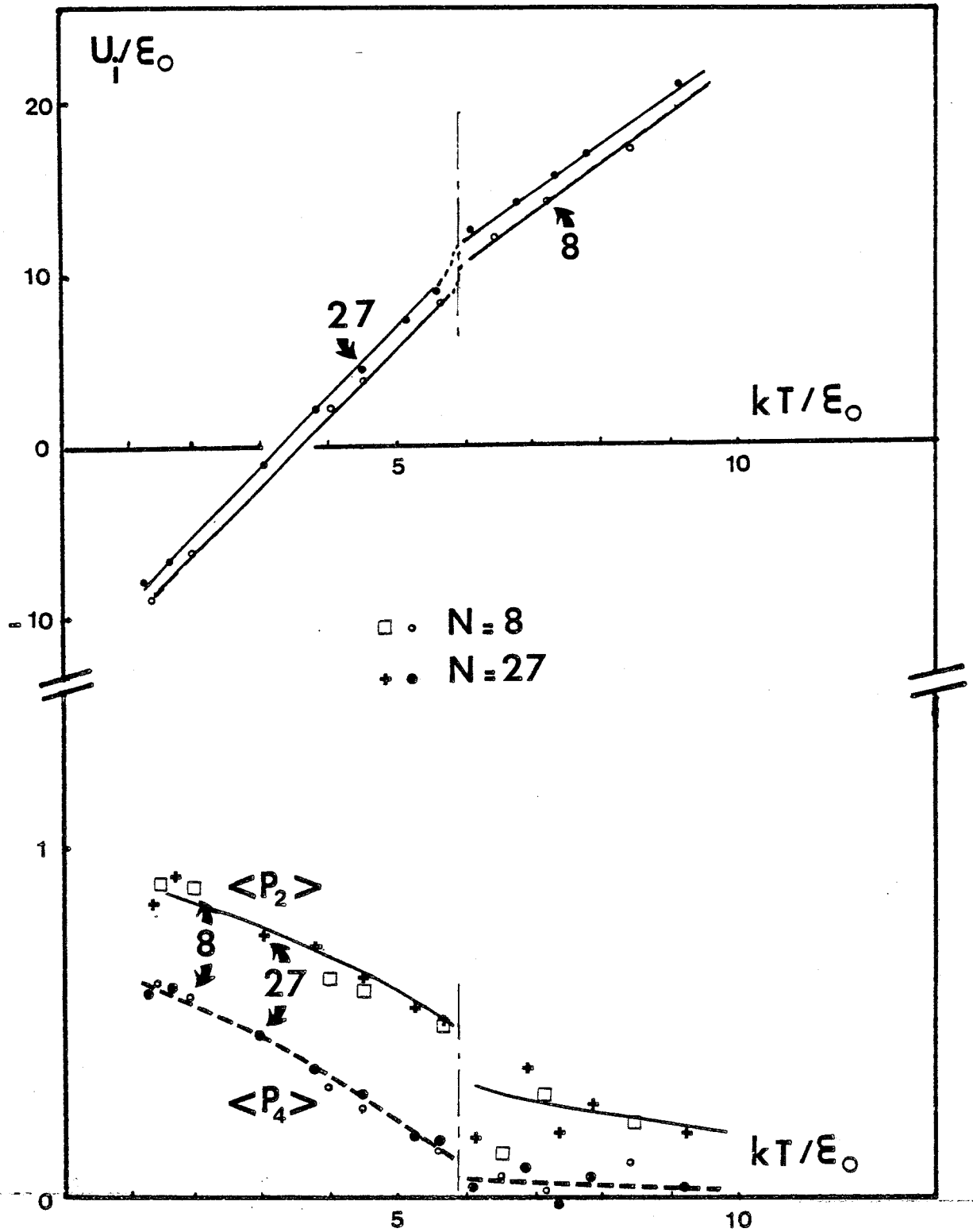


Figure C 1 : Comparaison des résultats obtenus avec $N = 8$ et $N = 27$ particules.

