

50376
1984
141

50376
1984
141

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Christian DRUON

Ingénieur C.N.A.M.

**ETUDE DE LA RELAXATION DIELECTRIQUE A LARGE
BANDE DE FREQUENCES DANS LES PHASES
SMECTIQUES DE MATERIAUX MESOMORPHES.**



Soutenu le 21 septembre 1984 devant la Commission d'Examen

Membres de Jury :	MM.	E.	CONSTANT	Président
		J.M.	WACRENIER	Rapporteur
		G.	DURAND	Rapporteur
		F.	HARDOUIN	Rapporteur
		J.	BILLARD	Examineur
		A.	CHAPOTON	Examineur
		A.	LEBRUN	Examineur
	Me.	A.M.	LEVELUT	Examineur

à ma famille.

Ce travail a été effectué au Centre Hyperfréquences et Semiconducteurs* dirigé par Monsieur le Professeur E. CONSTANT.

Il m'est tout d'abord agréable de rappeler que mes activités de recherche ont débuté au Laboratoire de Spectrométrie des Solides dirigé par Monsieur le Professeur A. LEBRUN.

Il est difficile d'exprimer en quelques mots la profonde gratitude que j'éprouve envers Monsieur A. LEBRUN, Professeur à l'Université de Lille I, pour la formation qu'il m'a donnée. Je suis très sensible à sa présence dans ce jury.

J'exprime à Monsieur E. CONSTANT, Professeur à l'Université de Lille I, toute ma reconnaissance de m'avoir accueilli au sein de l'équipe "Nouveaux Matériaux" et proposé le sujet de cette thèse. Je suis très honoré de la confiance qu'il me témoigne aujourd'hui en acceptant de présider ce jury.

Il est difficile aussi pour moi de témoigner de façon aussi succincte la profonde gratitude que j'éprouve envers Monsieur J.M. WACRENIER, Maître-Assistant à l'Université de Lille I, qui a guidé mon travail de recherche en faisant preuve d'une extrême disponibilité. Sa compétence et sa clairvoyance dans le domaine scientifique m'ont permis de mener à bien ce travail. Je lui adresse mes plus vifs remerciements.

Monsieur G. DURAND, Directeur de Recherches CNRS au Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay, a manifesté un grand intérêt pour mes recherches et je lui suis très redevable de m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques. Je lui suis très reconnaissant d'avoir bien voulu être rapporteur de mon travail.

Monsieur F. HARDOUIN, Maître-Assistant à l'Université de Bordeaux, a toujours suivi mon travail avec intérêt et sympathie. J'ai eu avec lui de longues et fructueuses discussions. Je le remercie vivement d'avoir accepté d'être rapporteur de ma thèse.

(*) L.A. CNRS. N° 287

Monsieur le Professeur J. BILLARD, Chef de service de Physique du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, a toujours suivi mes recherches avec beaucoup d'intérêt et il n'a jamais hésité à me prodiguer ses conseils et ses encouragements. Je le remercie d'avoir accepté de juger cette thèse et je tiens à l'assurer de ma profonde gratitude.

Monsieur A. CHAPOTON, Professeur à l'Université de Lille I, me fait l'honneur de juger ce travail aussi je suis très sensible à sa présence dans ce jury. Malgré ses nombreuses tâches, il a toujours su se rendre disponible et il m'a fait bénéficier de sa compétence et de son exigence sur le plan scientifique. Je tiens à le remercier tout particulièrement.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Madame A.M. LEVELUT, Maître de Recherches CNRS au laboratoire de Physique des Solides d'Orsay, pour toutes les fructueuses discussions que nous avons eues et pour son aimable collaboration dans les études aux rayons X. L'accueil chaleureux qu'elle m'a toujours réservé a été pour moi très stimulant. Je la remercie vivement d'avoir bien voulu juger ce travail.

Je remercie Monsieur le Professeur H. GASPAROUX du Centre P. Pascal de l'Université de Bordeaux pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour les produits originaux qu'il m'a permis d'étudier.

Je remercie aussi Monsieur J. PROST, Maître de Recherches au Centre P. Pascal de Bordeaux pour les intéressantes discussions que nous avons eues.

Ce travail n'aurait pu être réalisé sans le concours indispensable de :

Messieurs NGUYEN HUU TINH et C. DESTRADE qui, dans le cadre du Centre P. Pascal de Bordeaux ont synthétisé une partie des échantillons utilisés dans ce travail.

Monsieur J.C. DUBOIS, Chef du Laboratoire de Chimie du L.C.R. de la Société Thomson-CSF et Madame A. BEGUIN du LCR ainsi que Madame A. BUKA, de l'Institut Central de Recherches de Budapest, qui m'ont fourni une partie des échantillons étudiés dans cette thèse.

Qu'ils soient tous remerciés ici.

Je voudrais aussi remercier Monsieur Y. DUTUIT et Monsieur A.M. BOTTREAU, Maître de Recherches CNRS, du Laboratoire de Spectronomie temporelle et fréquentielle de Bordeaux, pour l'aide amicale qu'ils m'ont témoignée en acceptant d'effectuer plusieurs décompositions numériques de mes résultats expérimentaux.

Je remercie aussi Monsieur B. SOULESTIN pour l'aide efficace et amicale qu'il m'a toujours apportée notamment en ce qui concerne les observations microscopiques d'échantillons.

Je tiens à remercier tout particulièrement mon ami P. TABOURIER avec lequel j'ai travaillé longtemps en étroite collaboration. J'ai souvent bénéficié de sa compétence et de sa rigueur sur le plan scientifique aussi je lui suis très reconnaissant.

Je remercie pour leur soutien très amical et leur sympathique collaboration mon ami J.C. CARRU ainsi que Messieurs A. RISBOURG, J.P. PARNEIX, D. DECOSTER, C. LEGRAND et M. EL KADIRI.

Je n'oublie pas ceux qui ont participé à ce travail sur le plan technique et administratif. Je remercie plus particulièrement Messieurs JENNEQUIN, MICHON, ANDRIES, PLUQUET et DEHORTER.

Enfin, j'adresse de vifs remerciements à Madame R. CASTEGNIER pour le travail de qualité qu'elle a accompli en dactylographiant cette thèse.

CHAPITRE II : LA RELAXATION DIÉLECTRIQUE	19
II-1- GENERALITES	20
II-2- POLARISATION STATIQUE ET POLARISATION DYNAMIQUE	20
II-3- PERMITTIVITE COMPLEXE D'UN DOMAINE DE RELAXATION	21
II-3-1- EXPRESSION DE LA PERMITTIVITE COMPLEXE	21
II-3-2- REPRESENTATIONS GRAPHIQUES DE LA PERMITTIVITE COMPLEXE ..	22
II-3-3- ETUDE DES DISTRIBUTIONS DES TEMPS DE RELAXATION	22
a) Utilisation de fonctions empiriques	22
b) Utilisation de décompositions en domaines élémentaires..	24
II-4- THEORIES SUR LA RELAXATION DIELECTRIQUE	24
II-4-1- RELATION ENTRE LA PERMITTIVITE COMPLEXE ET LA FONCTION D'AUTOCORRELATION DIPOLAIRE	25
II-4-2- CALCUL DE LA FONCTION D'AUTOCORRELATION MOLECULAIRE	26
a) Modèle de Martin, Meier et Saupe	26
b) Modèle de Nordio, Rigatti et Ségré	27
c) Généralisation du formalisme	28
II-5- ETUDE DE L'EVOLUTION D'UN DOMAINE DE RELAXATION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE	28
II-6- ETUDES EXPERIMENTALES EFFECTUEES SUR LES CRISTAUX LI- QUIDES	30
II-7- CONCLUSION	31
 CHAPITRE III : TECHNIQUES DE MESURE ET CHOIX DES PRODUITS , ,	 33
III-1- DISPOSITIFS DE MESURE UTILISES EN RELAXATION DIELEC- TRIQUE	34
III-1-1- APPAREILS DE MESURE "MANUELS"	34
III-1-2- APPAREILS DE MESURE "AUTOMATIQUES"	36
III-2- CELLULES DE MESURE	37
III-2-1- CELLULE BASSE FREQUENCE (DU CONTINU A 1GHz)	37
III-2-2- CELLULES DE TYPE "COAXIAL CARRE" (1 GHz - 18 GHz) ...	43
III-2-3- CELLULES DE TYPE "GUIDE D'ONDES" (AU-DELA DE 18 GHz).	43

III-3- METHODE D'ETUDE	44
III-3-1- ALIGNEMENT MOLECULAIRE	44
III-3-2- CONDITIONS DE MESURE	47
III-4- CHOIX DES PRODUITS	50

CHAPITRE IV : RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX OBTENUS SUR LES PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES DE QUELQUES ÉCHANTILLONS DE MATÉRIAUX PRÉSENTANT DES PHASES SMECTIQUES. 51

1- 8CB: 4-cyano-4'-octylbiphenyl.....	53
2- 8OCB: 4-cyano-4'-octyloxybiphenyl.....	61
3- N70S: 4-heptyloxy-4'-nitrostilbene.....	65
4- 8C00CB: 4-cyano-4'-nonanoyloxybiphenyl.....	71
5- 606: p-n-hexyloxybenzylidene-p'-n-hexylaniline.....	79
6- 7PB5P: 4'-(methyl-2-butyl)-phenyl 4-heptylphenylbenzoate.....	83
7- PB4A: p-phenyl benzylidene-p'-butylaniline.....	87
8- DB6: 4-hexylphenyl (4'-cyanobenzoyloxy) benzoate.....	91
9- Mélange: 40% de 4-hexylphenyl (4'-cyanobenzoyloxy) benzoate dans 4-(4''-cyanobenzoyloxy)-4'-pentylstilbene.....	95
10- 8OP60B: 4-n-octyloxyphenyl-4'-n-hexyloxybenzoyloxy.....	99
11- DOBCP: bis-(4'-n-decyloxybenzal)-2-chloro-1,4-phenylenediamine.....	103
12- 9S5: 4-n-pentylphenyl 4'-nonyloxythiobenzoate.....	107

CHAPITRE V : ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES GÉNÉRALES DES CRISTAUX LIQUIDES

V-1- PROPRIETES QUASI-STATIQUES	112
V-1-1- CONDUCTIVITE DES ECHANTILLONS	112
V-1-2- REGIME STATIQUE	113
a) Anisotropie diélectrique	113
b) Intéractions à courte distance	113

V-2-	PROPRIETES DYNAMIQUES	114
V-2-1-	ETUDE DES DIFFERENTS MOUVEMENTS MOLECULAIRES ET RELATION AVEC LES SPECTRES DIELECTRIQUES	114
A)	EXPLOITATION DES FONCTIONS DE CORRELATION	114
a)	Rappel des fonctions de corrélation	114
b)	Mouvements moléculaires	115
c)	Interprétation physique	116
B)	ANALYSE GENERALE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX EN TERMES DE DYNAMIQUE MOLECULAIRE	121
a)	Direction de mesure $\vec{E} // \vec{n}$	121
b)	Direction de mesure $\vec{E} \perp \vec{n}$	123
V-2-2-	REGIME DYNAMIQUE EN PHASE ISOTROPE	125
V-2-3-	ETUDE DU REGIME DYNAMIQUE A TEMPERATURE VARIABLE	125
V-3-	CONCLUSION	128

CHAPITRE VI : ETUDE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES PARTICULIÈRES DES PHASES SMECTIQUES A, B, G ET E..... 129

VI-1-	ETUDE DE LA PHASE S_{Ad} DE DEUX COMPOSES CYANOBIPHENYLES.130	
VI-1-1-	INTRODUCTION	130
VI-1-2-	ETUDE DE LA RELAXATION SUPPLEMENTAIRE POUR $\vec{E} // \vec{n}$	130
VI-1-3-	ETUDE DE LA RELAXATION SUPPLEMENTAIRE POUR $\vec{E} \perp \vec{n}$	131
A)	ETUDE PRELIMINAIRE	132
B)	ANALYSE A PARTIR DU FORMALISME THEORIQUE	135
a)	Méthode d'analyse.....	135
b)	Etude du 8CB.....	137
1)	Interprétation de l'absorption dans la partie basse fréquence.....	139
2)	Interprétation de l'absorption dans la partie haute fréquence.....	144
c)	Etude du 8CO0CB.....	148
VI-1-4-	ETUDE DES VARIATIONS D'ENERGIE D'ACTIVATION APPARENTE POUR $\vec{E} // \vec{n}$	152
a)	Variation de l'énergie à la transition S_{Ad} -N.....	152
b)	Variation de l'énergie dans la phase S_{Ad} du 8CO0CB ...	153

VI-2-	ETUDE DES PHASES S_{A1} , S_{A2} ET DE L'ANTIPHASE S_A^v	154
VI-2-1-	INTRODUCTION	154
VI-2-2-	ETUDE DE L'ABSORPTION BASSE FREQUENCE SUPPLEMENTAIRE POUR LE MELANGE DANS LA DIRECTION $\vec{E} // \vec{n}$	154
VI-2-3-	ETUDE DES VARIATIONS D'ENERGIE D'ACTIVATION APPARENTE AUX TRANSITIONS DE PHASE POUR $\vec{E} // \vec{n}$	157
VI-3-	ETUDE DES PHASES $S_{B'}$, S_G ET S_E	159
VI-3-1-	INTRODUCTION	159
VI-3-2-	EVOLUTION DE LA FREQUENCE CRITIQUE DES DOMAINES DE RELAXATION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE	160
VI-3-3-	INTERPRETATION	160
VI-4-	CONCLUSION	162
CHAPITRE VII : ETUDE DE LA PHASE SMECTIQUE C		163
VII-1-	ETUDE DE LA PHASE S_C POUR DES MATERIAUX PRESENTANT UNE TRANSITION S_C-N_C	164
VII-1-1-	RECHERCHE DES CONDITIONS EXPERIMENTALES NECESSAIRES A LA CARACTERISATION DE LA PHASE S_C	164
	a) Caractérisation de la phase S_C	164
	b) Application du formalisme théorique à l'étude de la phase S_C	166
VII-1-2-	RESULTATS EXPERIMENTAUX OBTENUS SUR LE 80P60B	169
	a) Régime statique	169
	b) Régime dynamique pour $\vec{E} // \vec{D}_0$	169
	c) Régime dynamique pour $\vec{E} \perp \vec{D}_0$	169
	d) Influence du champ magnétique orientateur.....	170
VII-1-3-	INTERPRETATION DES RESULTATS RELATIFS AU 80P60B	170
	a) Mouvements de la molécule	170
	b) Calcul de l'angle d'inclinaison des molécules	172
VII-1-4-	RESULTATS OBTENUS SUR LE DOBCP ET ANALYSE	177
VII-1-5-	CONCLUSION	178

VII-2- ETUDE DE LA PHASE S_C POUR DES MATERIAUX PRESENTANT
 UNE TRANSITION S_C-S_A 179

VII-2-1- METHODE D'ETUDE EXPERIMENTALE 179

VII-2-2- REGIME STATIQUE 179

VII-2-3- REGIME DYNAMIQUE 180

 a) Direction de mesure $\vec{E} \parallel \vec{OP}$ 180

 b) Direction de mesure $\vec{E} \perp \vec{OP}$ 180

VII-2-4- CALCUL DE L'ANGLE D'INCLINAISON Ω DES MOLECULES 181

 a) Méthode de calcul 181

 b) Résultats obtenus 181

 c) Interprétation 182

VII-3- CONCLUSION 185

CONCLUSION 187

A N N E X E S

ANNEXE I : RAPPELS SUR LES THÉORIES DIÉLECTRIQUES EN RÉ-
 GIME DYNAMIQUE 191

ANNEXE II : THÉORIE DE LA RELAXATION DIÉLECTRIQUE DANS LES
 CRISTAUX LIQUIDES DÉVELOPPÉE PAR NORDIO, RIGATTI
 ET SÉGRÉ..... 195

ANNEXE III: FONCTIONS DE CORRÉLATION UTILISÉES EN RELAXATION
 DIÉLECTRIQUE DANS LE CAS GÉNÉRAL (ORIENTATION OU
 DIRECTION DE MESURE QUELCONQUE) 211

ANNEXE IV : ÉTUDE DU MODÈLE DÉCRIVANT L'ABSORPTION EN BASSE
 FRÉQUENCE POUR $\vec{E} \perp \vec{N}$ DANS LE CAS D'UN DÉFAUT D'O-
 RIENTATION À TEMPS DE CORRÉLATION FAIBLE 215

ANNEXE V : ANALYSE DE LA RELAXATION DIÉLECTRIQUE POUR UN
 MODÈLE DE DIPOLES A DEUX POSITIONS D'ÉQUILIBRE.. 219

ANNEXE VI : CALCUL DE $\langle \cos^2 \theta \rangle$ ET $\langle \cos^2 \phi \cdot \sin^2 \theta \rangle$ DANS LE CAS
 DE LA TRANSITION S_C-N 223

BIBLIOGRAPHIE 229

INTRODUCTION

.....

L'analyse de la relaxation diélectrique^[1] dans les matériaux à faibles pertes a déjà permis de caractériser de nombreux échantillons de type solide ou liquide^[2].

Cette méthode, pour être performante, nécessite un ensemble de dispositifs adaptés à la mesure de très faibles pertes et fonctionnant à large bande de fréquences. Bien qu'un tel ensemble ait été créé au laboratoire de Lille^[3] et que des perfectionnements soient régulièrement apportés, la méthode n'était pas, jusqu'à présent, suffisamment rapide pour la caractérisation systématique d'échantillons. Pourtant ce type d'étude est intéressant puisqu'il dresse un panorama des différents mécanismes de relaxation dipolaires sur toute la gamme de fréquences prospectée. En particulier, si les fréquences caractéristiques des mouvements de dipôles sont suffisamment éloignées les unes des autres, les contributions de chaque mécanisme peuvent être séparées sur le spectre et ainsi exploitées^[4]. La mise au point de nouvelles techniques et la commercialisation récente d'appareils automatisés va certainement accroître l'intérêt de la relaxation diélectrique, en particulier pour la caractérisation des cristaux liquides. Il apparaît donc essentiel d'avoir une connaissance précise des informations fournies par cette méthode dans les différentes phases des matériaux mésomorphes.

De nombreux travaux relatifs à l'évolution de la permittivité en basse fréquence (régime statique) ont déjà été publiés. De même, des études approfondies de la phase nématique à fréquence variable (régime dynamique) ont été effectuées à Lille^[5]. L'utilisation d'un modèle théorique a permis dans ce cas, une première interprétation des spectres diélectriques. Il était intéressant d'appliquer cette méthode aux autres phases des cristaux liquides thermotropes et même aux autres types de substances mésomorphes. Le nombre de matériaux disponibles étant aujourd'hui considérable, nous avons porté notre choix sur les cristaux liquides thermotropes constitués de molécules allongées, présentant des phases smectiques. Pour cette étude, nous avons sélectionné quelques matériaux de telle sorte que les résultats concernent un polymorphisme aussi riche que possible.