BUS
LILLE

U_i représente l'énergie interne du système, T sa température, $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ les paramètres d'ordre, k la constante de Boltzmann, et ϵ_0 un paramètre ayant la dimension d'une énergie, proportionnel au potentiel binaire [43]

BIBLIOGRAPHIE GENERALE

- 1 Voir par exemple P.G. de GENNES ,
The Physics of Liquid Crystals, Clarendon Press-Oxford (1974) :
voir aussi W.H. DE JEU
Physical Properties of Liquid Crystalline Materials, Gordon and Breach-
New York (1980)

- 2 D.A.DUNMUR, M.R.MANTERFIELD, W.H.MILLER et J.K.DUNLEAVY,
Mol.Cryst.Liq.Cryst., 45 , 127 (1978)

- 3 P.P.KARAT et N.V.MADHUSUDANA,
Mol.Cryst.Liq.Cryst., 55, 119 (1979)

- 4 H.GASPAROUX, J.R.LALANNE et B.MARTIN,
Mol.Cryst.Liq.Cryst., 51, 221 (1979)

- 5 M.LAURENT et R.JOURNEAUX ,
Mol.Cryst.Liq.Cryst., 36, 171 (1976)

- 6 H.GASPAROUX, B.REGAYA et J.PROST,
C.R.Acad. Sci. Paris, B272, 1168 (1971)
G.SIGAUD, F.HARDOUIN, M.F.ACHARD et A.M.LEVELUT,
J. de Physique, 42, 107 (1981)



- 7 W.H. DE JEU et W.A.P.CLAASEN,
J.Chem. Phys., 68, 102 (1978)
A.BUKA et W.H. DE JEU,
J. de Physique, 43, 361 (1982)
F.LEENHOUTS,
Thèse, Université de Groningen (1979)
- 8 I.H.IBRAHIM et W.HAASE,
J. de Physique, Coll. C3, 40, 164(1979)
- 9 P.L.SHERRELL et D.A.CRELLIN,
J de Physique, Coll. C3, 40, 211 (1979)
- 10 J.R.FERNANDES et S.VENUGOPALAN,
J Chem. Phys., 70, 519 (1979)
- 11 DELOCHE et CHARVOLIN,
J. de Physique, 37, 1497 (1976)
P.J.COLLING, D.J.PHOTINOS, P.J.BOS, P.UKLEJA et J.W.DOANE,
Phys.Rev.Let., 42, 996 (1979)
R.BLINC, M.LUZER, J.SCLIGER, M.VILFAN et V.RUTAR,
Proceedings of the meeting "Liquid Crystals of One and Two Dimensional
Order and their Application" à Garmisch-Partenkirchen- Springer Verlag
Berlin p 34 (1980)
- 12 S.JEN, N.A.CLARK, P.S.PERSHAN et E.B.PRIESTLEY,
Phys.Rev.Letters, 31, 1552 (1973)

- 13 J.P.HEGER,
J. de Physique Lettres 36, 209 (1975)

- 14 E.M.AVERYANOV , A.WAITKIAVICHUS, A.Ya.KORETS, R.SIRUTKAITIS, A.V.SOROKIN
et V.F.SHABANOV,
Zh.Eksp.Teor.Fiz., 76, 1791 (1979)

- 15 G.R.LUCKHURST et R.POUPKO,
Chem.Phys. Letters, 29, 191 (1974)

- 16 I.PENCHEV et I.DOZOV,
Phys.Lett. A 60, 34 (1977)

- 17 L.L.CHAPOY et D.B.DUPRE,
J.Chem.Phys., 70, 2550 (1979)

- 18 Y.LEROY, E.CONSTANT, C.ABBAR et P.DESPLANQUES,
Adv.Mol.Relaxation Processes, 1, 273 (1967)

- 19 Y.LEROY,
Thèse d'Etat, Lille (1967)

- 20 Voir par exemple D.DEMUS, H.DEMUS et H.ZASCHKE,
Flüssige Kristalle in Tabellen-Leipzig (1974) VEB für grundstoff Industrie

- 21 G.W.GRAY, J.K.HARRISSON et J.A.NASH,
Electronics Lett, 9, 130 (1973)