Bien que le nombre de produits étudiés soit relativement restreint, les résultats obtenus sont très nombreux et très variés. Les spectres relevés semblent être caractéristiques de chaque échantillon, et il apparaît difficile a priori, de classer l'ensemble des résultats. Nous avons recherché à mettre en évidence les propriétés électriques des phases smectiques suivant deux catégories : les caractéristiques générales et les caractéristiques particulières à chaque phase et à chaque produit.

.../...

L'exposé de notre travail comporte sept chapitres. Les trois premiers chapitres sont consacrés à une présentation générale des cristaux liquides, de la relaxation diélectrique et des techniques de mesure. Tout d'abord, nous rappelons la structure des phases smectiques étudiées et exposons les informations fournies par quelques méthodes de mesure qui pourront être exploitées lors de l'interprétation de nos résultats. Nous montrons ensuite l'apport essentiel de la relaxation diélectrique en régime dynamique et nous présentons le modèle théorique utilisé pour l'interprétation d'une partie de nos résultats. Nous décrivons enfin les dispositifs de mesure utilisés et en particulier, la cellule que nous avons mise au point pour caractériser, dans la plupart des cas, les matériaux. Nous donnons aussi la liste des douze mésogènes qui nous ont permis d'étudier les propriétés électriques des phases smectiques de type A_d , A_1 , A_2 , \tilde{A} , B , G , E et C .

Le quatrième chapitre regroupe l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus sur ces composés mais ne comporte pas d'interprétation des spectres.

Dans le cinquième chapitre, après avoir analysé les différents mécanismes moléculaires décrits par les fonctions d'autocorrélation du formalisme théorique, nous effectuons une première analyse des spectres relevés. Celle-ci met en évidence les informations liées aux caractéristiques générales de la dynamique moléculaire des cristaux liquides. Les caractéristiques particulières à chaque produit ou à chaque phase font l'objet des deux derniers chapitres. Dans le sixième chapitre, nous développons une méthode d'analyse des spectres qui met en évidence des absorptions liées à ces caractéristiques particulières. De plus, nous montrons que l'examen des variations d'énergie d'activation renseigne aussi sur les interactions entre molécules spécifiques à chaque phase et à chaque produit. Dans le dernier chapitre, nous étudions le cas particulier de la phase S_C . Pour cette phase biaxe, nous distinguons deux cas suivant que le mésomorphe présente une transition de type S_C-N ou S_C-S_A . Nous montrons que l'analyse de la relaxation permet d'obtenir dans certains cas l'angle d'inclinaison des molécules.

Dans ce travail, et pour tous les cas étudiés, notre objectif a été de préciser d'une façon critique la nature et la particularité des informations que l'étude de la relaxation diélectrique est capable de mettre en évidence. Nous avons, chaque fois que cela était possible, confronté nos résultats à ceux fournis par d'autres méthodes de mesure et en particulier par la diffraction de rayons X.

CHAPITRE I

LES CRISTAUX LIQUIDES

Dans ce chapitre, nous présentons d'abord de façon sommaire les cristaux liquides et nous donnons une classification des phases smectiques obtenues avec les cristaux liquides thermotropes constitués de molécules allongées. Nous donnons ensuite les caractéristiques essentielles des phases smectiques qui ont fait l'objet de notre travail. Nous présentons enfin quelques techniques de mesure qui permettent d'obtenir des informations sur ces phases. Nous classons ces méthodes en trois catégories selon qu'elles renseignent sur la structure des mésophases, la dynamique moléculaire ou l'ordre orientationnel. Nous justifions ce choix par le fait que nous ne considérons que les informations que nous pouvons confronter avec celles apportées par la relaxation diélectrique.

I-1- PRESENTATION GENERALE DES CRISTAUX LIQUIDES

L'appellation de "cristaux liquides" a été attribuée à des classes de substances qui sous certaines conditions (température, pression, concentration ...) présentent des états différents de ceux des liquides isotropes ou des solides cristallins. Ces états particuliers de la matière ont été appelés "mésophases"^[1-3].

Les cristaux liquides peuvent être divisés en plusieurs sous-classes parmi lesquelles on distingue les cristaux liquides de type lyotrope et ceux de type thermotrope.

Les cristaux liquides lyotropes sont des solutions qui présentent une ou plusieurs mésophases en fonction de la concentration d'un soluté, comme certains savons, dans un solvant, comme l'eau. Dans de telles solutions, des molécules constituées par exemple d'une chaîne paraffinique hydrophobe fixée à un groupe hydrophyle peuvent former des agrégats. Les propriétés particulières de ces molécules sont à la base de diverses applications que l'on peut notamment rencontrer dans l'industrie pharmaceutique^[4]. Nous n'insistons pas sur la description et les propriétés de ces matériaux qui n'ont pas fait l'objet de notre travail.

Les cristaux liquides thermotropes présentent une ou plusieurs phases anisotropes lorsque la température varie depuis la phase cristalline jusqu'à la phase isotrope. Ces matériaux peuvent être divisés en trois catégories selon la géométrie moléculaire. Des mésophases peuvent en effet être obtenues avec des substances dont les molécules ont une forme globulaire, de disque ou enfin une forme allongée.

Des molécules organiques ou minérales, de forme globulaire, peuvent conduire à la formation de cristaux plastiques. Ces corps sont généralement optiquement isotropes, cependant la diffraction de rayons X montre qu'ils diffèrent des liquides^[5]. Nous ne développons pas la présentation de ces substances qui n'ont pas été étudiées dans notre travail.

Les substances mésomorphes constituées de molécules en forme de disque sont appelées "discoïdes"^[6]. Ces cristaux liquides peuvent présenter des mésophases notamment de type nématique et de types colonnaires. La phase nématique lenticulaire est caractérisée par une distribution aléatoire des centres de gravité des molécules. Celles-ci restent toutefois parallèles entre elles et perpendiculaires à une direction moyenne appelée directeur \vec{n} . Les phases colonnaires sont caractérisées par un arrangement des molécules en colonnes rangées les unes à côté des autres. Cependant, les molécules appartenant à une colonne donnée possèdent des orientations variées. De plus, les molécules appartenant à deux colonnes voisines ne sont pas situées au même niveau et les colonnes sont plus ou

moins fléchies. Actuellement, de nombreux composés "discoïdes" présentant un polymorphisme varié ont été synthétisés. Nous n'insistons pas non plus sur cette catégorie de cristaux liquides que nous n'avons pas étudiée.

La troisième catégorie de cristaux liquides thermotropes concerne les substances constituées de molécules allongées appelées calamitiques. Ces molécules sont constituées d'une part d'une partie centrale souvent rigide et, d'autre part, de chaînes latérales plus ou moins longues, parfois même réduites à néant. On peut donc définir pour ces molécules un axe longitudinal. Dans les différentes phases présentées par cette catégorie de cristaux liquides, les axes longitudinaux des molécules calamitiques restent en moyenne parallèles à une direction appelée directeur \vec{n} . Le polymorphisme présenté par ces matériaux est très riche puisque l'on distingue les phases nématique, cholestérique et smectiques.

La phase nématique, qui est la moins ordonnée, est caractérisée par une distribution aléatoire des centres de gravité des molécules. En fait, toutes les molécules ne restent pas parallèles les unes aux autres mais, à cause de l'agitation thermique, elles fluctuent autour du directeur. Il est possible de caractériser le degré d'ordre de cet état par le paramètre d'ordre S défini par la relation :

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

où θ désigne l'angle entre l'axe moléculaire et \vec{n} ; le symbole $\langle \rangle$ représente la valeur moyenne prise sur un ensemble de molécules.

La phase cholestérique, qui est une phase nématique particulière, est caractérisée par une disposition du directeur en hélice qui confère au matériau une structure torse.

Les phases smectiques présentent en plus de l'ordre orientationnel un ordre translationnel. Dans la plupart des mésophases smectiques, les molécules sont rangées dans des couches et les différents degrés d'arrangements moléculaires définissent les différentes sortes de phases smectiques.

Pour une substance donnée, chacune de ces phases présente d'une façon générale, un ordre croissant lorsque la température diminue. Toutefois, il existe maintenant un certain nombre de composés dont la séquence de phases n'obéit pas à cette loi et les mésophases particulières correspondantes sont appelées phases rentrantes [7]. Les propriétés diélectriques de ces dernières sont en cours d'étude au laboratoire [8]. Les applications de ces matériaux thermotropes sont aujourd'hui très nombreuses. Les caractéristiques optiques sont à la base de systèmes d'affichage très largement répandus. Ceux-ci utilisent la lumière ambiante

dont ils modifient la transmission ou la réflexion. Ils ont donc besoin de beaucoup moins de puissance électrique de commande que les systèmes qui émettent leur propre lumière. Actuellement, les cristaux liquides sont utilisés dans un grand nombre d'affichages d'appareils domestiques, de bureau ou de laboratoire [9] et suivant les procédés, les phases nématique ou smectiques sont employées.

Les phases smectiques ayant fait l'objet de notre travail, nous nous proposons de les décrire dans le paragraphe suivant.

I-2- LES PHASES SMECTIQUES

Les phases smectiques des cristaux liquides constitués de molécules allongées sont très nombreuses [10a, 11]. Certaines de ces phases sont bien connues, d'autres le sont moins et de nouvelles phases sont encore découvertes actuellement [12]. Dans ce paragraphe, nous donnons une classification de la plupart des phases smectiques puis nous présentons plus particulièrement les caractéristiques des phases que nous avons étudiées en relaxation diélectrique.

I-2-1- CLASSIFICATION DES PHASES SMECTIQUES

Dans la phase smectique A, qui est la moins ordonnée, les centres de gravité des molécules sont répartis aléatoirement dans les couches. Le grand axe de ces molécules reste en moyenne perpendiculaire aux plans smectiques. Les autres phases smectiques, excepté pour les phases S_D et S_Q , sont caractérisées par des degrés d'ordre supplémentaire dans les couches.

De Vries a proposé une classification structurale des phases smectiques des cristaux liquides thermotropes [13]. Le principe de base de cette classification est l'arrangement moléculaire représenté figure I-1-a qui avait été proposé initialement pour la phase smectique E. Sur cette représentation, les grands axes moléculaires sont perpendiculaires au plan de la figure et leurs positions sont indiquées par des petits cercles. Les lignes en trait plein dénotent les positions moyennes des plans moléculaires. Les axes moléculaires sont situés suivant un réseau hexagonal ou pseudo-hexagonal et la symétrie de la structure est en général orthorhombique. Les lignes en pointillés indiquent une cellule élémentaire de la structure dans le plan de la figure.

A partir de cette structure, pour caractériser les différentes phases smectiques, l'auteur introduit divers degrés de liberté. Tout d'abord, il suppose également probables les arrangements des figures I-1-a et I-1-b à une température plus

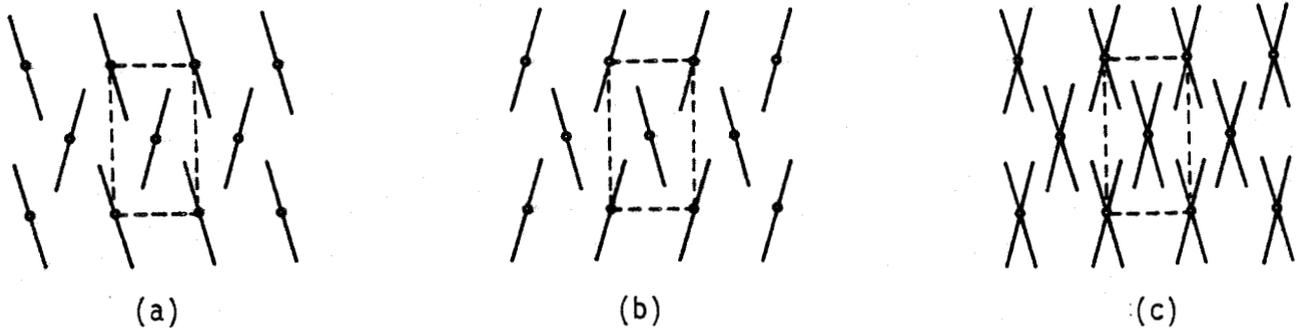


Figure I-1 : Modèle de base

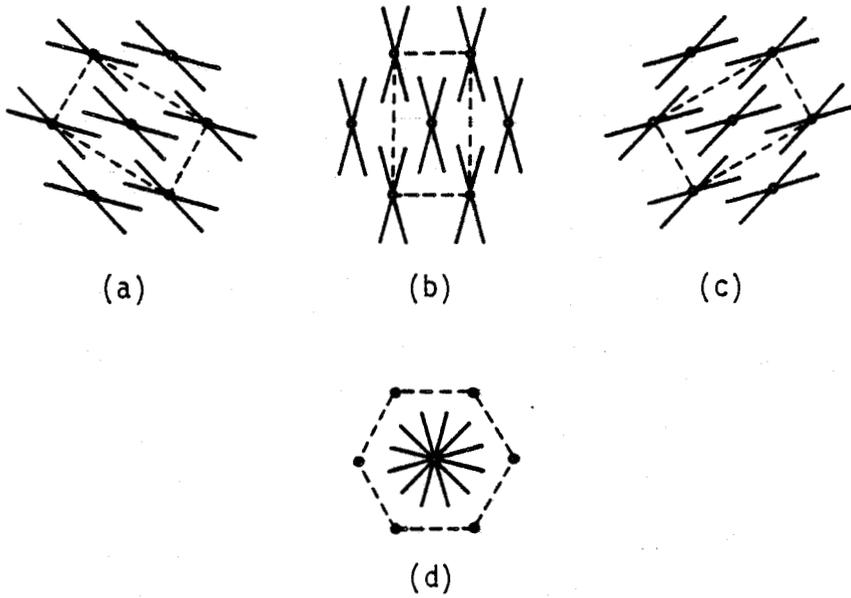


Figure I-2 : Positions équivalentes de la cellule élémentaire

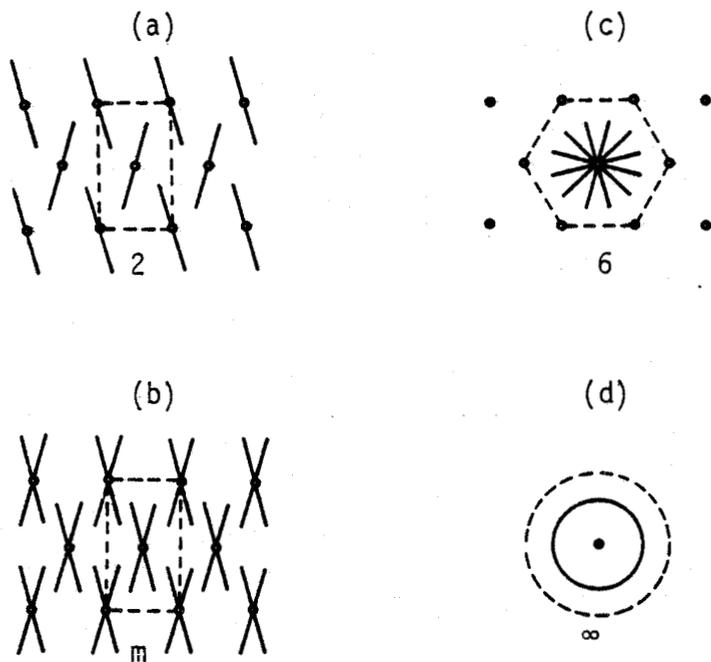


Figure I-3 : Différentes symétries dans la structure.

élevée. Ces deux structures pourraient continuellement évoluer d'un des deux arrangements à l'autre. La structure montrée sur les figures I-1-c, et I-2-b résulte de la superposition des deux cas précédents. Les figures I-2-a, b et c indiquent ensuite des positions équivalentes d'arrangements moléculaires. Lorsque la température est assez élevée, ces trois structures peuvent devenir équiprobables et il peut y avoir une évolution continue d'un des arrangements à un autre. La figure I-3-d représente une structure moyenne pour un ensemble de couches smectiques. Enfin, on peut imaginer que le nombre de types d'axes de rotation, qui est de six dans le cas de la figure I-2-d, devient infini. La figure I-3-d représente cette situation pour laquelle toutes les orientations du plan moléculaire autour de l'axe longitudinal sont équiprobables (cercle en trait plein sur la figure) comme le sont également toutes les positions des axes moléculaires des molécules entourant la molécule centrale (cercle en trait pointillé).

L'auteur montre que l'on aboutit ainsi à quatre modèles d'arrangements moléculaires regroupés dans la figure I-3. Il propose de classer les différents degrés de symétrie de ces structures par un symbole qui vaut 2, 6, m ou ∞ suivant les cas considérés. Les valeurs 2, 6 et ∞ correspondent au nombre de types d'axes de rotation des molécules. Le symbole m est attribué à la structure obtenue à partir du cas I-3-a par un miroir plan. Si on considère maintenant que le directeur dans chacune des structures peut être en moyenne perpendiculaire ou incliné par rapport aux plans smectiques on aboutit à huit modèles. Enfin, l'auteur signale que des observations en diffraction de rayons X ont mis en évidence, pour certains composés, des réflexions qui indiquent l'existence d'un réseau à trois dimensions bien défini. Il aboutit ainsi à la classification de 14 phases smectiques. Nous donnons dans le tableau I-1 ce classement pour neuf phases. Dans ce tableau, le fait que les phases G et I occupent une même place, indique que leur structure est la même dans les couches smectiques mais que l'une d'elle (S_G) est caractérisée par un ordre à trois dimensions contrairement à l'autre.

Orientation du directeur par rapport aux plans smectiques	Symétrie de la structure.			
	2	m	6	∞
Perpendiculaire	E	X	B	A
Incliné	H	I, G	F	C

Tableau I-1 : Structures possibles pour les phases smectiques

Cette classification n'est pas exhaustive. Il faudrait en effet citer les mésophases chirales obtenues avec des molécules chirales [14].

I-2-2- LES PHASES SMECTIQUES A

Mc Millan [15] a été le premier à étudier théoriquement la transition de phase S_A -N. Il a proposé un modèle qui prédit une transition du premier ou du second ordre suivant que la valeur du rapport T_{SN}/T_{NI} est respectivement supérieure ou inférieure à 0,87. Dans ce rapport T_{SN} et T_{NI} sont respectivement les températures aux transitions smectique-nématique et nématique-isotrope.

Sigaud *et al* ont montré, tout d'abord, que le 4 - pentylphenyl (4' - cyanobenzoyloxy) benzoate (DB5) faisait exception à cette règle. Ces auteurs ont ensuite découvert une transition entre smectiques A en faisant des mesures calorimétriques et optiques sur un mélange de DB5 et de téréphtal - bis - butyl aniline (TBBA) [16]. Ce travail a marqué le début de l'étude des transitions de phase entre diverses phases smectiques A. Depuis, plusieurs types de phases S_A ont été mis en évidence et il est possible de proposer un classement sommaire en fonction de l'épaisseur des couches d par rapport à la longueur moléculaire ℓ .

a) Les phases S_{A1} , S_{A2} , S_{Ad}

Le tableau I-2 indique les appellations données en fonction des paramètres d et ℓ .

Phase	Epaisseur de couche	Structure
S_{A1}	$d \sim \ell$	monocouche
S_{A2}	$d \sim 2\ell$	bicouche
S_{Ad}	$\ell < d < 2\ell$	partiellement bicouche

Tableau I-2 : Structures des phases S_A

Ces différentes phases S_A ont généralement été trouvées sur des composés dont la molécule porte au moins un moment dipolaire important à son extrémité. En particulier, les composés cyano sous forme de corps purs ou de mélanges présentent un polymorphisme très riche. Des mesures calorimétriques et de diffraction de rayons X ont permis de mettre en évidence l'existence de ces phases et de préciser les différents types de transitions.

Des séquences de phases de type S_{A2-N} et $S_{A2-S_{A1-N}}$ ont été observées par Hardouin *et al* [17] sur un mélange de DB5 et de TBBA. La transition $S_{A2-S_{Ad}}$ a été observée sur le 4 - heptylphényl (4' - cyanobenzoyloxy) benzoate (DB7) [18]. Le mélange de DB5 et de octyloxybenzoyloxy-cyano stilbene (T8) révèle un polymorphisme intéressant puisque suivant la concentration on peut obtenir les transitions S_{A1-N} ou S_{A2-N} ou S_{Ad-N} ou encore $S_{A1-S_{Ad-N}}$ [19]. Le mélange de DB5 et de 4 - (4''-cyanobenzoyloxy) - 4'-pentylstilbene (C5 stilbène) présente lui aussi des transitions S_{A1-N} ou S_{A2-N} [20].

Des études en diffraction de rayons X effectuées sur un grand nombre de composés cyano ont permis de montrer l'influence de la position et du sens des moments dipolaires attachés à la molécule sur l'existence de ces différentes mésophases [18,19]. Le moment dipolaire dû à la liaison CN qui est très important (4,05 D) tend à former des associations antiparallèles de molécules. Si les autres dipôles sont alignés dans le même sens, ils favorisent la délocalisation du dipôle résultant et la longueur de la paire est voisine de la longueur moléculaire. Au contraire, si ces autres dipôles sont antiparallèles à celui de la liaison CN, ils entraînent la localisation de la composante longitudinale sur cette liaison terminale et favorisent la formation d'associations antiparallèles avec un faible taux de recouvrement. Dans la phase S_{Ad} il existe de faibles déplacements longitudinaux des centres de gravité qui sont d'autant plus faibles que la température est basse. Dans la phase S_{A2} caractérisée par un très faible recouvrement moléculaire, ces fluctuations sont amorties et on note un ordre antiferroélectrique [19].

Leadbetter *et al* [21-22] ont caractérisé par diffraction de rayons X la phase S_{Ad} pour un grand nombre de composés cyano. Ils ont pu établir en particulier, une relation simple entre l'épaisseur des couches smectiques et les dimensions des différentes parties de la molécule. Leur étude montre que pour ces composés, le recouvrement moléculaire s'effectue au niveau de l'ensemble : corps central rigide de la molécule et liaison CN.

Une étude théorique des transitions de phase a été proposée par Prost *et al* [23] qui utilisent l'expression de l'énergie libre de De Gennes - Landau. Dans ce travail, deux paramètres d'ordre supplémentaires sont introduits, l'un relatif à un ordre antiferroélectrique et l'autre à une densité de modulation. Ces auteurs ont ainsi pu rendre compte théoriquement de l'existence de transitions de phase S_A-S_A .

b) L'antiphase S_A^{\sim}

L'antiphase notée S_A^{\sim} a été révélée par l'étude de mélanges de deux composés : le DB5 et le C5 silbène [20]. La structure microscopique de cette phase a été précisée grâce aux diagrammes de diffraction de rayons X. Ces mélanges présentent les transitions de phases suivantes : $S_{A2} - S_A^{\sim} - S_{A1}$. Des transitions de type $S_A^{\sim} - S_{A1}$ [19] ont aussi été trouvées sur d'autres composés comme les mélanges de DB5 et de T8 ou comme le corps pur 4 - heptyphenyl (4' nitrobenzoyloxy) benzoate (DB_7NO_2) [24].

L'antiphase correspond à une phase smectique dans laquelle l'ordre monomoléculaire n'est pas perturbé tandis que l'ordre bicouche passe alternativement d'une position équivalente à une autre de façon périodique dans une direction parallèle aux couches [19].

Pour toutes ces phases, il faut signaler que la plupart des informations sont apportées par la diffraction de rayons X. Les observations au microscope polarisant ne permettent pas en effet de distinguer les différentes transitions $S_A - S_A$ sauf dans le cas de l'antiphase et uniquement sur la surface libre de gouttelettes [20].

Le description que nous avons faite et les exemples de composés donnés en référence sont loin d'être exhaustifs car beaucoup d'études ont été menées sur ce sujet.

I-2-3- LES PHASES SMECTIQUES B, G, E

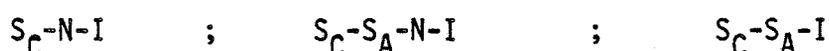
C'est encore essentiellement des études en diffraction de rayons X qui ont permis de caractériser ces phases ordonnées [25-30]. Les dimensions mesurées pour la structure de l'arrangement moléculaire sont petites par rapport à la taille des molécules. Il semble donc que la rotation des molécules autour de leur axe longitudinal doit se faire de façon d'autant plus coopérative que les phases sont plus ordonnées [10a]. Des études en diffusion de neutrons ont mis en évidence pour ce mouvement de rotation des temps de corrélation de l'ordre de 10^{-10} s [10b]. Un mécanisme aussi rapide pour une phase aussi ordonnée que la phase S_E correspond probablement à une rotation partielle, la structure se conservant pendant un temps grand vis-à-vis de ce temps de rotation.

I-2-4- LA PHASE SMECTIQUE C

Cette phase est caractérisée par l'angle d'inclinaison Ω que fait la direction moyenne des molécules avec la normale aux plans smectiques. Plusieurs modèles

théoriques ont été proposés pour interpréter les propriétés de cette structure biaxe. Elles peuvent être expliquées à partir d'interactions dipôle-dipôle [31] ou d'effets stériques [32], en supposant que la rotation des molécules autour de leur grand axe est bloquée. D'autres modèles, laissant libre cette rotation ont été suggérés. Ils font intervenir des interactions dipôle-dipôle [33] ou les propriétés d'orientation du tenseur de second rang des phases smectiques [34]. L'influence de dipôles dans la molécule [35] ainsi que des forces entre dipôles et dipôles induits [36] ont été étudiées. Un modèle tenant compte de l'ordre orientationnel des chaînes dans la molécule a aussi été proposé [37].

Entre la phase S_C et la phase isotrope I il peut exister différentes phases qui rendent possibles les séquences suivantes :



Signalons qu'il existe aussi la transition S_C-S_D sur laquelle nous n'insistons pas car nous n'avons pas étudié la phase smectique D.

A chacun des types de transition S_C-N et S_C-S_A correspond un comportement en fonction de la température différent pour la phase S_C . Ainsi, la valeur de Ω reste constante dans le premier cas tandis que, lorsque la température diminue, elle croît depuis une valeur nulle à la transition S_C-S_A , dans le second cas [38-39].

De nombreuses informations concernant cette phase biaxe ont été obtenues à l'aide de plusieurs méthodes de mesure [38]. La rotation des molécules autour de leur grand axe a été mise en évidence, dans cette phase, en utilisant la diffusion quasi-élastique de neutrons [40] ou la résonance quadrupolaire nucléaire [41]. Des mesures de paramètre d'ordre orientationnel et d'enthalpie de transition ont été effectuées à l'aide de méthodes magnétiques et calorimétriques [42]. La mesure de l'angle d'inclinaison Ω des molécules dans les couches smectiques a été faite sur différents composés en utilisant la Résonance Magnétique Nucléaire [43-44]. La Diffraction de rayons X [45], la spectroscopie Mössbauer [46] ou la Résonance Paramagnétique électronique [47-48]. La détermination de Ω a aussi été obtenue à l'aide de méthodes optiques [49-52] et en particulier des mesures interférométriques ont fourni avec une grande précision l'angle Ω près de la transition S_C-S_A [53].

I-2-5- LES AUTRES PHASES SMECTIQUES

Les phases smectiques citées jusqu'ici sont celles que nous avons étudiées en relaxation diélectrique. Mais il existe d'autres structures smectiques que nous allons présenter brièvement. On peut citer tout d'abord les phases chirales pour lesquelles il existe une distribution hélicoïdale de l'angle d'inclinaison [14].

On peut citer ensuite la mésophase non stratifiée S_D obtenue sur peu de produits et pour laquelle un modèle de structure définitif n'a pas encore été proposé [10a,54]

Il existe encore d'autres phases smectiques telles les phases S_J , S_K , S_X , S_0 , S_Q . Enfin, plus récemment, de nouvelles phases ont été mises en évidence. Nguyen Huu Tinh *et al* ont obtenu sur des composés purs les séquences suivantes : $S_{C2} - S_C - S_{Ad} - N - I$ et $S_7 - S_{C2} - S_{A2} - N - I$. L'appellation S_{C2} est donnée par analogie avec S_{A2} pour indiquer qu'il s'agit d'une phase S_C de type "bicouche". La phase S_7 apparaît comme une nouvelle structure lamellaire avec des couches bien séparées [55]. Ces auteurs ont aussi obtenu une nouvelle phase fluide constituée de rubans sur un composé appelé " $DB_8 NO_2$ ". La structure correspond à une configuration bicouche périodiquement perturbée par des effets de parois. Par analogie avec l'antiphase, cette nouvelle structure pourrait être dénommée S_C^{\sim} [12].

I-3- TECHNIQUES UTILISEES POUR CARACTERISER LES CRISTAUX LIQUIDES

Il existe un grand nombre de techniques permettant de caractériser les cristaux liquides. Chacune d'elles est sensible à des propriétés physiques, chimiques ou mécaniques du matériau considéré. Il n'est pas possible dans le cadre de ce travail de dresser un panorama complet de toutes ces techniques, cependant il nous a semblé utile de citer brièvement certaines méthodes d'investigation. Nous divisons ces techniques en trois catégories suivant que leur domaine d'application concerne les températures de transition et la structure des mésophases, la dynamique moléculaire ou l'ordre orientationnel. Les informations, fournies par ces méthodes, qui sont utiles dans notre travail sont de deux types. D'une part, elles concernent les résultats que nous utilisons directement dans l'étude de la relaxation diélectrique, comme le paramètre d'ordre. D'autre part, elles concernent les résultats que nous pouvons comparer à ceux obtenus dans notre travail, comme les temps caractéristiques des mouvements moléculaires.

I-3-1 LES TEMPERATURES DE TRANSITION ET LA STRUCTURE DES MESOPHASES

a) Méthodes calorimétriques et optiques

Ces méthodes permettent de préciser les températures et la nature des transitions de phase et d'établir ainsi dans beaucoup de cas la séquence de phases de l'échantillon étudié. La connaissance des températures de transition de phase est évidemment importante pour la caractérisation diélectrique d'un matériau. Parmi les méthodes calorimétriques, nous pouvons citer l'analyse enthalpique différentielle qui est une méthode couramment utilisée pour détecter des transitions de phase du premier ordre en mesurant les variations d'enthalpie de transition [56].

Les changements de phase du premier ordre effectués sous pression constante, s'accompagnent généralement d'une variation du volume molaire. Cette propriété est mise à profit dans certains dispositifs dits dilatométriques [57]. Récemment, à l'Université de Lille une méthode dite barométrique ou quasi-isochore a été développée [58]. Le dispositif appelé métabolomètre mesure les variations de pression aux transitions de phase d'un échantillon placé dans une enceinte fermée dilatable. Les méthodes optiques permettent l'étude de diagrammes de phases. La méthode de contact permet d'observer les miscibilités de deux corps dans une phase donnée. La texture d'une mésophase peut être déterminée dans certains cas par une méthode microscopique utilisant des polariseurs croisés [59].

b) Méthode de diffraction de rayons X

La méthode de diffraction de rayons X est particulièrement bien adaptée à la caractérisation de la structure des mésophases [10c]. Nous avons pu ainsi dans plusieurs cas comparer nos résultats à ceux fournis par cette méthode, notamment en ce qui concerne l'étude de la phase S_C . La diffraction de rayons X permet à partir de l'étude directe du cliché d'obtenir un grand nombre d'informations. En particulier, lorsque le faisceau incident est parallèle aux plans smectiques, les tâches de diffraction obtenues correspondent aux réflexions de Bragg sur les couches smectiques. On obtient directement dans ce cas, l'épaisseur des couches smectiques. Lorsque le faisceau incident est perpendiculaire aux couches smectiques, les tâches de Bragg sont caractéristiques de l'ordre dans les couches. Les paramètres de la maille orthorhombique dans le cas des phases smectiques très ordonnées peuvent être déterminés. Dans le cas des phases biaxes, l'angle d'inclinaison des molécules peut être déterminé soit sur le cliché obtenu à partir d'un échantillon orienté, soit par la mesure de l'épaisseur de couche sur des spectres de poudre. La diffraction de rayons X, a en particulier, fourni de nombreuses informations sur la structure des différentes phases S_A qui ne pouvaient être différenciées par microscopie [19].

I-3-2 LES TEMPS CARACTERISTIQUES DE LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE

a) Diffusion quasi-élastique de neutrons

Cette méthode permet d'obtenir des informations sur les mouvements moléculaires et en particulier sur les temps de corrélation des mouvements de diffusion rotationnelle des molécules. Ces informations peuvent donc être comparées aux temps de relaxation diélectrique correspondant aux mouvements de rotation et de libration de la molécule.

La méthode peut en fait être considérée comme une mesure du carré moyen du déplacement des molécules à une échelle microscopique. Les informations sont obtenues

à partir de l'étude de la forme de raie donnée par le faisceau diffusé. La largeur de cette raie est liée à la résolution de l'appareil et au mouvement des particules. L'application de cette méthode à l'étude des cristaux liquides demande un appareillage de haute résolution [60]. Un autre inconvénient de la méthode est la quantité de produit nécessaire à la mesure puisque la taille de l'échantillon est de l'ordre de 2,5 cm de diamètre pour 1 mm d'épaisseur. Cependant, la valeur du temps de corrélation de diffusion rotationnelle pour les molécules de cristaux liquides a pu être obtenue et l'utilisation de molécules partiellement deutériées a mis en évidence des mouvements de chaînes plus rapides que ceux du corps de la molécule. L'ordre de grandeur du temps caractéristique du mouvement de rotation de la molécule autour de son axe longitudinal dans différentes phases smectiques est de 10^{-10} - 10^{-11} s [10b] [40]. Volino *et al* ont montré que la diffusion incohérente quasi-élastique de neutrons peut être utilisée pour l'étude de l'ordre orientationnel dans les cristaux liquides [61]. Ces auteurs distinguent dans le spectre une composante large et une autre plus étroite. La largeur de la première est liée à l'échelle des temps des mouvements moléculaires tandis que l'intensité relative de la seconde donne des informations sur l'ordre moléculaire. Toutefois, cette dernière information est plus difficile à obtenir et il est nécessaire de faire intervenir différents modèles.

b) Spectrométrie Infra-Rouge Lointain

La spectrométrie Infra-rouge Lointain (I.R.L.) permet aussi d'étudier la dynamique moléculaire en apportant des informations sur les mouvements intramoléculaires. En tenant compte de celles-ci, nous avons pu interpréter la partie très haute fréquence de certains spectres diélectriques que nous avons relevés.

Evans *et al* ont mis en évidence la présence de modes de libration dans le spectre du 7CB [62]. Au laboratoire, récemment une étude IRL a été effectuée sur une série de composés cyanobiphényles. Decoster a montré que dans la gamme de fréquences 500-6000 GHz la vibration γ de la liaison CN explique en partie les propriétés spectrales obtenues sur ces composés. A partir de la mesure de l'anisotropie IRL, il a proposé une méthode de détermination du paramètre d'ordre. Toutefois, la précision de la détermination est limitée à cause de l'absence de mode de vibration pur, isolé et bien défini par rapport à l'axe moléculaire dans cette bande de fréquences [63].

I-3-3 L'ORDRE ORIENTATIONNEL

Diverses méthodes permettent d'étudier l'ordre orientationnel dans les cristaux liquides qui peut être caractérisé par les quantités $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ (*). Le paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ est une information que nous utilisons directement par exemple dans le cas de l'étude de la phase S_C . Dans d'autres cas, nous comparons la valeur que nous déduisons à partir de l'étude de la relaxation diélectrique avec celle fournie par d'autres méthodes.

a) Mesure de l'anisotropie magnétique

La mesure des composantes du tenseur susceptibilité magnétique des cristaux liquides permet d'obtenir la valeur du paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ [3]. Gasparoux *et al* indiquent que l'anisotropie magnétique est directement liée à $\langle P_2 \rangle$ et étudient le comportement magnétique de divers matériaux dans leurs phases nématique et smectique A en fonction de la température [64]. D'autres auteurs utilisent la même méthode sur différents composés et signalent que la valeur de $\langle P_2 \rangle$ est obtenue avec une précision de 10 % [65].

b) Diffusion Raman

L'étude de l'état de polarisation de la lumière Raman diffusée par une substance orientée permet d'obtenir $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ [10] [66]. Des informations sur l'ordre des chaînes des molécules peuvent aussi être obtenues en étudiant les raies attribuables à ces chaînes. Ainsi, un préordre des chaînes alkyles a pu être mis en évidence dans la phase isotrope de deux composés [67]. Decoster a récemment mesuré $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ en utilisant les raies dues aux liaisons CN et CC pour les substances suivantes :

- 4 - cyano - 4' - heptylbiphenyl (7CB)
- 4 - cyano - 4' - octylbiphenyl (8CB)
- 4 (4' heptyle - cyclohexyle) cyanobenzène (PCH7).

Il a montré en particulier que la valeur du $\langle P_4 \rangle$ des deux premiers composés est négative dans une certaine gamme de températures [63] [68].

c) Méthodes de résonance

Les méthodes de résonance nucléaire (RMN) ou électronique (RPE) permettent

 (*) $\langle P_4 \rangle = \frac{1}{8} \langle 35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3 \rangle$ peut être relié au carré moyen des fluctuations dans la quantité $\langle P_2 \rangle$. C'est un paramètre qui apporte une information sur la manière dont sont distribués les axes moléculaires.

aussi de mesurer le paramètre d'ordre. Les protons des molécules de cristaux liquides constituent une sonde directe d'étude pour la méthode de RMN. Cependant, lorsque le nombre de protons est élevé, le spectre se complique et s'élargit à cause de l'augmentation du nombre de couplages intramoléculaires. Il reste possible pour simplifier les spectres de deutérer partiellement les molécules.

Pour utiliser la méthode de R.P.E., il est par contre nécessaire d'incorporer au matériau une sonde dans le cas où les molécules des cristaux liquides ne possèdent pas d'électrons célibataires. Le spectre obtenu est alors relativement simple et caractéristique de la sonde dans son environnement. Les radicaux libres nitroxydes ont souvent été utilisés pour ce type d'étude. Mais, il faut remarquer que cette méthode caractérise l'ensemble mésomorphe-sonde et non pas uniquement le cristal liquide.