- 22 G.W.GRAY et A.MOSLEY,
Mol.Cryst.Liq.Cryst., 35, 71 (1976)
- 23 E.B.PRIESTLEY et P.S.PERSHAN,
Mol.Cryst.Liq.Cryst., 23, 369 (1973)
- 24 W.MAIER et A.SAUPE,
Z.Naturforsch, 13a, 564 (1958); 14a, 882(1959); 15a, 287(1960)
- 25 K.MIYANO,
Phys.Lett., A63, 37 (1977)
- 26 K.MIYANO,
J.Chem.Phys., 69, 4807 (1978)
- 27 Y.NAKAJIMA, H.YOSHIDA, S.KOBINATA et S.MAEDA,
J.Phys.Soc.Japan, 49, 1140 (1980)
- 28 H.YOSHIDA, Y.NAKAJIMA, S.KOBINATA et S.MAEDA,
Communication présentée au VIII^e Congrès International Cristaux Liquides,
Kyoto, B 5 P (1980)
- 29 S.JEN, N.A.CLARK, P.S.PERSHAN et E.B.PRIESTLEY,
J.Chem.Phys., 66, 4635 (1977)
- 30 J.P.HEGER,
Thèse Lausanne (1976)

- 31 Voir par exemple G.HERZBERG,
Infrared and Raman Spectra (Van Nostrand, New York, 1966)
- 32 J.C.MERLIN,
Communication privée
- 33 P.P.KARAT et N.V.MADHUSUDANA,
Mol.Cryst. Liq.Cryst., 36, 51 (1976)
- 34 L.POHL, R.EIDENSCHINK, J.KRAUSE et G.WEBER,
Phys.Letters, 65A, (1978)
- 35 M.CONSTANT,
Thèse d'Etat Lille (1978)
- 36 R.G.HORY,
J. de Physique, 39, 167 (1978)
B.BATTACHARJEE, S.PAUL et R.PAUL,
Mol.Phys., 44, 1391 (1981)
- 37a A.BUKA et W.H. DE JEU,
J. de Physique, 43, 361 (1982)
A.BUKA,
Mesures d'anisotropie diamagnétique, communication privée.
- b N.S.PRASAD et S.VENUGOPALAN,
J.Chem.Phys, 75, 3033 (1981)

- 38 R.L.HUMPHRIES, P.G.JAMES et G.R.LUCKHURST,
Chem.Soc.Faraday Trans II, 68, 1031 (1972)
- 39 G.R.LUCKHURST, C.ZANONNI, P.L.NORDIO et U.SEGRE,
Mol.Phys., 30, 1345 (1975)
- 40 G.R.LUCKHURST et R.N.YEATES,
Mol.Cryst Liq. Cryst.Letters, 34, 57 (1976)
- 41 J.P.PARNEIX et A.CHAPOTON,
Advances in Liquid Crystal Research and Application
p 297 (Pergamon Press 1981)
- 42 W.H. DE JEU
Communication privée
- 43 M.DELHAYE et P.DHAMELINCOURT,
J.Raman Spectrosc. 3, 33 (1975)
P.DHAMELINCOURT,
Proceedings of the 14th Annual Conference of the Microbeam Analysis
Society, San Antonio, Texas (1979)
- 44 G.BRUHAT,
Optique, p 425 (Masson, Paris, 1954)
- 45 P.G. de GENNES,
The Physics of Liquid Crystals, p 101 (Clarendon Press, Oxford, 1974)
G.R.LUCKHURST,
Mol.Cryst.Liq.Cryst, 21, 125 (1973)

- 46 P.P.KARAT et N.V.MADHUSUDANA,
Mol.Cryst.Liq.Cryst., 40, 239 (1977)
- 47 G.J.EVANS et M.EVANS,
J.C.S.Faraday II, 73, 285 (1977)
- 48 J.DEPRET,
Thèse Docteur Ingénieur, Lille (1979)
- 49 A.A.ZOUNON,
Thèse 3^e cycle, Lille (1981)
- 50 D.T.HODGES,
Infr.Phys., 18, 375 (1978)
- 51 R.J.TEMKIN,
S.P.I.E. 105, 2 (1977)
- 52 J.M.LOURTIOZ, R.ADDE, D.BOUCHON et J.PONTNEAU,
Rev.Phys.Appl. 14, 234 (1979)
- 53 D.DANGOISSE, E.WILLEMOT, A.DELDALLE et J.BELLET,
Opt.Communications, 28, 111 (1979)
- 54 D.DECOSTER et J.DEPRET,
Rev.Sci.Instrum., 51, 1198 (1980)
- 55 M.VINDEVOGHEL, J.VINDEVOGHEL et Y.LEROY,
Infr.Phys., 15, 161 (1975)