Ces deux méthodes de résonance ont fourni des valeurs de $\langle P_2 \rangle$ en bon accord avec la théorie du champ moyen de Maier-Saupe pour la phase nématique de plusieurs composés [10e-10f]. Elles ont aussi permis d'obtenir des informations sur les phases smectiques et en particulier des études en RPE ont précisé l'organisation moléculaire de la phase smectique C [69].

Cette énumération de techniques de mesure n'est certainement pas exhaustive puisque d'autres méthodes (utilisation de l'effet flexoélectrique [70], de l'effet Kerr [71], mesures de fluorescence [72] ...) contribuent à caractériser de façon spécifique les cristaux liquides. Elle permet cependant de situer les informations apportées par notre étude de la relaxation diélectrique parmi celles obtenues à partir de différentes sources.

Il faut de nouveau le caractère d'ordre. Les notions des échelles de classes 11-
 autres, notamment une seule classe d'étude pour la méthode de RM (Cronbach),
 lorsque la notion de classe est élevée, la notion de classe est d'ordre 11.
 cours de la supposition au moins de classes intermédiaires. Il n'est pas
 Die pour limiter les échelles de données partiellement les échelles.
 Pour être tel, la notion de P.E., il est en outre nécessaire d'ordonner
 les au moins une seule dans le cas où les notions des échelles d'ordre ne
 possèdent pas d'échelles relatives. Le spectre d'ordre est ainsi relatif, venant
 simple et caractéristique de la zone dans son environnement. Les notions d'ordre
 relatives ont souvent été étudiées pour ce type d'étude. Mais, si les notions
 que cette notion caractéristique d'ordre-mémoire-ordre et non par conséquent la
 notion d'ordre.

Ces deux notions de notions ont donné des valeurs de $< P >$ en un accord
 avec la notion de chaque moyen de mesure pour la phase relative de notions
 classes [10-10]. Elles ont aussi permis d'obtenir des informations sur les notions
 relatives en un certain nombre de cas en RM ont permis l'organisation de la
 notion de la phase relative C [10].

Cette organisation de notions de mesure n'est certainement pas exhaustive
 puisque d'autres notions (notion de l'effet d'inductivité [10], la notion
 des notions [10], notions de l'inductivité [10], l'inductivité à caractère de
 façon relative les notions relatives. Elle permet cependant de donner des notions
 notions relatives par notre étude de la notion d'inductivité parmi celles que
 nous a permis de différentes notions.

CHAPITRE II

LA RELAXATION DIÉLECTRIQUE

Dans ce chapitre, nous rappelons tout d'abord la signification des polarisations statique et dynamique pour les matériaux polaires. Nous insistons en particulier sur l'intérêt qu'apporte l'analyse du régime dynamique pour l'étude des matériaux.

Après avoir donné l'expression qui relie la permittivité complexe à la fonction d'autocorrélation moléculaire $\Phi(t)$, nous présentons un formalisme qui permet de calculer cette fonction $\Phi(t)$ dans les cristaux liquides.

Afin d'interpréter les résultats expérimentaux obtenus à différentes températures, nous sommes amenés ensuite à étudier le comportement d'un domaine de relaxation en fonction de la température. Enfin, pour situer notre travail expérimental, nous présentons les études diélectriques déjà effectuées sur les cristaux liquides et en particulier sur leurs phases smectiques.

II-1- GENERALITES

La relaxation diélectrique dans les liquides moléculaires est souvent liée à des mécanismes de réorientation dipolaire. La polarisation du matériau est due à la réorientation de dipôles élémentaires portés par les différentes parties de la molécule.

Dans le cas des cristaux liquides, certains dipôles possèdent plusieurs positions d'équilibre discrètes, séparées par des barrières de potentiel pouvant être élevées par rapport à kT . En particulier, la composante dipolaire longitudinale de la molécule possède deux positions d'équilibre séparées par une barrière de potentiel qui caractérise l'ordre nématique à grande distance. A cause de l'agitation thermique, le dipôle considéré peut effectuer des rotations et passer d'une position d'équilibre à une autre en franchissant la barrière qui les sépare.

Le spectre diélectrique est caractérisé par plusieurs zones d'absorption d'énergie qui résultent des différents mécanismes de réorientation dipolaire et qui sont situées dans des bandes de fréquences correspondant aux temps caractéristiques de ces mécanismes.

II-2- POLARISATION STATIQUE ET POLARISATION DYNAMIQUE

La polarisation statique \vec{P} d'un matériau, qui représente le moment électrique par unité de volume, est reliée au champ électrique appliqué \vec{E} et à la permittivité relative ϵ' du matériau par la relation :

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\epsilon' - 1) \vec{E} \quad (\text{II-1})$$

avec
$$\epsilon_0 = \frac{1}{36 \cdot \pi \cdot 10^9} \text{ F/m}$$

Lorsqu'on applique à un instant donné un champ continu \vec{E} , le matériau se polarise et au bout d'un temps suffisamment long, la polarisation statique du diélectrique résulte de la somme vectorielle des polarisations liées aux différents mécanismes de réorientations.

Les résultats fournis par l'étude statique d'un matériau sont donc liés en général à un ensemble de mécanismes. Cette absence de sélectivité fait apparaître le manque de richesse des informations ainsi obtenues.

Lorsqu'on applique au diélectrique un champ alternatif de fréquence F , la polarisation du matériau varie avec F . Aux très basses fréquences, tous les mécanismes participent à la polarisation et \vec{P} reste en phase avec \vec{E} . Lorsque F est du même ordre de grandeur que la fréquence caractéristique F_m du mécanisme le plus lent,

il y a absorption d'énergie et les vecteurs \vec{P} et \vec{E} sont déphasés. Dans ce cas, la polarisation et la permittivité peuvent être représentées par des quantités complexes. La permittivité complexe relative a, de ce fait, la forme suivante :

$$\epsilon^* = \epsilon' - j \epsilon'' \quad (\text{II-2})$$

Dans cette relation, les composantes réelle ϵ' et imaginaire ϵ'' sont caractéristiques des phénomènes de dispersion et d'absorption. Lorsque $F \gg F_m$, le mécanisme le plus lent n'intervient plus et le même raisonnement peut être fait successivement sur les mécanismes de fréquences caractéristiques de plus en plus élevées. Par conséquent, lorsque la fréquence croît, le nombre de mécanismes participant à la polarisation dynamique diminue. Ceci permet, dans les cas favorables, d'étudier séparément les contributions des différents mécanismes. On comprend dès lors l'intérêt d'une étude diélectrique à large bande de fréquences [1].

Le régime dynamique fait donc apparaître dans le spectre une succession de zones d'absorption d'énergie appelées domaines. La position en fréquence de chacun d'entre eux correspond à la fréquence caractéristique d'un mécanisme particulier. L'étude des paramètres : amplitude, fréquence critique, distribution, caractérisant ces domaines en fonction d'un autre paramètre comme la température donne par conséquent des informations sur les mécanismes responsables de la polarisation. Cette sélectivité montre la richesse du régime dynamique par rapport au régime statique. Certaines modifications des domaines en fonction d'un paramètre peuvent même n'entraîner aucune variation dans le régime statique. En effet, il suffit par exemple que des variations d'amplitude de différents domaines se compensent pour que la contribution résultante soit nulle ou très faible sur la permittivité statique.

II-3- PERMITTIVITE COMPLEXE D'UN DOMAINE DE RELAXATION

II-3-1- EXPRESSION DE LA PERMITTIVITE COMPLEXE

Lorsqu'un domaine d'absorption est lié à un mécanisme de relaxation pur de temps caractéristique τ ou de fréquence critique F_c ($F_c = \frac{1}{2\pi\tau}$), il est dit non distribué et la permittivité complexe obéit aux équations de Debye [2] :

$$\epsilon^* = \epsilon' - j \epsilon'' = \epsilon_\infty' + \frac{\delta}{1 + j\omega\tau}$$

$$\epsilon' = \epsilon_\infty' + \frac{\delta}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (\text{II-3})$$

$$\epsilon'' = \frac{\delta\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$

Avec dans ces expressions :

$$\delta = \epsilon'_s - \epsilon'_\infty = 2 \epsilon''_{\max}$$

où ϵ'_s et ϵ'_∞ représentent les permittivités aux fréquences, respectivement très petites et très grandes par rapport à F_c . ϵ''_{\max} est l'amplitude du domaine de relaxation.

II-3-2- REPRESENTATIONS GRAPHIQUES DE LA PERMITTIVITE COMPLEXE

Les représentations graphiques habituellement utilisées sont données par les figures II-1 et II-2.

Le diagramme de Cole et Cole^[3] est une représentation donnant $\epsilon'' = f(\epsilon')$ avec la fréquence comme paramètre. Il a l'avantage de contenir, en un seul graphe, toutes les informations. On remarque que dans le cas d'un domaine non distribué le diagramme a la forme d'un demi-cercle centré sur l'axe des abscisses.

II-3-3- ETUDE DES DISTRIBUTIONS DES TEMPS DE RELAXATION

Lorsqu'un domaine d'absorption n'est pas lié à un seul mécanisme de relaxation, sa forme est distribuée. Dans ce cas, différentes méthodes ont été proposées pour analyser la distribution des temps de relaxation. Elles font appel soit à des fonctions empiriques, soit à une décomposition du diagramme en domaines élémentaires.

a) Utilisation de fonctions empiriques

Différentes expressions empiriques permettent de décrire l'évolution de la permittivité mesurée. Les deux plus connues sont :

- la relation de Cole et Cole^[3], utilisée dans le cas de diagrammes en arcs de cercle :

$$\epsilon^* = \epsilon'_\infty + \frac{\delta}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (\text{II-4})$$

où α est un paramètre caractérisant la distribution.

- la relation de Davidson et Cole^[4], utilisée dans le cas de diagrammes asymétriques :

$$\epsilon^* = \epsilon'_\infty + \frac{\delta}{(1 + j\omega\tau)^\beta} \quad (\text{II-5})$$

où β est le paramètre de distribution.

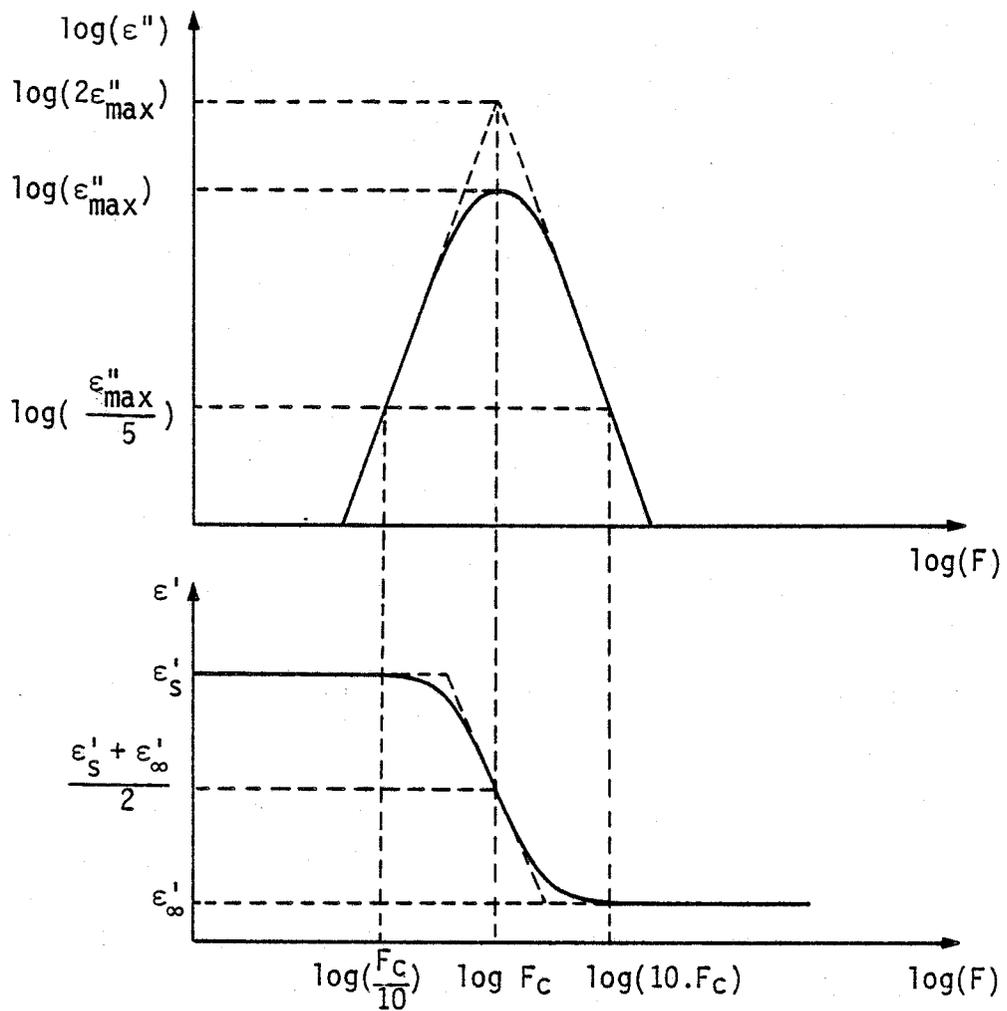


Figure II-1- Evolution de ϵ'' et ϵ' en fonction de F pour un domaine de type Debye

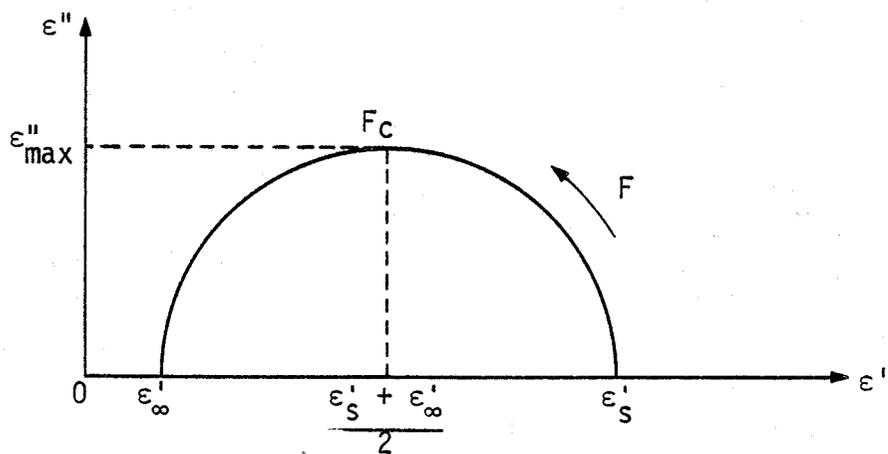


Figure II-2- Diagramme de Cole et Cole pour un domaine de type Debye

b) Utilisation de décompositions en domaines élémentaires

Lorsque la totalité de l'absorption relevée résulte de la contribution d'un nombre fini de mécanismes, il est possible de considérer le domaine distribué comme la superposition d'un nombre fini de domaines élémentaires. Deux méthodes, assez voisines, ont été proposées pour analyser le diagramme d'absorption. Leur principe consiste à écrire la permittivité complexe sous la forme :

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^N \frac{\Delta_j}{1 + j\omega\tau_j} \quad (\text{II-6})$$

Dans cette expression, les paramètres Δ_j et τ_j caractérisent l'amplitude et le temps caractéristique de chacun des N domaines liés aux différents mécanismes. Ces méthodes utilisent un traitement numérique qui après un processus d'itérations fournit les valeurs Δ_j et τ_j donnant la meilleure approche du spectre expérimental.

- La première méthode a été mise au point à Lille^[5]. Elle consiste, dans une première étape, à partir de l'examen des courbes $\epsilon'' = f(F)$ et $\epsilon' = f(F)$ de préciser le nombre minimum N de domaines nécessaires et de donner l'ordre de grandeur des Δ_j et des τ_j . Dans une deuxième étape, le traitement numérique ajuste ces valeurs.

- La deuxième méthode a été mise au point au laboratoire de spectrométrie temporelle et fréquentielle de Bordeaux^[6]. Elle recherche, dans une première phase, l'allure de la fonction de distribution $g(\tau)$ qui intervient lorsqu'on écrit, d'une façon générale, la permittivité complexe sous la forme :

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \int_0^\infty \frac{g(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau \quad (\text{II-7})$$

La fonction de distribution est obtenue à partir d'une technique de déconvolution en utilisant des traitements numériques de transformée de Fourier, d'interpolation et de lissage. La deuxième phase est identique à celle de la première méthode.

II-4- THEORIES SUR LA RELAXATION DIELECTRIQUE

De nombreux modèles théoriques ont été proposés pour interpréter les mécanismes de relaxation diélectrique liés aux mouvements de dipôles par dessus une barrière de potentiel. Il faut distinguer deux types de problèmes. D'une part, il existe des modèles théoriques qui relient la permittivité complexe mesurée à la fonction d'autocorrélation dipolaire. D'autre part, il existe des modèles qui permettent de calculer cette fonction d'autocorrélation.

II-4-1- RELATION ENTRE LA PERMITTIVITE COMPLEXE ET LA FONCTION D'AUTOCORRELATION
DIPOLAIRE

De nombreux auteurs ont proposé différentes théories pour relier la permittivité complexe, qui est une grandeur macroscopique, directement accessible expérimentalement, à la fonction d'autocorrélation dipolaire qui doit être calculée à partir de grandeurs microscopiques. Nous proposons dans l'annexe I un bref rappel historique de ces théories et présentons ici le résultat obtenu par Luckhurst et Zannoni^[7]. Ces auteurs qui utilisent le formalisme de la réponse linéaire indiqué par Titulaer et Deutch obtiennent une relation qui présente l'avantage de s'appliquer aux milieux anisotropes. Leur expression relie le tenseur permittivité complexe dépendant de la fréquence d'un système polaire anisotrope à la fonction d'autocorrélation du moment dipolaire d'une petite région du milieu considéré. Lorsque la région est de forme sphérique et que la permittivité des parties intérieure et extérieure de cette région sont identiques, la relation proposée s'écrit :

$$\frac{[\epsilon_{ii}^* - \epsilon_{ii}(\infty)] [2\epsilon_{ii}^* + \epsilon_{ii}(\infty)]}{\epsilon_{ii}^*} = \frac{[\epsilon_{ii}(0) - \epsilon_{ii}(\infty)] [2\epsilon_{ii}(0) + \epsilon_{ii}(\infty)]}{\epsilon_{ii}^*(0)} \mathcal{L}[-\dot{\phi}_{ii}(t)] \quad (II-8)$$

Dans cette expression $\epsilon_{ii}^* = \epsilon_{ii}(\omega)$ sont les composantes principales du tenseur permittivité complexe à toutes les fréquences tandis que $\epsilon_{ii}(0)$ et $\epsilon_{ii}(\infty)$ sont celles aux fréquences respectivement nulle et infinie. $\dot{\phi}_{ii}(t)$ est la dérivée du tenseur d'autocorrélation et \mathcal{L} désigne la transformée de Laplace :

$$\mathcal{L}[\dot{\phi}_{ii}(t)] = \int_0^\infty -\dot{\phi}_{ii}(t) e^{-j\omega t} dt \quad (II-9)$$

Dans le cas des systèmes isotropes la relation obtenue est identique à celle proposée par Klug *et al*^[8] et Nee et Zwanzig^[9] :

$$(\epsilon^* - \epsilon_\infty)(2\epsilon^* + \epsilon_\infty)/\epsilon^* = [(\epsilon_s - \epsilon_\infty)(2\epsilon_s + \epsilon_\infty)/\epsilon_s] \mathcal{L}[-\dot{\phi}(t)] \quad (II-10)$$

Lorsqu'on applique ces relations au cas des cristaux liquides, quelques simplifications peuvent être faites compte tenu de la symétrie de ces mésophases. En fait, il faut considérer uniquement deux équations relatives aux composantes de la permittivité complexe respectivement parallèle ou perpendiculaire au directeur. Une première hypothèse simplificatrice est de considérer la petite région de l'échantillon, intervenant dans le formalisme, composée de plusieurs molécules et de forme sphérique. De ce fait, la relation (II-8) s'applique directement dans les deux directions de mesure et il reste à exprimer le tenseur d'autocorrélation macroscopique.