- 56 D.DECOSTER et M.BOUAMRA,
Proceedings of the meeting "Liquid Crystals of One-and Two-Dimensional
Order and Their Applications" à Garmisch-Partenkirchen- Springer Verlag
Berlin p81 (1980)
- 57 P.DESPLANQUES,
Thèse d'Etat Lille (1974)
- 58 Y.LEROY, E.CONSTANT et P.DESPLANQUES,
J.Chem.Phys., 64, 1499 (1967)
- 59 A.GERSHEL, I.DARMON et C.BROT,
Mol. Phys., 23, 317 (1972)
- 60 P.DEBYE,
Polar Molecules, Dover-Publications- New-York (1929)
- 61 Y.LEROY, E.CONSTANT, C.ABBAR et P.DESPLANQUES,
Adv. in Mol.Relax.Proc., 1, 273 (1967)
- 62 E.CONSTANT, L.GALATRY, Y.LEROY et D.ROBERT,
J.Chem.Phys., 65, 1022 (1968)
- 63 D.LIPPENS, J.P.PARNEIX et A.CHAPOTON,
J. de Physique, 38, 1465 (1977)
- 64 R.G.GORDON,
J.Chem.Phys., 38, 1724 (1963)

- 65 D.A.DUNMUR et W.H.MILLER,
J. de Physique, Coll. C3, 40, 141 (1979)
- 66 G.VARSANYI ,
Vibrational Spectra of Benzene derivatives, Academic- New-York (1969)
- 67 Résultats communiqués par Mme B.PASQUIER dans le rapport "Spectromètre Cameca SI 36B"; voir aussi pour les propriétés du benzène :
G.HERZBERG, Infrared and Raman Spectra (Van Nostrand, New-York, 1966)
p 365
- 68 M.BOUAMRA,
Thèse de 3^e cycle, Lille (1982)
- 69 C.J.REID et M.W.EVANS,
Mol.Phys., 40, 1523 (1980)
- 70 M.CONSTANT, M.DELHAYE et R.FAUQUEMBERGUE,
C.R.Acad.Sci. Paris, B, 271, 1177 (1970)
- 71 M.CONSTANT et R.FAUQUEMBERGUE,
C.R.Acad Sci. Paris, B, 272, 1293 (1971)
- 72 M.CONSTANT,
Thèse de 3^e cycle, Lille (1972)
- 73 M.CONSTANT et R.FAUQUEMBERGUE,
Adv. in Raman Spectroscopy, 1, 413 (1972), Heyden and Son Ltd- London

- 74 M.CONSTANT et R.FAUQUEMBERGUE,
J.Chem.Phys., 58, 4031 (1973)
- 75 M.CONSTANT, R.FAUQUEMBERGUE et P.DESCHEERDER,
J.Chem.Phys., 64, 667 (1976)
- 76 R.FAUQUEMBERGUE,
Thèse d'Etat Lille (1977)
- 77 M.CONSTANT,
Thèse d'Etat Lille (1978)
- 78 M.CONSTANT et R.FAUQUEMBERGUE,
J.Chem.Phys., 72, 2459 (1980)
- 79 J.P.PARNEIX,
Thèse d'Etat Lille 1982
J.M.WACRENIER, C.DRUON et D.LIPPENS,
Mol.Phys., 43, 97 (1981)
- 80 J.P.PARNEIX, A.CHAPOTON et E.CONSTANT,
J. de Physique, 36, 1143 (1975)
J.P.PARNEIX et A.CHAPOTON,
Mol.Cryst.Liq.Cryst, 78, 115 (1981)
C.DRUON et J.M.WACRENIER,
Mol.Cryst.Liq.Cryst., 88, 99 (1982)
- 81 D.DECOSTER et J.DEPRET,
Mol.Cryst.Liq.Cryst.Letters, 26, 151 (1980)

- 82 A.SAUPE et W.MAIER,
Z.Naturforsch.16a, 816 (1961)
- 83 R.KUBO,
Lectures in Theoretical Physics (Interscience Pub., New-York, 1959) 1, p120
- 84 Hp.SCHAD, G.BAUR et G.MEIER,
J.Chem. Phys., 71, 3174 (1979)
- 85 M.CONSTANT et D.DECOSTER,
J.Chem.Phys., 76, 1708 (1982)
- 86 D.DECOSTER, M.CONSTANT et J.LAUREYNS,
Chem.Phys.Lett., 87, 305 (1982)
- 87 P.L.NORDIO et U.SEGRE,
Il Nuovo Cimento, 63 B, 322 (1981)
- 88 P.G. DE GENNES,
The Physics of Liquid Crystals, Clarendon Press-Oxford (1974)
S.CHANDRASEKHAR,
Liquid Crystals, Cambridge University, Cambridge, England (1975)
- 89 L.ONSAGER,
Ann.N.Y. Acad.Sci., 51, 627 (1949)
- 90 S.CHANDRASEKHAR et N.V.MADHUSUDANA,
Mol.Cryst.Liq.Cryst., 10, 151 (1970)
R.L.HUMPHRIES, P.G.JAMES et G.R.LUCKHURST,
J.C.S.Faraday II, 68, 1031 (1972)



P.SHENG et P.J.WOJTOWICZ,
Phys.Rev. A 14, 1883 (1976)
J.G.J. YPMA et G.VERTOGEN,
Phys.Lett., 60A, 212 (1977)

91 G.LASHER,
J.Chem.Phys., 53, 4141 (1970)
M.A.COTTER et D.E.MARTIRE,
J.Chem.Phys., 52, 1909 (1970)
M.A.COTTER,
Phys.Rev., A10, 625 (1974)

92 J.R.Mc COLL et C.S.SHIH,
Phys.Rev.Lett., 29,85 (1972)
D.A.DUNMUR et W.H.MILLER,
J.de Physique, Coll. C3, 40, 141 (1979)
P.H.KEYES et W.B.DANIELS,
J. de Physique, Coll C3, 40, 380 (1979)

93 J.D.PARSONS,
J. Chem.Phys., 67, 5585 (1977)

94 A.WULF,
J.Chem.Phys., 64, 104 (1976)
W.M.GELBART et B.A.BARON,
J.Chem.Phys., 66, 207 (1977)
M.A.COTTER,
J.Chem.Phys., 66, 1098 (1977)

- M.A.COTTER,
J.Chem.Phys., 67, 4268 (1977)
- B.A.BARON et W.M.GELBART,
J.Chem.Phys., 67, 5795 (1977)
- 95 Voir par exemple C.ZANONNI,
The Molecular Physics of Liquid Crystals, éditeurs G.R.LUCKURST et
G.W.GRAY, Academic Press (1979) et références incluses.
- 96 J.VIEILLARD-BARON,
J. de Physique, Coll C4, 30, 22 (1969) et J.Chem.Phys., 56, 4729 (1972)
- 97 J.VIEILLARD-BARON,
Mol.Phys., 28, 809 (1974)
- 98 (a) P.A.LEBWOHL et G.LASHER,
Phys.Rev., A6, 426 (1972)
H.MEIROWITCH,
Chem.Phys., 21, 251 (1976)
- (b) J.Y.DENHAM, G.R.LUCKHURST, C.ZANONNI et J.W.LEWIS,
Mol.Cryst.Liq.Cryst., 60, 185 (1980)
G.R.LUCKHURST et S.ROMANO,
Mol.Phys., 40, 129 (1980)
- 99 C.ZANONNI et M.GUERRA,
Mol.Phys., 44, 849 (1981)
- 100 B.J.ALDER et T.E.WAINWRIGHT,
J.Chem.Phys., 33, 1439 (1960)

- 101 A. RAHMAN,
Phys.Rev 136, A 405 (1964)
- 102 L. VERLET,
Phys.Rev. 159, 98 (1967) ; 165, 201 (1968); A2, 2514 (1970)
- 103 J. BAROJAS, D. LEVESQUE et B. QUENTREC,
Phys.Rev. A, 7, 1092 (1973)
B. QUENTREC,
Thèse d'Etat, Orsay (1974)
- 104 B. J. BERNE et P. PECHUKAS,
J.Chem.Phys., 56, 4213 (1972)
- 105 J. KUSHICK et B. J. BERNE,
J.Chem.Phys., 64, 1382 (1976)
- 106 A. L. TSYKALO et A. D. BAGMET,
Mol.Cryst.Liq.Cryst., 46, 111 (1978)
- 107 A. L. TSYKALO,
Sov.Phys.Tech.Phys., 25, 28 (1980); Sov.Phys.Dokl (USA), 26, 206 (1981)
- 108 J. A. POPLE,
Proc.Roy.Soc., A221, 498 (1954)
- 109 J. A. BARKER et D. HENDERSON,
Rev.Mod.Phys., 48, 587 (1976)
- 110 Voir par exemple C. KITTEL,
Eléments de Physique Statistique, Dunod-Paris (1961);