En général, la fonction d'autocorrélation est donnée par la relation :

$$\Phi(t) = \frac{\sum_i \langle \mu_i(0) \cdot \mu_i(t) \rangle + \sum_{i>j} \langle \mu_i(0) \cdot \mu_j(t) \rangle}{\sum_i \langle \mu_i(0) \cdot \mu_i(0) \rangle + \sum_{i>j} \langle \mu_i(0) \cdot \mu_j(0) \rangle} \quad (\text{II-11})$$

où μ_i est le moment dipolaire permanent de la i ème molécule, Le symbole $\langle A \rangle$ désigne la valeur moyenne de la grandeur A prise sur un ensemble canonique décrivant l'état du système en l'absence de champ électrique appliqué. La deuxième hypothèse simplificatrice est de négliger la corrélation entre les moments dipolaires des différentes molécules. La relation (II-11) se réduit alors à la fonction d'autocorrélation d'une simple molécule. Avec cette hypothèse, généralement adoptée, on obtient finalement la relation :

$$\Phi(t) = \frac{\langle \mu(0) \cdot \mu(t) \rangle}{\langle \mu(0) \cdot \mu(0) \rangle} \quad (\text{II-12})$$

II-4-2- CALCUL DE LA FONCTION D'AUTOCORRELATION MOLECULAIRE

Un des premiers essais d'interprétation de la relaxation diélectrique dans la phase nématique des cristaux liquides a été effectué par Meier et Saupe^[10]. Cependant le premier modèle théorique permettant d'expliquer les résultats obtenus dans les deux directions de mesure suivant que le champ électrique alternatif est parallèle ou perpendiculaire au directeur a été proposé par Martin, Meier et Saupe en 1971. Cette étude a été reprise en utilisant un formalisme plus général et plus élégant par Nordio, Rigatti et Ségré en 1973. Nous allons rappeler brièvement le premier modèle en précisant les hypothèses de départ, son domaine d'application et les résultats essentiels. Nous présentons ensuite le second modèle en mettant en évidence les améliorations qu'il apporte.

a) Modèle de Martin, Meier et Saupe^[11]

Ce modèle est fondé sur une extension du modèle de Debye pour molécules polaires aux systèmes anisotropes. Il permet de prendre en compte le potentiel orientateur responsable de l'état nématique. Les hypothèses de départ sont les suivantes :

- utilisation d'un modèle de diffusion pour la réorientation moléculaire,
- introduction d'un potentiel nématique de forme simple :

$$U_N = U_0 \sin^2 \theta$$

où U_0 désigne la hauteur de la barrière de potentiel

- le moment dipolaire porté par la molécule est colinéaire à son grand axe
- les interactions à courte distance sont négligées.

Suivant que le champ électrique \vec{E} est parallèle ou perpendiculaire au directeur \vec{n} les résultats essentiels sont les suivants :

. Pour $\vec{E} // \vec{n}$, le formalisme met en évidence un domaine de relaxation de type Debye qui est lié au mouvement de réorientation de la molécule autour de son axe transversal par-dessus la barrière de potentiel. Le temps caractéristique de ce domaine est supérieur à celui obtenu en phase isotrope. Les auteurs introduisent un facteur g appelé "facteur de retard" qui caractérise le rapport de ces temps de relaxation. L'énergie d'activation du mécanisme correspondant en phase nématique est importante.

. Pour $\vec{E} \perp \vec{n}$, la théorie montre que la polarisation résulte de la superposition de plusieurs mécanismes de relaxation de type Debye. Seul le premier mécanisme, compte tenu de son amplitude, doit être pris en considération. Il est lié au mouvement de libration de rotation de la molécule autour d'un axe transversal. Le temps caractéristique de ce domaine est plus petit que celui obtenu en phase isotrope et son énergie d'activation est faible.

b) Modèle de Nordio, Rigatti et Segrè^[12]

Nordio *et al* ont proposé un modèle qui présente une plus grande souplesse d'utilisation que le précédent. En particulier :

- le moment dipolaire porté par la molécule est quelconque
- le potentiel orientateur peut être modifié facilement car il est introduit dans la théorie sous la forme d'un développement en polynômes de Legendre.

Toutefois, comme le modèle précédent, il est fondé sur un modèle de diffusion et il ne prend pas en compte les interactions à courte distance.

L'utilisation du formalisme des matrices de Wigner ramène la résolution de l'équation de diffusion à un calcul de valeurs propres et de vecteurs propres. Ces quantités fournissent les temps caractéristiques et les amplitudes des différents mécanismes de relaxation.

Dans l'article original, la publication des résultats de cette théorie est restée partielle, c'est pourquoi LIPPENS, WACRENIER et moi-même avons repris le calcul indiqué par les auteurs. Nous avons poursuivi leur travail afin de disposer d'un ensemble aussi complet que possible des différents paramètres théoriques. Nous avons reporté dans l'annexe II le rappel de cette théorie ainsi que tous les résultats que nous avons obtenus.

L'utilisation de ce modèle pour l'étude de la phase nématique permet de retrouver les résultats de Martin, Meier et Saupe lorsqu'on tient compte des conditions particulières d'application de leur théorie.

c) Généralisation du formalisme

Pour interpréter une grande partie de nos résultats expérimentaux nous avons appliqué ce formalisme à l'étude des phases smectiques. Dans le cas des phases smectiques A ceci ne présente pas de difficultés particulières. En effet, comme dans la phase nématique, l'orientation des molécules en phase smectique A est parallèle au directeur et les mouvements moléculaires décrits par la théorie sont semblables.

Pour étudier les autres phases smectiques, il est nécessaire de généraliser les relations (A-II-14) qui ont été établies dans le cas où la direction du champ électrique est parallèle ou perpendiculaire au directeur du cristal liquide. Pour interpréter certains résultats expérimentaux, il apparaît nécessaire de connaître les fonctions de corrélation correspondant à une direction de mesure quelconque par rapport à l'axe optique. Nous avons effectué ce calcul qui est en fait une généralisation de la théorie de Nordio *et al* et nous donnons dans l'annexe A-III les relations obtenues (A-III-3). Celles-ci nous ont permis d'étudier un certain nombre de systèmes pour lesquels toutes les molécules ou une partie d'entr'elles ont une direction moyenne quelconque. De telles situations se rencontrent par exemple lorsque l'échantillon n'est pas orienté de façon homogène ou lorsqu'il existe au sein de l'échantillon des groupes de molécules qui n'ont pas la même orientation que la plupart des molécules. C'est aussi le cas des phases biaxes comme la phase S_C dont la configuration moléculaire est différente selon que le produit présente une transition S_C-N ou S_C-S_A et qui sera traité dans le chapitre VII de notre travail.

II-5- ETUDE DE L'EVOLUTION D'UN DOMAINE DE RELAXATION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

L'étude de l'évolution de la fréquence critique d'un domaine de relaxation en fonction de la température peut fournir la valeur de l'énergie d'activation du mécanisme responsable de ce domaine. De même, on peut penser obtenir aussi la valeur des coefficients de diffusion qui interviennent dans ce mécanisme. En effet, dans le formalisme de Nordio *et al*, le temps caractéristique d'un domaine de relaxation est lié à la composante D_{\perp} du tenseur de diffusion rotationnelle perpendiculaire à l'axe de symétrie moléculaire par la relation^[12]:

$$\tau_{\rho m}^k = - \frac{1}{D_{\perp} \cdot \alpha_{\rho m}^k}$$

où $\alpha_{\rho m}^k$ est un paramètre théorique calculé en fonction du paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ (Annexe II).

L'application de cette relation devrait permettre d'obtenir D_{\perp} , cependant l'examen de celle-ci appelle plusieurs remarques. Tout d'abord, cette relation théorique intervient dans un formalisme fondé sur une équation de diffusion rotationnelle. Ensuite, cette théorie qui utilise la fonction d'autocorrélation du moment

dipolaire ne fait intervenir ni les interactions à courte distance entre molécules ni les effets stériques importants. Enfin, la loi d'évolution de F_C en fonction de la température peut être assez compliquée. Il existe en effet deux lois qui permettent de décrire les propriétés cinétiques des solides ou des liquides.

Tout d'abord, citons la loi d'Arrhénius qui est généralement utilisée :

$$F_C = F_0 \cdot \exp\left(-\frac{W}{kT}\right)$$

où la fréquence caractéristique du mécanisme considéré est liée à deux paramètres : W et F_0 .

Dans un solide, W est relié à la barrière de potentiel que doit franchir une particule pour passer d'une position de réseau à une autre. Dans un liquide F_0 dépend de la température, mais si faiblement que l'on peut encore avec une bonne approximation utiliser la loi d'Arrhénius. Pour les cristaux liquides dont la configuration est intermédiaire entre les solides et les liquides, la plupart des auteurs admettent que F_0 est indépendant de la température dans la gamme d'existence des mésophases [13].

L'analyse des résultats expérimentaux peut alors être faite en traçant $\log(F_C)$ en fonction de $1/T$. Le diagramme obtenu est une droite qui fournit les deux paramètres W et F_0 . Böttcher et Bordewijk [14] ont exprimé cette loi sous différentes formes à partir d'une étude des processus de réorientation activée effectuée par Brot [15]. Cet auteur montre que d'une façon générale, le facteur pré-exponentiel intervenant dans la loi d'Arrhénius est de l'ordre de $10^{12} - 10^{13} \text{ s}^{-1}$.

Il est aussi possible de décrire les propriétés cinétiques des solides et des liquides en utilisant le concept de volume libre [16]. Cette approche conduit à une relation appelée loi de Vogel-Fulcher :

$$F_C = C \cdot T^{1/2} \exp\left(-\frac{T_a}{T - T_0}\right)$$

Dans cette relation, trois paramètres interviennent. T_a est lié au volume libre critique nécessaire au mouvement considéré ainsi qu'à un coefficient d'expansion thermique. T_0 est une température inférieure à la température de fusion à laquelle le volume libre disparaît, C est un coefficient exprimé en $\text{Hz} \cdot \text{K}^{-1/2}$ [17]. Le terme $T^{1/2}$ est introduit pour caractériser l'évolution des mouvements de translation et de rotation d'une molécule libre en fonction de la température.

En général, la gamme de températures présentée par le composé mésomorphe est trop petite pour obtenir la valeur de ces trois coefficients. Toutefois, Zeller a pu mesurer dans quelques cas particuliers l'évolution de la fréquence critique du mouvement de basculement des molécules sur une grande gamme de températures [18].

En particulier, il a pu étudier le pentylcyanobiphényle entre la température de transition T_{NI} de 32°C et la température de -63°C obtenue grâce à l'état de surfusion de la phase nématique. Sur cette grande gamme de températures, il a pu montrer que l'évolution de F_C avec $1/T$ n'était pas linéaire. La loi de Vogel-Fulcher permet alors d'approcher la courbe expérimentale tout au moins sur la partie basse température. Il a pu ainsi donner des valeurs numériques aux coefficients C , T_0 et T_a . Toutefois, la signification physique de ces paramètres n'est pas évidente. Krüger^[13] signale que pour la détermination des coefficients de diffusion on peut utiliser l'une ou l'autre des lois mais comme ces coefficients dépendent du paramètre d'ordre, lui-même dépendant de la température, l'énergie d'activation obtenue n'a pas une signification physique simple. Après avoir établi un panorama des résultats de mesures de coefficients de diffusion obtenus par différentes méthodes, cet auteur aboutit à la conclusion que dans la plupart des cas les courbes expérimentales obéissent à la loi d'Arrhénius.

Enfin, Williams^[19] signale aussi que cette loi reste valable pour des gammes de température restreintes, ce qui est le cas des différentes phases des cristaux liquides. Il propose d'appeler "énergie d'activation apparente" le paramètre W . Lorsque la valeur de W est grande, par exemple supérieure à 2 eV , ce paramètre ne peut pas être considéré comme une énergie d'activation nécessaire au mouvement de réorientation moléculaire. Des valeurs aussi importantes peuvent être dues à des mouvements coopératifs d'un grand nombre de molécules.

Nous verrons dans les chapitres V et VI que l'interprétation de l'évolution de la fréquence critique des domaines de relaxation dans les différentes mésophases pose effectivement des problèmes.

II-6- ETUDES EXPERIMENTALES EFFECTUEES SUR LES CRISTAUX LIQUIDES

Le nombre de travaux effectués sur les cristaux liquides en utilisant la méthode diélectrique est assez important et il serait fastidieux d'en faire une récapitulation complète. Les informations apportées par cette méthode sont issues de l'étude du régime statique ou du régime dynamique. Nous avons montré l'apport essentiel de l'analyse des spectres relevés à large bande de fréquences dans les deux directions de mesures $\vec{E} \parallel \vec{n}$ et $\vec{E} \perp \vec{n}$. Cependant c'est le régime statique qui a été le plus étudié. Ceci s'explique par le fait que, excepté pour les mesures effectuées à des températures très proches des transitions de phases, le relevé de la permittivité statique ne nécessite pas d'appareils performants et de cellules très élaborées. De nombreuses équipes ont publiés des résultats obtenus sur différentes phases nématique et smectiques^[20-25]. En ce qui concerne le régime dynamique, la plupart des informations publiées sont relatives à la direction de mesure $\vec{E} \parallel \vec{n}$ et concernent le

mouvement de réorientation des molécules autour d'un axe transversal. La phase nématique a été de loin la plus étudiée^[26-30] mais des résultats ont aussi été obtenus sur différentes phases smectiques^{[29][31-33]}. Par contre, le nombre de résultats est beaucoup plus restreint en ce qui concerne la direction $\vec{E} \perp \vec{n}$ ^[34].

Notre travail est relatif à la relaxation diélectrique dans les phases smectiques aussi nous n'insistons pas sur les informations obtenues à partir de la phase nématique qui a été largement étudiée à Lille^[35]. Nous allons rappeler ici quelques résultats obtenus sur les phases smectiques. Galerne a été le premier à mesurer la relaxation diélectrique d'un échantillon (p-nitrile benzylidène p'-octyloxy-aniline) dans ses phases nématique et smectique pour la direction $\vec{E} \parallel \vec{n}$ ^[36]. Il a mis en évidence le mouvement de réorientation des molécules dans les phases N et S_{Ad} et a mesuré l'énergie d'activation apparente du domaine correspondant. Nous avons ensuite été les premiers, à notre connaissance, à mesurer la permittivité complexe à large bande de fréquences, dans les deux directions de mesure sur la phase smectique (S_{Ad}) d'un échantillon (8CB). Les études effectuées sur les phases smectiques dans ces conditions sont plutôt rares. Quelques résultats ont été obtenus récemment dans les phases smectiques de structures bicouches pour la direction $\vec{E} \perp \vec{n}$ ^[34]. Les autres résultats relatifs aux phases de types A, B ou G concernent toujours le mouvement de réorientation des molécules observé dans la direction $\vec{E} \parallel \vec{n}$ ^[37]. Enfin, nous pouvons citer quelques études effectuées sur la phase S_C. Elles concernent surtout le relevé de la permittivité statique pour divers composés^[38]. A partir de ces résultats, les auteurs déduisent une valeur de l'angle d'inclinaison Ω des molécules dans les couches smectiques pour l'un des composés. Le mouvement de réorientation des molécules a aussi été mis en évidence sur une série de quatre matériaux^[39]. Enfin, une mesure de Ω sur un échantillon a été proposée en considérant les résultats d'une étude faite à une seule fréquence (1 MHz)^[40].

II-7- CONCLUSION

La permittivité complexe relevée à fréquence variable pour les deux directions de mesure $\vec{E} \parallel \vec{n}$ et $\vec{E} \perp \vec{n}$ est caractéristique de la dynamique moléculaire. A condition que les effets stériques ne soient pas trop importants et que l'influence des interactions à courte distance puisse être négligée, les résultats expérimentaux peuvent être interprétés à l'aide du formalisme théorique de Nordio *et al* que nous avons généralisé. Cependant l'étude du régime dynamique nécessite une cellule de mesure performante et un ensemble de dispositifs de mesure fonctionnant à large bande de fréquences.

Le manque de maîtrise de tels outils, tant sur le plan théorique qu'expérimental, a fait que peu d'études sur la relaxation diélectrique dans les phases smectiques ont été menées. De plus, l'exploitation des résultats publiés se révèle très souvent incomplète.

CHAPITRE III

TECHNIQUES DE MESURE ET CHOIX DES PRODUITS

Dans ce chapitre, nous présentons l'ensemble des dispositifs de mesures du laboratoire qui permettent de caractériser les substances diélectriques entre 1 Hz et 30 GHz. Avant de préciser la méthode d'étude des cristaux liquides, nous décrivons la cellule de mesure, que nous avons conçue, qui permet une caractérisation diélectrique jusqu'à 1 GHz. Enfin, nous donnons la liste des substances mésomorphes que nous avons étudiées ainsi que l'inventaire du polymorphisme dont nous disposons.

III-1- DISPOSITIFS DE MESURE UTILISES EN RELAXATION DIELECTRIQUE

L'équipement du laboratoire permet la mesure de la permittivité complexe d'échantillons diélectriques entre 1 Hz et 30 GHz. Pour couvrir cette large bande de fréquences, différents dispositifs sont disponibles. Chacun de ces appareils est utilisable dans une bande de fréquences spécifique. Un certain nombre d'entre eux sont dits "manuels" car il est nécessaire d'effectuer les opérations de choix de la fréquence, d'accord du système de mesure, de lecture des informations et de report de ces dernières sur calculateur. D'autres, sont "automatiques" car ils sont entièrement programmés par calculateur. Dans ce cas, l'opérateur doit effectuer une phase d'étalonnage avant toute série de mesure d'échantillons. Cette phase consiste à mesurer des impédances de référence, après quoi toutes les opérations sont effectuées automatiquement et les résultats sont imprimés à la fin du cycle de mesure. Nous donnons ci-après la liste de ces appareils sans détailler leur principe de mesure car ils ont déjà fait l'objet de publications^[1-3]. Nous indiquons uniquement la précision de mesure obtenue dans chaque gamme de fréquences.

III-1-1- APPAREILS DE MESURE "MANUELS"

Ce type d'appareils présente l'avantage de permettre la mesure de pertes très faibles ($\epsilon'' < 0,05$)*. Par contre, le temps nécessaire à la mesure est important.