Voir aussi L.LANDAU et LIFSCHITZ,
Physique Statistique, Ed.Mir-Moscou (1967)

- 111 R.KUBO,
Lectures in Theoretical Physics, Interscience Pub-New-York (1959) ;
Fluctuation, Relaxation and Resonance in magnetic systems, Oliver and
Boyd-London (1961)
- 112 L.VERLET,
J. de Physique, Coll.C5a, 32, 237 (1971)
- 113 B.QUENTREC et C.BROT,
Phys.Rev., 12, 272 (1975)
- 114 R.RIBOTTA et G.DURAND,
J de Physique, Coll C3, 40, 334 (1979)
M.PETROV et G.DURAND,
J. de Physique Lettres, 42, 519 (1981)
G.DURAND,
dans les Houches Summer School Lectures (Gordon and Breach) 1976, p 403
GROUPE D'ORSAY des CRISTAUX LIQUIDES (Orsay)
J.Chem.Phys., 51, 816 (1968)
PH.MARTINOT-LAGARDE et G.DURAND,
J. de Physique Lettres, 41, 43 (1980); J. de Physique, 42, 269 (1981)
- 115 Hp SCHAD et M.A.OSMAN,
J.Chem.Phys., 75, 880 (1981)

- 116 A.J.LEADBETTER, R.M.RICHARDSON et C.N.COLLING,
J. de Physique, Coll C1, 36, 37 (1975)
A.J.LEADBETTER, J.C.FROST, J.P.GAUGHAN, G.W.GRAY et A.MOSLEY,
J. de Physique, 40, 375 (1979)
- 117a H.J.COLES et C.STRAZIELLE,
Mol.Cryst.Liq.Cryst., 55, 237 (1979)
- b F.BARBARIN, J.P.CHAUSSE, C.FABRE et J.P.GERMAIN,
J.de Physique, 42, 1183 (1981)
- 118 R.SHASHIDHAR et G.VENKATESH,
J. de Physique, Coll C3, 40, 396 (1979)
Voir aussi L.LIEBERT et W.B.DANIELS
J. de Physique Lettres, 38, 333 (1977)
- 119 A.KAZYNSKI,
Thèse Docteur Ingénieur Lille(1979)
J.ZIMMERMAN,
Thèse d'Etat Lille(1980)
R.FAUQUEMBERGUE, J.ZIMMERMAN, A.KAZYNSKI et E.CONSTANT,
J. Appl.Phys., 51, 1065 (1980)
- 120 R.FAUQUEMBERGUE, P.DESCHEERDER et M.CONSTANT,
J. de Physique, 38, 21 (1977)
- 121 B.LASSIER et C.BROT,
Discuss.Far.Soc., 48, 39 (1969)

- 122 K.OTNES, R.PYNN, J.A.JANIK et J.M.JANIK,
Phys.Lett., 38A, 335 (1972)
- 123 G.J.KRUGER et R.WEISS,
J. de Physique, 38, 357 (1977)
- 124 A.J.LEADBETTER, F.P.TEMME, A.HEIDEMANN et W.S.HOWELLS,
Chem.Phys.Lett., 34, 363 (1975)
- 125 F.DOWELL et D.E.MARTIRE,
J.Chem.Phys., 68, 1094 (1978)
- 126 G.SIGAUD, F.HARDOUIN, M.F.ACHARD et H.GASPAROUX,
J. de Physique, Coll.C3, 40, 356 (1979)
- 127 F.HARDOUIN, A.M.LEVELUT, J.J.BENATTAR et G.SIGAUD,
Solid State Com, 33, 337 (1980)
- 128 G.SIGAUD, F.HARDOUIN, M.F.ACHARD et A.M.LEVELUT,
J. de Physique, 42, 107 (1981)
- 129 F.HARDOUIN, G.SIGAUD, NGUYEN HUU TINH et M.F.ACHARD,
J. de Physique Lettres, 42, 63 (1981)
- 130 A.M.LEVELUT, B.ZAGHLOUL et F.HARDOUIN,
J. de Physique Lettres, 43, 83 (1982)
- 131 J.PROST,
Proceedings du Colloque "Liquid Crystals of One-and Two-Dimensional
Order and their applications" à Garmisch-Partenkirchen, Springer-Verlag
Berlin, p 125 (1980)