Comparateur d'admittances 1 Hz - 100 Hz

- Appareil réalisé au laboratoire
- Précisions :

$$\frac{\Delta\epsilon''}{\epsilon''} \leq 5 \% \text{ pour } \epsilon'' \geq 10 \text{ à } 1 \text{ Hz}$$

$$\frac{\Delta\epsilon''}{\epsilon''} \leq 5 \% \text{ pour } \epsilon'' \geq 0,1 \text{ à } 100 \text{ Hz}$$

$$\frac{\Delta\epsilon'}{\epsilon'} = 2 \% \text{ dans toute la gamme de fréquences.}$$

Ponts de mesure GR-716C et 716C-S1 100 Hz-500 kHz

- Appareil de marque General Radio
- Précisions dans toute la gamme de fréquences :

$$\frac{\Delta\epsilon''}{\epsilon''} \leq 5 \% \text{ pour } \epsilon'' \geq 0,05$$

$$\frac{\Delta\epsilon'}{\epsilon'} = 2 \%$$

(*) Les évaluations sont faites pour une capacité active $C_a=4\text{pF}$.

Remarque : Pour ces dispositifs la valeur absolue de la permittivité réelle ϵ' est obtenue avec une précision de 2 % qui correspond en fait à la précision de l'éta-
lonnage de la cellule de mesure. Cependant, la précision sur la variation de ϵ'
en fonction d'un paramètre, comme par exemple la température, est nettement meil-
leure. En effet, l'incertitude sur la valeur de capacité étant de 0,05 pF la pré-
cision sur les variations de ϵ' est meilleure que 0,5 % pour ϵ' supérieur à 2,5.
Nous avons utilisé ces appareils, en particulier, pour l'étude du régime statique
de tous nos échantillons.

Résonateur 100 kHz-100 MHz

Cet appareil réalisé au laboratoire est "semi-automatique" car, si il est
couplé à un ordinateur, diverses opérations manuelles sont encore nécessaires
pour effectuer la mesure^[3].

- Précisions dans toute la gamme de fréquences :

$$\frac{\Delta\epsilon''}{\epsilon''} \leq 5 \% \quad \text{pour} \quad \epsilon'' \geq 0,05$$

$$\frac{\Delta\epsilon'}{\epsilon'} = 2 \%$$

Analyseur HP 8405 A 1 MHz-1 GHz

Cet appareil de marque Hewlett-Packard associé à un coupleur directif permet
d'obtenir la valeur du coefficient de réflexion en amplitude et phase de la charge
placée à la sortie du coupleur.

Ce dispositif ne peut être utilisé que pour des échantillons présentant des
pertes suffisantes car il faut que ϵ'' soit supérieur à 1 pour obtenir une précision
de 5 %.

Mesureurs de Taux d'onde stationnaire (T.O.S) 300MHz-30GHz

- Ligne de mesure de T.O.S. Rohde et Schwarz 300 MHz-1 GHz
- bancs guides d'ondes réflectométriques utilisables jusqu'à 30 GHz
- Précisions dans toute la bande de fréquences:

$$\frac{\Delta\epsilon''}{\epsilon''} \sim 10 \% \quad \text{pour} \quad \epsilon'' \geq 0,5$$

$$\frac{\Delta\epsilon'}{\epsilon'} \sim 5 \%$$

III-1-2- APPAREILS DE MESURE "AUTOMATIQUES"

L'avantage de ce type d'appareils est la possibilité d'obtenir très rapidement un spectre diélectrique avec un grand nombre de points de mesure. Par contre, la mesure des pertes faibles est parfois difficile, voire impossible.

Pont HP 4192 A 5 Hz-13 MHz

Ce pont, que nous n'avons pas utilisé car il équipe le laboratoire depuis peu de temps, dans la partie basse fréquence de sa gamme, ne peut mesurer que de fortes pertes. Aussi, pour les études diélectriques il n'est utilisable qu'à partir de 700 Hz. Il est associé à un calculateur HP 87.

Les précisions sont les suivantes :

$$\frac{\Delta \epsilon''}{\epsilon''} \leq 5 \% \quad \text{pour } \epsilon'' \geq 1 \quad \text{à } 700 \text{ Hz}$$

$$\frac{\Delta \epsilon'}{\epsilon'} \leq 3 \% \quad \text{pour } \epsilon' \geq 1 \quad "$$

$$\frac{\Delta \epsilon''}{\epsilon''} \leq 5 \% \quad \text{pour } \epsilon'' \geq 0,04 \quad \text{à } 10 \text{ MHz}$$

$$\frac{\Delta \epsilon'}{\epsilon'} \leq 3 \% \quad \text{pour } \epsilon' \geq 1 \quad "$$

Pont HP 4191 A 1 MHz-1 GHz

Ce pont, comme le précédent, est associé au calculateur HP 87.

Les précisions de mesures sont :

$$\frac{\Delta \epsilon''}{\epsilon''} \leq 5 \% \quad \text{pour } \epsilon'' \geq 4 \quad \text{à } 1 \text{ MHz}$$

$$\frac{\Delta \epsilon'}{\epsilon'} \leq 5 \% \quad \text{pour } \epsilon' \geq 10 \quad "$$

$$\frac{\Delta \epsilon''}{\epsilon''} \leq 5 \% \quad \text{pour } \epsilon'' \geq 0,08 \quad \text{à } 1 \text{ GHz}$$

$$\frac{\Delta \epsilon'}{\epsilon'} \leq 5 \% \quad \text{pour } \epsilon' \leq 10 \quad "$$

Analyseur de réseaux HP 8410 B 1GHz-18 GHz

Cet analyseur de réseaux est associé à un calculateur HP 9825.

Il permet la mesure de permittivités avec une précision de l'ordre de 5 % pour ϵ'' supérieur à 0,1.

Signalons qu'actuellement, au laboratoire, M. EL KADIRI élabore un dispositif d'étude diélectrique dans le domaine temporel qui doit permettre d'effectuer des études spécifiques comme par exemple la mesure de caractéristiques diélectriques près des transitions de phase [4]. Au cours de notre travail, nous n'avons pas utilisé ce dispositif qui est en plein développement.

Parmi tous les appareils présentés ci-dessus nous avons, au cours de notre étude, utilisé essentiellement les appareils de mesure "manuels" car ils permettent l'étude d'échantillons à très faibles pertes ($\epsilon'' < 0,05$). Cependant, la partie haute fréquence de certains spectres diélectriques a été obtenue en utilisant le pont HP 4191 A et l'analyseur de réseaux HP 8410 B.

III-2- CELLULES DE MESURE

Différentes cellules sont associées aux dispositifs de mesure suivant la bande de fréquences. Ces cellules ont été développées au laboratoire avec le souci de respecter au mieux les trois conditions suivantes :

- Le champ électrique de mesure appliqué à l'échantillon est uniforme, c'est-à-dire qu'il reste parallèle à une direction donnée dans tout l'échantillon.
- Le volume utile d'échantillon est le plus petit possible.
- La gamme de températures est la plus étendue possible.

Trois types de cellule seulement sont nécessaires pour couvrir toute la bande 1 Hz-30 GHz :

- une cellule basse fréquence (de 0 à 1 GHz),
- des cellules de type "coaxial carré" (entre 1 GHz et 18 GHz),
- des cellules de type "guide d'onde" (au-dessus de 18 GHz).

La cellule basse fréquence a fait l'objet d'une étude particulière de notre part, aussi nous la décrivons en détail. Par contre, les deux autres types de cellule sont connus^[5-7], aussi nous ne les présenterons que brièvement.

III-2-1- CELLULE BASSE FREQUENCE (DU CONTINU à 1 GHz)^[8]

L'élaboration d'une cellule de mesure performante est fondamentale pour l'étude diélectrique des cristaux liquides.

Après avoir établi le cahier des charges pour une telle cellule, nous avons choisi une structure électrique, puis nous avons mis au point un ensemble mécanique répondant aux diverses conditions.

a) Cahier des charges

Les caractéristiques de la cellule doivent être les suivantes :

- Bande de fréquences : de 0 à 1 GHz environ.
- Température de mesure réglable de l'ambiante à 200°C environ. De nombreux produits ont en effet des températures de transition supérieures à 150°C.
- Gradient de température dans l'échantillon le plus faible possible. Il est souhaitable que la différence de température entre deux points quelconques de l'échantillon soit inférieure à 0,5°C.

- Volume d'échantillon le plus faible possible en raison de la petite quantité de produit obtenue lors des synthèses.
- Le champ électrique doit être homogène dans tout l'échantillon.
- Les dimensions extérieures de la cellule seront les plus petites possible. En effet, pour orienter les cristaux liquides, il doit être possible de placer la cellule dans l'entrefer d'un électro-aimant. (Les champs magnétiques utilisés couramment sont de l'ordre de 1 T pour un entrefer de 3 cm).
- La cellule doit pouvoir se connecter sur les différents appareils de mesure du laboratoire.
- Du point de vue mécanique, la cellule doit être rigide et facilement démontable.
- Les caractéristiques électriques de la cellule doivent être indépendantes des montages et remontages ainsi que de la température de façon à ce qu'un seul étalonnage soit nécessaire.

b) Choix de la structure électrique

La solution que nous avons adoptée consiste en un condensateur plan localisé à l'extrémité d'une transition coaxiale. Cette dernière a les mêmes caractéristiques que celles des systèmes de mesure :

- impédance caractéristique : $Z_c = 50 \Omega$
- diamètre des conducteurs interne et externe respectivement de 6,2 mm et 14,28 mm (dimensions identiques à celles du standard General Radio, 50 Ω de précision).

Le produit à étudier constitue le diélectrique de la capacité dont les caractéristiques doivent répondre aux exigences suivantes :

- la valeur C_a de la capacité doit être constante dans la bande de fréquences souhaitée,
- l'angle de pertes $\text{tg } \delta$ à vide doit être le plus faible possible dans cette même bande de fréquences.

Par conséquent, les dimensions doivent être les plus petites possibles et l'isolant utilisé doit présenter des pertes très faibles.

Nous avons choisi une structure symétrique par rapport à l'axe de la transition coaxiale. La figure III-1 donne une représentation simplifiée de cette structure qui est coaxiale jusqu'au plan P. A partir de ce plan, la structure devient plane pour former le condensateur plan. Le conducteur intérieur qui est de section carrée constitue les électrodes internes du condensateur. Le conducteur extérieur, de forme plane, constitue les électrodes externes du condensateur et sert aussi de blindage électrique pour la cellule.

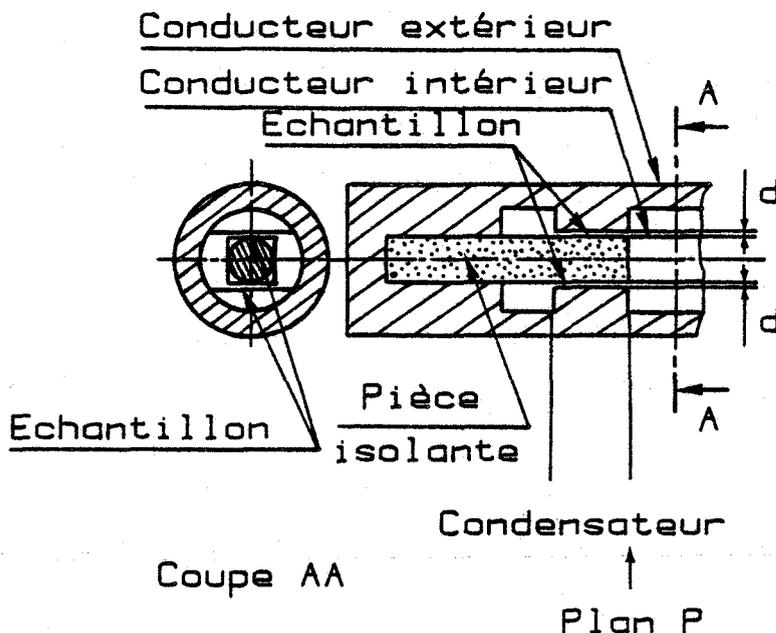


Figure III-1 : Schéma simplifié de la cellule ($d = 0,3 \text{ mm}$)

Les dimensions retenues pour le condensateur sont :

$6,2 \times 10 \times 0,3 \text{ mm}$

La distance interélectrodes de $300 \mu\text{m}$ est optimale pour permettre un remplissage par capillarité avec des cristaux liquides et assurer un alignement des molécules à l'aide d'un champ magnétique extérieur. Une valeur plus faible entraînerait une orientation moléculaire par influence des parois.

Enfin, cette distance est petite par rapport aux autres dimensions de la capacité. De ce fait, les effets de bord sont tout à fait négligeables et le champ électrique est bien homogène dans tout l'échantillon.

Le condensateur ainsi obtenu a des caractéristiques telles qu'il donne, pour tous les échantillons de cristaux liquides, des valeurs d'admittances mesurables par l'ensemble des appareils de mesure.

c) Choix de la structure mécanique

La cellule doit être facilement démontable et les caractéristiques de la capacité doivent être stables en fonction de la température. Pour remplir ces conditions, nous avons réalisé la partie isolante du condensateur en silice.

Ce matériau qui est un bon isolant électrique possède des caractéristiques électriques et mécaniques presque indépendantes de la température. La figure III-2 montre cette pièce en perspective.

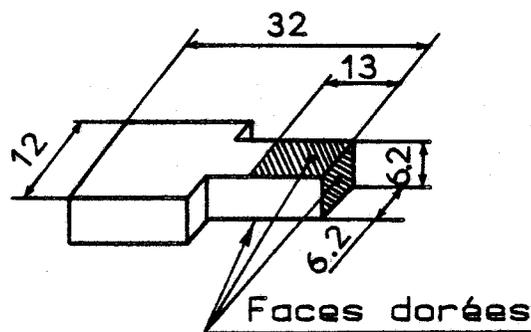


Figure III-2 : Vue en perspective de la pièce en silice

Trois faces de cette pièce sont dorées en partie. Les faces dorées supérieure et inférieure forment les électrodes internes du condensateur. La face carrée de l'extrémité, dorée elle aussi, assure le contact électrique avec le conducteur central de la transition coaxiale. Cette liaison est réalisée en utilisant le conducteur central d'une fiche GR 50 Ω de précision (GR 900). Il s'agit d'un contact par pression. Les petites lamelles ressort dorées de la fiche assurent une liaison électrique de très bonne qualité dans la bande de fréquences considérée. La pièce de silice est maintenue en place dans la structure par un ressort qui appuie fortement sur la face la plus grande. Cette méthode évite tout collage ou ajustement mécanique. Les dilatations n'ont ainsi aucun effet néfaste sur cette pièce très fragile. La figure III-3 donne le schéma complet de la cellule de mesure.

De façon à porter l'échantillon à la température désirée avec un gradient minimum, il est nécessaire de placer celui-ci dans une enceinte thermique. Une telle enceinte extérieure à la cellule aurait des dimensions trop importantes. Aussi, nous avons choisi de réaliser celle-ci avec la cellule elle-même. Le corps de la cellule est en laiton mais les surfaces en contact avec le produit sont dorées. Des résistances chauffantes et des capteurs de température (sonde platine 100 Ω à 0°C) sont intégrés dans le corps de la cellule. L'ensemble est relié à un système de régulation de température qui maintient la température des électrodes externes du condensateur constante à $\pm 0,1^\circ\text{C}$ près. Ce corps de cellule est placé à l'extrémité d'une transition coaxiale chauffante. C'est le conducteur extérieur de cette transition qui, chauffé, transmet de la chaleur à la pièce en silice par l'intermédiaire du conducteur central. Il suffit de régler la puissance de chauffe pour rendre très faible le gradient thermique dans l'échantillon. L'ensemble corps de cellule-conducteur extérieur de la transition coaxiale chauffante constitue l'enceinte thermique. Le gradient thermique dans l'échantillon peut être contrôlé en utilisant deux thermocouples connectés en opposition. L'un est placé dans une électrode externe, l'autre dans un trou au centre de la pièce en silice. Ces thermocouples sont enlevés lors des mesures diélectriques pour éviter toute pertur-

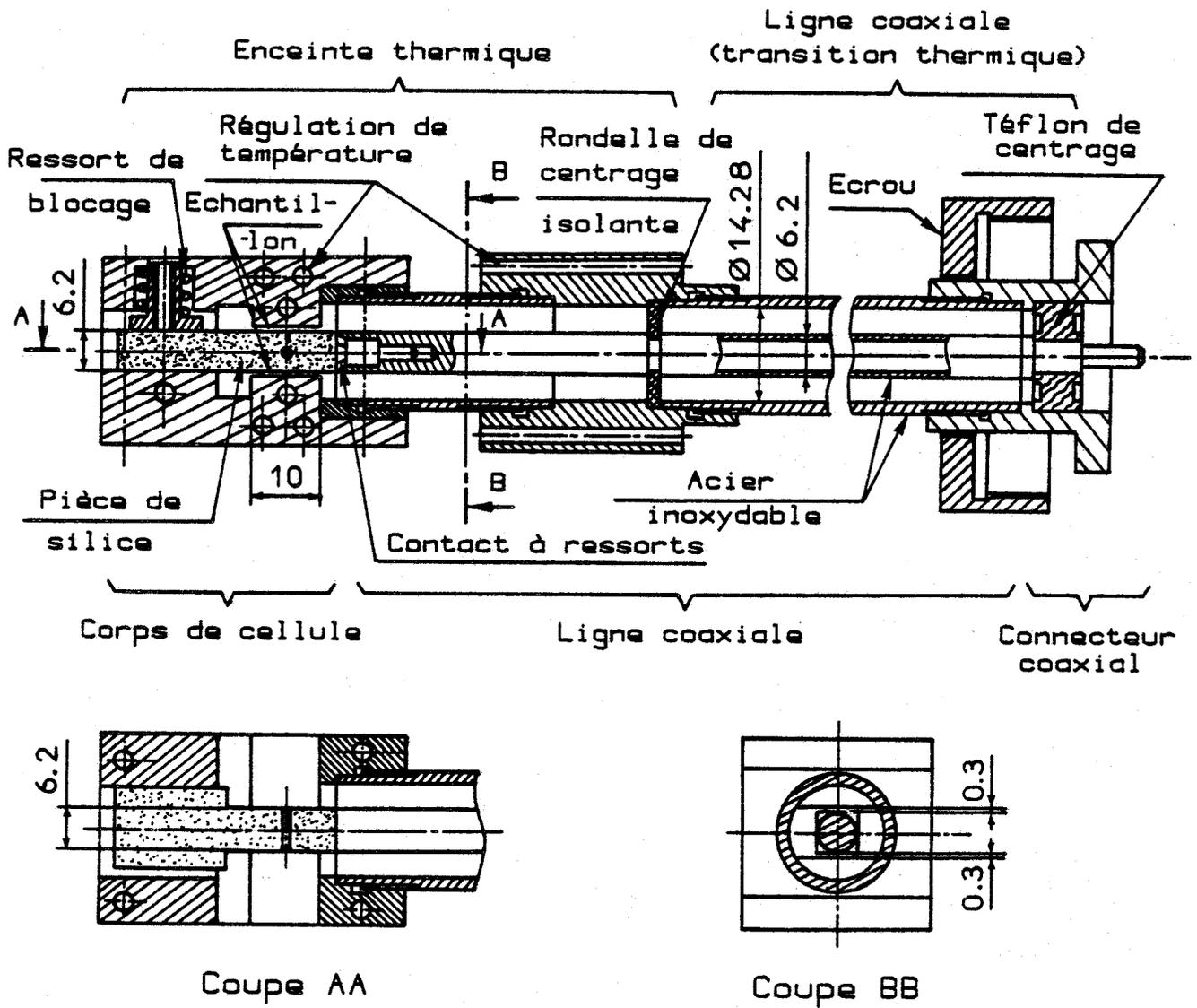


Figure III-3 : Schéma complet de la cellule de mesure

bation électrique. A chaque température de mesure, l'écart en température entre deux points de l'échantillon, peut ainsi être maintenu inférieur à 0,2°C en valeur absolue. La transition coaxiale chauffante est prolongée par une transition coaxiale, de même standard, réalisée en acier inoxydable. Ce métal, mauvais conducteur de la chaleur permet d'isoler thermiquement la cellule des appareils de mesure. La longueur de cette transition est telle que la température de la fiche basse fréquence placée sur le connecteur coaxial reste inférieure à 40°C lorsque le corps de la cellule de mesure est porté à 150°C.

d) Etalonnage de la cellule

Il est nécessaire d'effectuer un étalonnage précis pour obtenir la valeur des paramètres électriques qui la caractérisent. Pour cela, on utilise plusieurs produits de référence ayant des permittivités différentes et bien connues. Il s'agit de liquides standards qui ne présentent pas de pertes aux fréquences inférieures à quelques GHz.

Pour chaque liquide, la capacité mesurée vaut :

$$C = C_T + \epsilon'_R \cdot C_a$$

avec : C_a : capacité active du condensateur contenant l'échantillon

C_T : capacité de la transition coaxiale.

On obtient : $C_T = 14,65 \text{ pF} \pm 0,29 \text{ pF}$

$$C_a = 3,92 \text{ pF} \pm 0,08 \text{ pF}$$

Des mesures effectuées à température variable montrent que ces valeurs restent constantes dans la gamme de températures 25°C-200°C. Des démontages et remontages successifs de la cellule n'influent pas sur la valeur de ces paramètres. Finalement, compte-tenu de cet étalonnage, la précision de mesure de la permittivité réelle absolue est fixée à :

$$\frac{\Delta \epsilon'}{\epsilon'} = \pm 1 \% \text{ pour } \epsilon' > 2,5$$

Des mesures effectuées à fréquence variable indiquent que cet étalonnage est constant jusqu'à 500 MHz. Entre 0,5 et 1 GHz, l'erreur de mesure augmente de quelques pour cent pour devenir très importante au-delà de 1 GHz. Ces erreurs sont dues au fait que pour des fréquences supérieures à 1 GHz, cette structure ne peut plus être considérée comme un élément à constantes localisées. Il faut alors utiliser des cellules à constantes réparties.

e) Quantité d'échantillon

Signalons enfin que compte tenu des faibles dimensions de la capacité, il suffit de 40 mg d'échantillon pour remplir cette cellule de mesure basse fréquence.

III-2-2- CELLULES DE TYPE "COAXIAL CARRE" (1 GHz-18 GHz) [7]

Le corps de ce type de cellule est constitué par une structure coaxiale carrée (standard APC7), court-circuitée à une extrémité, et limitée à l'autre extrémité par un mica qui en constitue le plan d'entrée. Ce corps de cellule est placé à l'extrémité d'une ligne coaxiale aussi en standard APC7. La figure III-4 montre le schéma de principe de cette cellule.

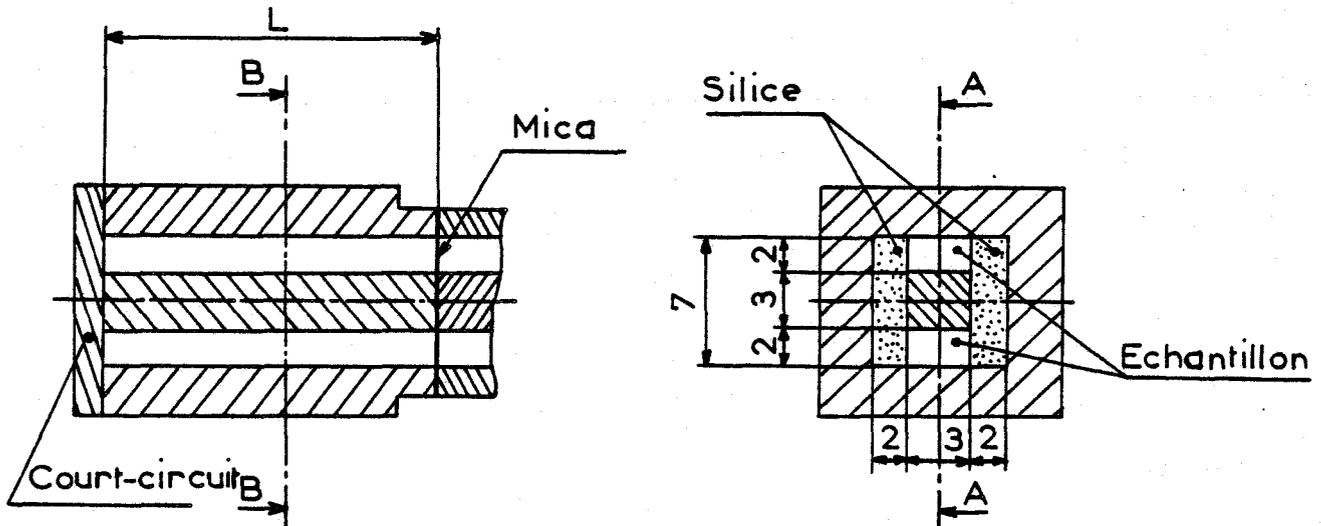


Figure III-4 : Cellule de type "coaxial carré"

La quantité d'échantillon nécessaire est de 120 mg par cm de longueur de cellule.

III-2-3- CELLULES DE TYPE "GUIDE D'ONDES" (AU-DELA DE 18 GHz)

Ces cellules sont de conception tout à fait classique et ont déjà été largement décrites par ailleurs [1-2]. La figure III-5 indique le schéma de principe.

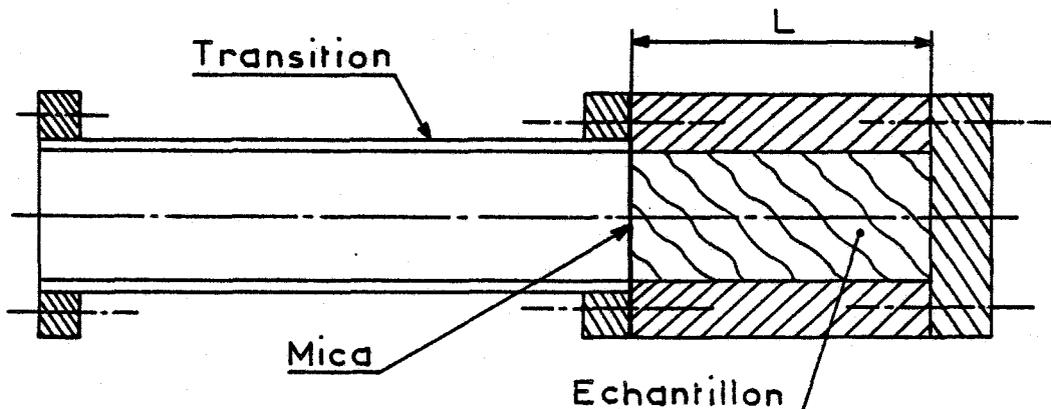


Figure III-5 : Cellule de type "guide d'ondes"

La quantité d'échantillon nécessaire à 30 GHz est de 500 mg par cm de longueur de cellule.

III-3- METHODE D'ETUDE

III-3-1- ALIGNEMENT MOLECULAIRE

Les mesures diélectriques doivent être effectuées sur des échantillons orientés afin d'obtenir les composantes principales du tenseur permittivité. Deux types d'orientation sont utilisés. Il s'agit des orientations de type homogène ou homéotrope qui caractérisent un alignement de l'axe longitudinal des molécules respectivement parallèle ou perpendiculaire aux parois.

L'alignement des molécules de cristaux liquides est obtenue par différentes méthodes qui peuvent être divisées en deux catégories :

- orientation par traitement des parois,
- orientation par champ électrique ou magnétique.

a) Orientation par traitement des parois

De nombreuses méthodes permettent d'orienter les molécules au niveau des parois de la cellule de mesure contenant l'échantillon^[9]. Les molécules s'alignent de proche en proche et il est alors possible d'obtenir un échantillon correctement orienté dans tout le volume. Parmi ces méthodes, nous pouvons citer :

- la gravure : des microgravures produites par frottement en utilisant une pâte abrasive provoquent un alignement homogène sur différents supports^[10-11],
- les surfactants : ce sont généralement des molécules organiques à chaînes aliphatiques longues présentant une tête polaire à une de leurs extrémités. Ces surfactants peuvent être déposés par mouillage sur des lames de verre très polies. Le type de surfactant utilisé et la technique de mouillage employée pour un produit donné permet d'obtenir un alignement homogène ou homéotrope. On peut utiliser des savons et même parfois le surfactant peut être remplacé par un film d'huile aux silicones^[12-15].
- Les films évaporés sous incidence oblique : différents matériaux (Au, SiO) peuvent être utilisés. Ils sont évaporés sous vide et projetés sur le support suivant un certain angle d'incidence. Selon la valeur de cet angle des orientations homogènes ou inclinées sont obtenues^[16-17].
- Le choix de la paroi : la sélection du matériau constituant la paroi peut favoriser un alignement précis. Par exemple, l'utilisation de mica a permis d'orienter des phases smectiques en vue d'études aux Rayons X^[18-19].

b) Orientation par champ électrique ou magnétique

L'action d'un champ électrique ou magnétique peut être utilisée pour aligner les molécules de cristaux liquides dans la phase nématique^[9].

- Effet d'un champ électrique :

Les molécules constituant les cristaux liquides présentent en général une anisotropie diélectrique non nulle aussi l'application d'un champ électrique suffisant permet d'orienter ces molécules. Cet effet est utilisé dans un certain nombre d'applications^[20].

- Effet d'un champ magnétique :

Le diamagnétisme des molécules de cristaux liquides peut être utilisé pour orienter des échantillons à l'aide d'un champ magnétique. En particulier, les molécules aromatiques présentant un diamagnétisme important, un champ magnétique est capable dans la phase nématique d'orienter un grand nombre de molécules. L'effet coopératif d'orientation des molécules permet alors d'obtenir un échantillon aligné dans une direction choisie^[21].

Solution retenue :

Parmi toutes ces méthodes, nous avons retenu la méthode d'orientation en phase nématique par influence d'un champ magnétique. En effet, les méthodes de traitement chimique ou mécanique des parois ne semblent pas bien adaptées à une étude diélectrique. La même méthode qui donne une orientation excellente pour tel produit sera moins efficace pour tel autre composé. De plus, elles nécessitent souvent des supports en verre, matériau qui est difficile à employer pour réaliser une cellule diélectrique fonctionnant à large bande de fréquences. L'influence d'un champ électrique pourrait être envisagé. En effet, il est possible de superposer au champ électrique alternatif de mesure un champ continu et d'obtenir ainsi une direction d'alignement. Cependant, la direction d'alignement perpendiculaire à celle-ci est plus délicate à réaliser car il faudrait des électrodes supplémentaires.

Donc, finalement l'orientation de nos échantillons est obtenue en plaçant la cellule dans l'entrefer d'un électro-aimant. Un champ magnétique de 1,2 T pour un entrefer de 3 cm est facilement obtenu. Les nombreuses mesures effectuées ont montré qu'en général un champ de 0,3 T est suffisant pour l'alignement de la phase nématique et que les effets de parois sont négligeables pour une distance interélectrodes supérieure à 200 μm . Une méthode simple permettant de connaître l'action du champ magnétique est de suivre l'évolution de la permittivité statique en fonction de l'amplitude du champ magnétique. La valeur minimale du champ nécessaire à la direction d'orientation souhaitée correspond au début du palier de saturation de la permittivité.

Nous donnons figure III-6 un exemple de relevé pour un échantillon de:

4-n-pentylphenyl 4'-nonyloxythiobenzoate ($\overline{9S5}$).

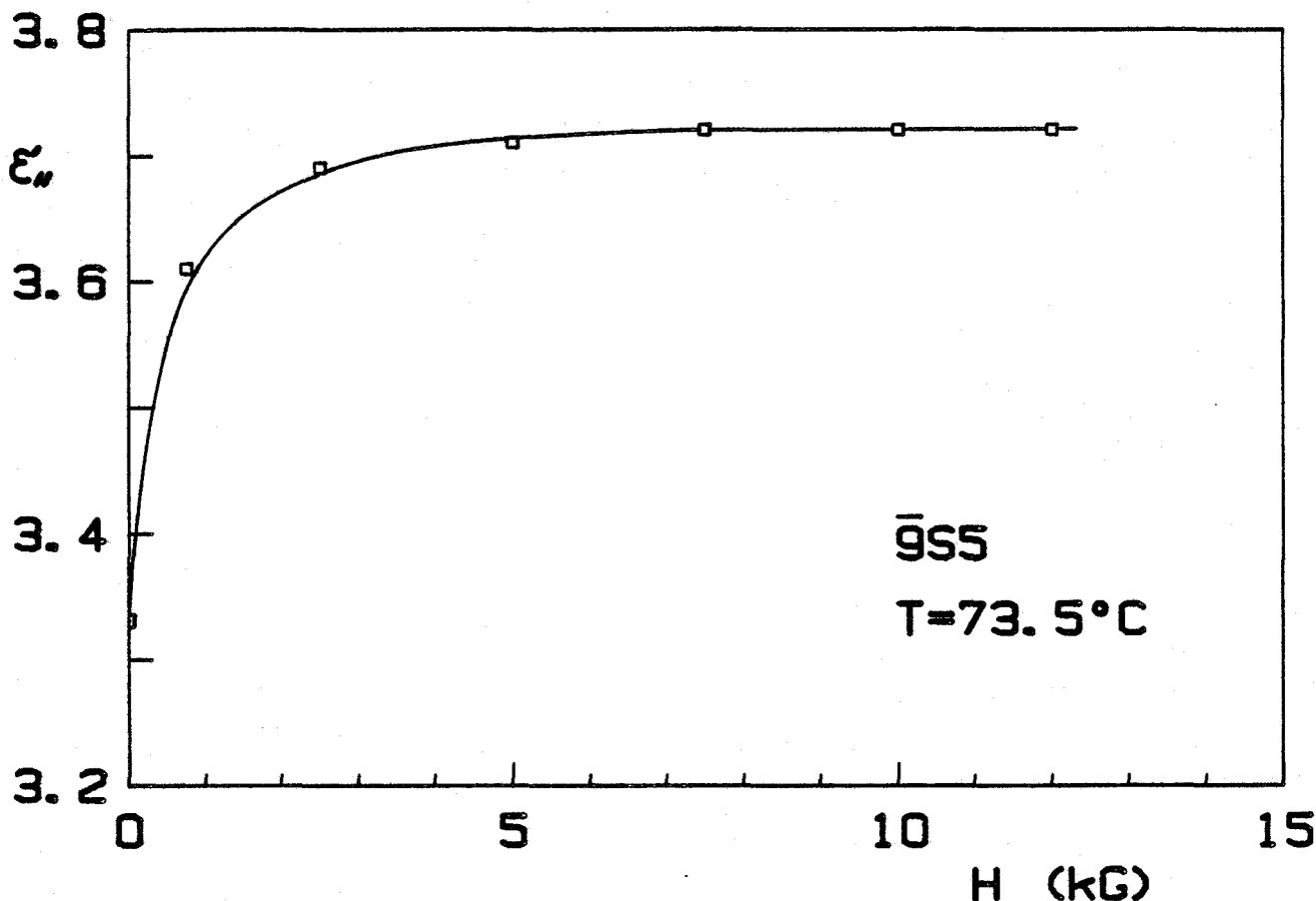


Figure III-6 : Permittivité statique en fonction du champ magnétique

Alignement en phase smectique

L'orientation en phase smectique est obtenue par descente lente de la température, à partir de la phase nématique, l'échantillon étant soumis à l'influence du champ magnétique. L'expérience montre que, en général, un champ de 1,2 T est suffisant pour orienter les phases smectiques que nous avons étudiées. Si le contrôle du bon alignement dans notre cellule ne peut se faire à l'aide de méthodes optiques, le relevé de la permittivité statique ou dynamique permet dans certains cas ce contrôle. En effet, un alignement incorrect se manifeste souvent par une variation brutale de la permittivité statique aux différentes transitions S-N ou S-S. Chaque fois que nous avons rencontré une telle variation, nous avons recommencé l'opération d'alignement à partir de la phase nématique en utilisant un champ magnétique plus intense ou une descente en température plus lente. Le résultat a toujours été dans le sens d'une continuité de la permittivité aux transitions de phase aux erreurs de mesure près. Lorsque l'orientation n'est pas correcte on remarque que la permittivité relevée tend vers celle obtenue en l'absence de champ magnétique, c'est-à-dire que l'alignement est alors imposé par les parois de la cellule. Le relevé de la permittivité en régime dynamique lorsque le champ électrique est perpendiculaire au directeur permet, pour la plupart des produits, d'être certain de la bonne orientation moléculaire.

En effet, pour cette direction de mesure, le domaine de relaxation situé aux moyennes fréquences (de l'ordre du MHz) dû au mouvement de réorientation des molécules autour de leur axe transversal ne doit pas apparaître dans le spectre (chapitre V-2-1). Si tel est le cas, on peut être certain que l'alignement est homogène dans tout l'échantillon. Au contraire, si ce domaine apparaît, on peut conclure que les molécules d'une partie de l'échantillon sont mal orientées et que cette partie est d'autant plus grande que l'amplitude du domaine relevé est importante.

L'orientation de la phase Sc présente un caractère particulier et sera traitée au chapitre VII.

III-3-2- CONDITIONS DE MESURE

a) Température de mesure

Les mesures sont réalisées pour des températures comprises entre l'ambiante et 200°C. Toutefois, il est possible de faire un relevé pour des températures inférieures à celle de l'ambiante en utilisant une source froide. Cela a été le cas pour l'un de nos échantillons: 4-cyano-4'-nonanoyloxybiphenyl (8C00CB) et nous avons utilisé comme source froide deux petits serpentins en cuivre, alimentés par un courant d'eau et placés de part et d'autre sur les faces extérieures de la cellule.

b) Direction de mesure

Suivant la direction du champ magnétique \vec{H} , il est possible d'effectuer le relevé de la permittivité à toutes fréquences avec le champ électrique \vec{E} parallèle ou perpendiculaire au directeur \vec{n} :

$$\begin{aligned} \cdot \vec{E} // \vec{n} & \text{ lorsque } \vec{H} // \vec{E} \\ \cdot \vec{E} \perp \vec{n} & \text{ lorsque } \vec{H} \perp \vec{E} \end{aligned}$$

c) Paramètres mesurés

Pour tous les produits étudiés, nous avons relevé la permittivité en régime statique ainsi que l'évolution de cette permittivité en fonction de la fréquence (régime dynamique).