- 132 J.PROST,
J. de Physique 40, 581 (1979)
- 133 P.BAROIS, C.COULON et J.PROST,
J. de Physique Lettres, 42, 107 (1981)
- 134 P.BAROIS,
Thèse 3^e cycle, Bordeaux (1981)
- 135 A.DE VRIES,
Mol.Cryst.Liq.Cryst.Letters, 49, 19 (1978) et références de cet article.
- 136 S.CHANDRASEKHAR, B.K.SADASHIVA et K.A.SURESH,
Pramana, 9, 471 (1977)
- 137 J.C.DUBOIS,
Ann, Phys., 3, 131 (1978)
- 138 J.BILLARD, J.C.DUBOIS, NGUYEN HUU TINH et A.ZANN,
Nouv. J. de Chimie, 2, 535 (1978)
- 139 A.BEGHIN, J.BILLARD, J.C.DUBOIS, NGUYEN HUU TINH et A.ZANN,
J. de Physique, Coll C3, 40, 15 (1979)
- 140 NGUYEN HUU TINH, C.DESTRADE et H.GASPAROUX,
Phys.Lett., 72A, 251 (1979)
- 141 C.DESTRADE, M.C.MONDON et J.MALTHETE,
J. de Physique, Coll. C3, 40, 17 (1979)

- 142 H.GASPAROUX,
Proceedings du Colloque "Liquid Crystals of One-and-Two Dimensional
Order and Their Applications" à Garmisch-Partenkirchen, Springer- Verlag
Berlin, p 373 (1980)
- 143 J.BILLARD,
Proceedings du Colloque "Liquid Crystals of One-and-Two Dimensional
Order and Their Applications" à Garmisch-Partenkirchen, Springer-Verlag
Berlin, p 383 (1980)
- 144 S.CHANDRASEKHAR,
Mol.Cryst.Liq.Cryst., 63, 171 (1981)
- 145 H.GASPAROUX,
Mol.Cryst.Liq.Cryst., 63, 231 (1981)
- 146 C.DESTRADE, J.MALTHETE, NGUYEN HUU TINH et H.GASPAROUX,
Communication présentée à "Eighth International Liquid Crystal Conference"
Kyoto (1980)
- 147 A.ZANN, P.LE BARNY, J.C.DUBOIS et J.BILLARD,
Communication présentée à "EIGHTH International Liquid Crystal Conference"
Kyoto (1980)
- 148 B.J.BULKIN, K.BREZINSKI et T.KENNELLY,
Mol.Cryst.Liq.Cryst., 55, 53 (1979)
- 149 J.F.MARTIN, L.S.SELWYN, R.R.VOLD, R.L.VOLD,
J.Chem.Phys., 76, 2632 (1982)



RESUME

L'auteur montre l'apport des spectrométries de diffusion Raman et d'absorption infrarouge lointain, et de la dynamique moléculaire numérique, pour l'étude et la compréhension des ordres statique et dynamique en phases liquides et mésomorphes.

Dans une première partie, il présente une étude expérimentale de quelques composés alkylcyanobiphényles et dérivés cyclohexane. En diffusion Raman il mesure les paramètres d'ordre orientationnel $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ en phases N et S_A ; il montre que la microsonde Raman donne des informations sur les fluctuations spontanées de l'ordre orientationnel. Il met en évidence l'importance des modes intramoléculaires en infrarouge lointain ; à l'aide d'un laser submillimétrique il tire des informations sur l'ordre orientationnel.

Il développe, dans une deuxième partie, une méthode de simulation numérique. Partant d'un potentiel à deux corps, adapté à des particules ellipsoïdales rigides, il calcule un certain nombre de grandeurs statiques (température, pression, paramètres d'ordre ...) et de propriétés dynamiques (fonctions de corrélation, coefficients de diffusion). Malgré le faible nombre de particules et le caractère simplifié des interactions les résultats sont assez comparables à l'expérience vraie en phases nématique et isotrope. Il montre par ailleurs que l'adjonction d'un dipôle décentré permet d'obtenir une phase smectique partiellement bicouche.