· Régime statique :

L'étude est effectuée à fréquence fixe et température variable. Chaque fois que cela a été possible (températures de transitions inférieures à 200°C), la permittivité a été relevée dans toutes les phases et pour les deux directions de mesure. Précisons que la mesure est effectuée à une basse fréquence F_S . D'une part, F_S doit être inférieure à la plus basse des fréquences caractéristiques des différents mécanismes de relaxation. D'autre part, F_S doit être suffisamment élevée pour éviter les erreurs dues à la conductivité de l'échantillon.

N° de Fiche	Dénomination, formule chimique, nature des phases et températures de transition	Abré- viation	Ref.
1	<p>4-cyano-4'-octylbiphenyl</p> $\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$ <p>21,1°C 33,5°C 40,8°C</p> <p>Cr \longleftrightarrow S_{Ad} \longleftrightarrow N \longleftrightarrow Iso.</p>	8CB	22
2	<p>4-cyano-4'-octyloxybiphenyl</p> $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$ <p>53,8°C 65,6°C 78,4°C</p> <p>Cr \longleftrightarrow S_{Ad} \longleftrightarrow N \longleftrightarrow Iso.</p>	80CB	22
3	<p>4-heptyloxy-4'-nitrostilbene</p> $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$ <p>77,5°C 94°C 106,5°C</p> <p>Cr \longleftrightarrow S_{Ad} \longleftrightarrow N \longleftrightarrow Iso.</p>	N70S	23
4	<p>4-cyano-4'-nonanoyloxybiphenyl</p> $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$ <p>42,5°C 63°C 76°C</p> <p>Cr₁ \longleftrightarrow S_{Ad} \longleftrightarrow N \longleftrightarrow Iso.</p> <p>26°C</p> <p>[Cr₂] \swarrow</p>	8C00CB	24
5	<p>p-n-hexyloxybenzylidene-p'-n-hexylaniline</p> $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_{13}$ <p>15°C 33°C 61°C 76,1°C 79,6°C</p> <p>Cr \longleftrightarrow S_G \longleftrightarrow S_B \longleftrightarrow S_A \longleftrightarrow N \longleftrightarrow Iso.</p>	606	25
6	<p>4'-(methyl-2-butyl)-phenyl- 4-heptylphenylbenzoate</p> $\text{C}_7\text{H}_{15}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}_2\text{H}_5$ <p>40°C 57°C 68°C 138,5°C 148°C</p> <p>Cr \longleftrightarrow S_G \longleftrightarrow S_B \longleftrightarrow S_A \longleftrightarrow N \longleftrightarrow Iso.</p>	7PB5P	26
7	<p>p-phenyl benzylidene-p'-butylaniline</p> $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_4\text{H}_9$ <p>82°C 120°C 129,8°C</p> <p>Cr \longleftrightarrow S_B \longleftrightarrow N \longleftrightarrow Iso.</p> <p>60,5°C 74,2°C</p> <p>S_E \swarrow</p>	PB4A	27

Tableau III-1 : Liste des produits étudiés

N° de Fiche	Dénomination, formule chimique, nature des phases et températures de transition	Abré- viation	Ref.
8	4-hexylphenyl (4'-cyanobenzoyloxy) benzoate $\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$ $S_{A2} \xrightleftharpoons{165,5^\circ\text{C}} N \xrightleftharpoons{261^\circ\text{C}} \text{Iso.}$	DB6	28
9	Mélange de : 4-hexylphenyl (4'-cyanobenzoyloxy) benzoate (40%) $\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$ et de : 4-(4''-cyanobenzoyloxy)-4'-pentylstilbene (60%) $\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$ Polymorphisme du mélange: $S_{A2} \xrightleftharpoons{112^\circ\text{C}} S_A^{\sim} \xrightleftharpoons{126^\circ\text{C}} S_{A1} \xrightleftharpoons{153^\circ\text{C}} N$	Mélange	28 29
10	4-n-octyloxyphenyl-4'-n-hexyloxybenzoyloxy $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_8\text{H}_{17}$ $\text{Cr} \xrightleftharpoons{52^\circ\text{C}} S_C \xrightleftharpoons{65^\circ\text{C}} N \xrightleftharpoons{92^\circ\text{C}} \text{Iso.}$	80P60B	30
11	bis-(4'-n-decyloxybenzal)-2-chloro-1,4-phenylenediamine $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\overset{\text{Cl}}{\text{C}_6\text{H}_3}-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$ $\text{Cr} \xrightleftharpoons{66^\circ\text{C}} S_C \xrightleftharpoons{112,5^\circ\text{C}} N \xrightleftharpoons{166,5^\circ\text{C}} \text{Iso.}$	DOBPC	31
12	4-n-pentylphenyl 4'-nonyloxythiobenzoate $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COS}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_5\text{H}_{11}$ $37,4^\circ\text{C} \uparrow \text{Cr} \xrightleftharpoons{62^\circ\text{C}} S_A \xrightleftharpoons{72,6^\circ\text{C}} N \xrightleftharpoons{84,5^\circ\text{C}} \text{Iso.}$ $S_? \xrightleftharpoons{62,4^\circ\text{C}} S_C$	9S5	32

Tableau III-1 : Liste des produits étudiés (suite)

A cette fréquence, les pertes mesurées sont minimales et la précision obtenue sur ϵ'_S est la meilleure. Nous avons très souvent pu choisir $F_S \sim 100$ kHz qui permet les meilleures performances de l'appareil de mesure utilisé. Puisque l'étude est effectuée en régime sinusoïdal, il est plus judicieux d'appeler régime quasi-statique l'évolution de la permittivité ainsi obtenue.

. Régime dynamique :

L'étude est faite à température fixe et fréquence variable. Le relevé de la permittivité complexe $\epsilon^* = \epsilon' - j \epsilon''$ est effectué dans la gamme contenant les fréquences caractéristiques des différents mouvements moléculaires pour les deux directions de mesure.

Les conditions de mesure de la phase S_C présentent un caractère particulier et seront traitées au chapitre VII.

III-4- CHOIX DES PRODUITS

Le but de notre travail étant de mettre en évidence les informations qu'apporte la méthode diélectrique sur les cristaux liquides, il était important de considérer une grande diversité de phases smectiques. Nous avons donc sélectionné quelques composés présentant chacun au moins une phase smectique de façon à obtenir un panorama aussi complet que possible.

Pour établir notre choix, les paramètres, autres que les phases smectiques, à considérer étaient les suivants :

- a) Gamme de températures des transitions de phases inférieures à 200°C pour que l'étude soit possible avec notre cellule de mesure.
- b) Présence d'une phase nématique pour permettre l'orientation de la ou des phases plus ordonnées.
- c) Présence dans la molécule d'un moment dipolaire résultant suffisant.

Nous présentons dans le tableau III-1 la liste des douze composés étudiés. La première colonne est relative au numéro de la fiche du chapitre IV qui contient toutes les informations sur le composé. Dans l'avant dernière colonne, nous avons porté une abréviation de la dénomination de la formule.

Avec l'ensemble de ces produits, nous avons pu étudier les phases mésomorphes suivantes :

$$N - S_{Ad} - S_{A1} - S_{A2} - S_A^v - S_B - S_G - S_E - S_C$$

CHAPITRE IV

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX OBTENUS SUR LES PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES

DE QUELQUES ÉCHANTILLONS DE MATÉRIAUX PRÉSENTANT

DES PHASES SMECTIQUES.

Dans ce chapitre, nous exposons l'ensemble des résultats expérimentaux que nous avons obtenus sur les différents matériaux. Cette présentation est faite pour chaque échantillon, sous la forme d'une fiche qui regroupe toutes les informations le concernant.

En tête de fiche, nous portons la dénomination du composé et sa formule chimique. Nous indiquons aussi la position par rapport à l'axe moléculaire (L), et l'amplitude des moments dipolaires situés dans les différentes parties de la molécule. Ces dernières informations, obtenues à partir de tables^[1-2], sont utiles pour interpréter les spectres relevés dans les deux directions de mesure. Nous donnons également la séquence des phases et les températures de transition. Viennent ensuite les résultats expérimentaux concernant les permittivités quasi-statique et complexe dans les différentes phases. Enfin, selon l'échantillon, certaines informations complètent la fiche. Il s'agit de l'évolution fréquentielle de l'anisotropie diélectrique ($\Delta\epsilon' = \epsilon'_{\parallel} - \epsilon'_{\perp}$) ou de l'évolution de la fréquence critique des domaines d'absorption en fonction de la température. Dans ce dernier cas, nous avons reporté la valeur de l'énergie d'activation apparente (en eV) du mécanisme, mesurée dans chaque phase.

Dans ce chapitre, qui comporte douze fiches, aucune analyse des résultats n'est proposée. Cette étude sera faite dans les chapitres V, VI et VII.

CHAPITRE IV

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX OBTENUS SUR LES PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES

DE QUELQUES ÉCHANTILLONS DE MATÉRIAUX PRESSANT

DES PHASES SPÉCIFIQUES

Dans ce chapitre, nous exposons l'ensemble des résultats expérimentaux que nous avons obtenus sur les différents matériaux. Cette présentation est faite pour chaque échantillon, sous la forme d'une fiche qui résume toutes les informations le concernant.

En tête de fiche, nous donnons la dénomination du composé et sa formule chimique. Nous indiquons aussi la manière dont nous avons préparé l'échantillon et l'importance des mesures effectuées dans les différentes parties de la mesure. Les données expérimentales sont présentées à l'aide de tableaux et de courbes. Pour interpréter les résultats obtenus, nous avons recours à des modèles théoriques. Les résultats expérimentaux sont comparés aux prédictions théoriques. Nous donnons également la répartition des phases et les températures de transition. Vient ensuite les résultats expérimentaux concernant les permittivités complexes et les pertes dans les différents phases, enfin, selon l'échantillon, certaines informations complémentaires. Il s'agit de l'évolution de la fréquence de résonance diélectrique ($\epsilon'' = \epsilon_1'' - \epsilon_2''$) ou de l'évolution de la fréquence critique de diffusion d'absorption en fonction de la température. Dans ce dernier cas, nous avons reporté la valeur de l'énergie d'activation apparente ($\ln A_0$) ou le mécanisme, mesurée dans chaque phase.

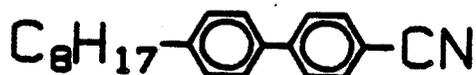
Dans ce chapitre, ont commenté deux fiches, aucune analyse des résultats n'est proposée. Cette étude sera faite dans les chapitres V, VI et VII.

FICHE N°1: 8CB

Dénomination de la substance :

4-cyano-4'-octylbiphenyl [3]

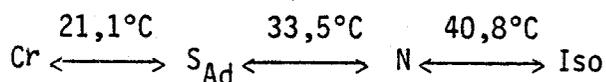
Formule chimique :



Position et amplitude des moments dipolaires :



Séquence de phases et températures de transition :



Provenance : Société BDH (réf. : K24) [4]

Liste des résultats expérimentaux présentés [5]:

Courbes donnant l'évolution de la permittivité

en régime quasi-statique : Figure IV-1

en régime dynamique pour $\vec{E} // \vec{n}$:

. phase S_{Ad} : Figures IV-2 et IV-3

. phase N : Figure IV-4

en régime dynamique pour $\vec{E} \perp \vec{n}$:

. phase S_{Ad} : Figure IV-5

. phase N : Figure IV-6

en régime dynamique pour la phase isotrope : Figure IV-7

Courbes donnant l'évolution :

. de l'anisotropie diélectrique en fonction de la fréquence : Figure IV-8

. de la fréquence critique des domaines d'absorption en fonction de la température pour les phases I, N et S_{Ad} : Figure IV-9.

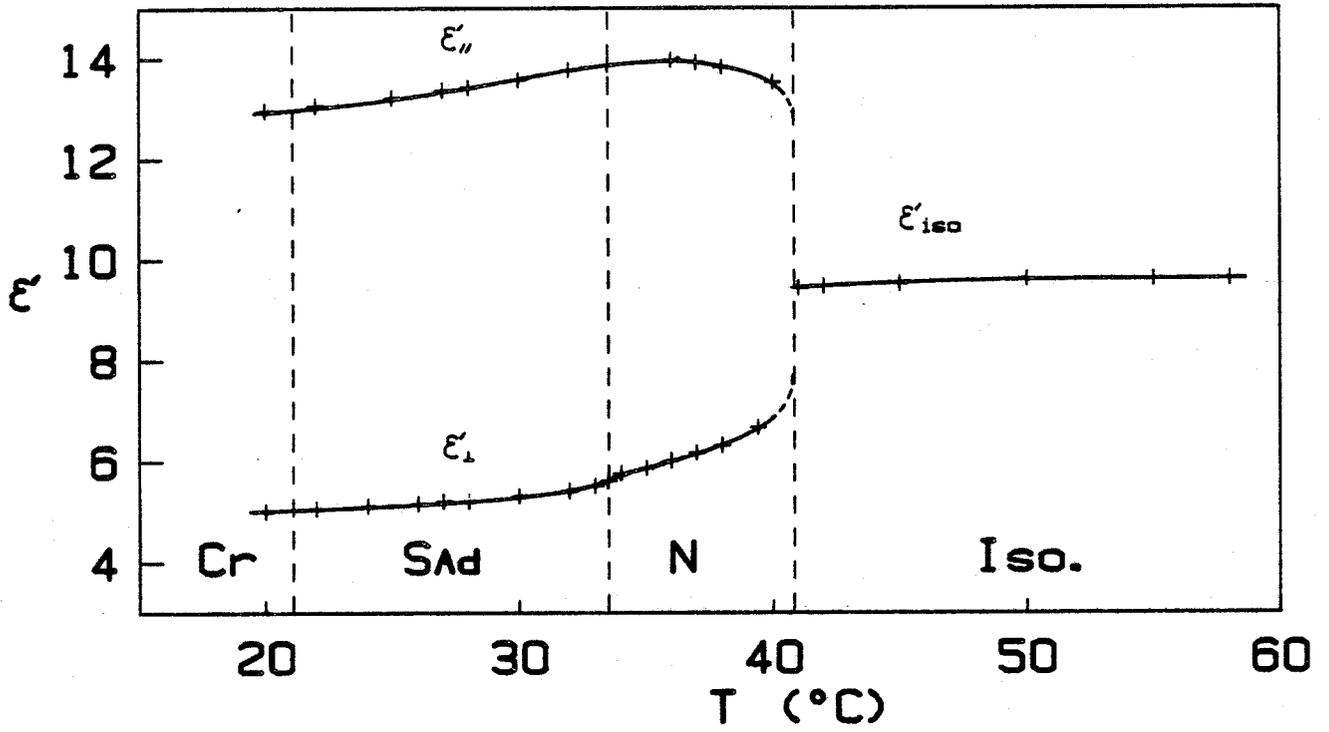


Figure IV-1- 8CB
Régime quasi-statique

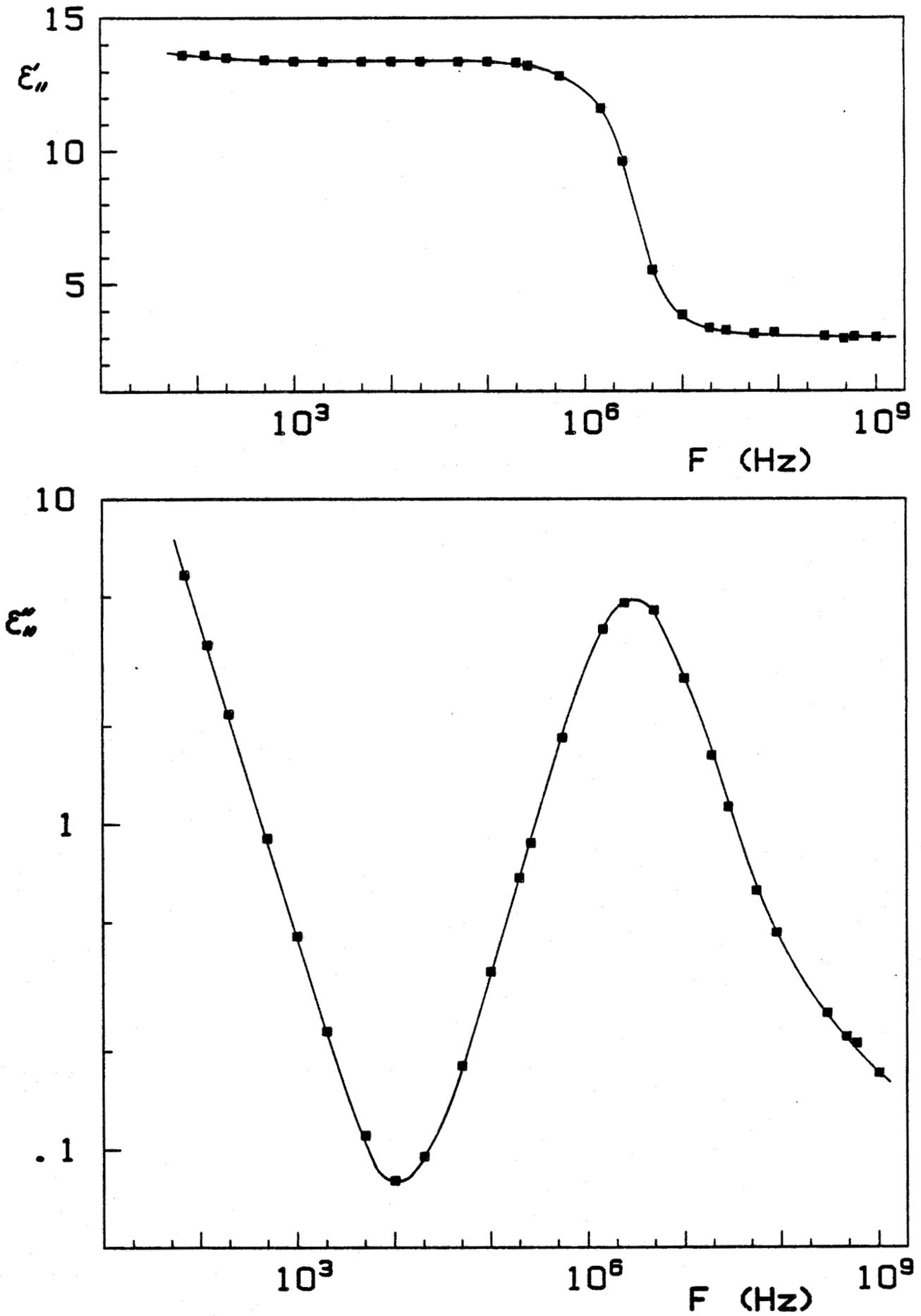


Figure IV-2- 8CB
Evolution de ϵ'_i et ϵ''_i pour la phase S_{Ad} à $T = 27^\circ C$

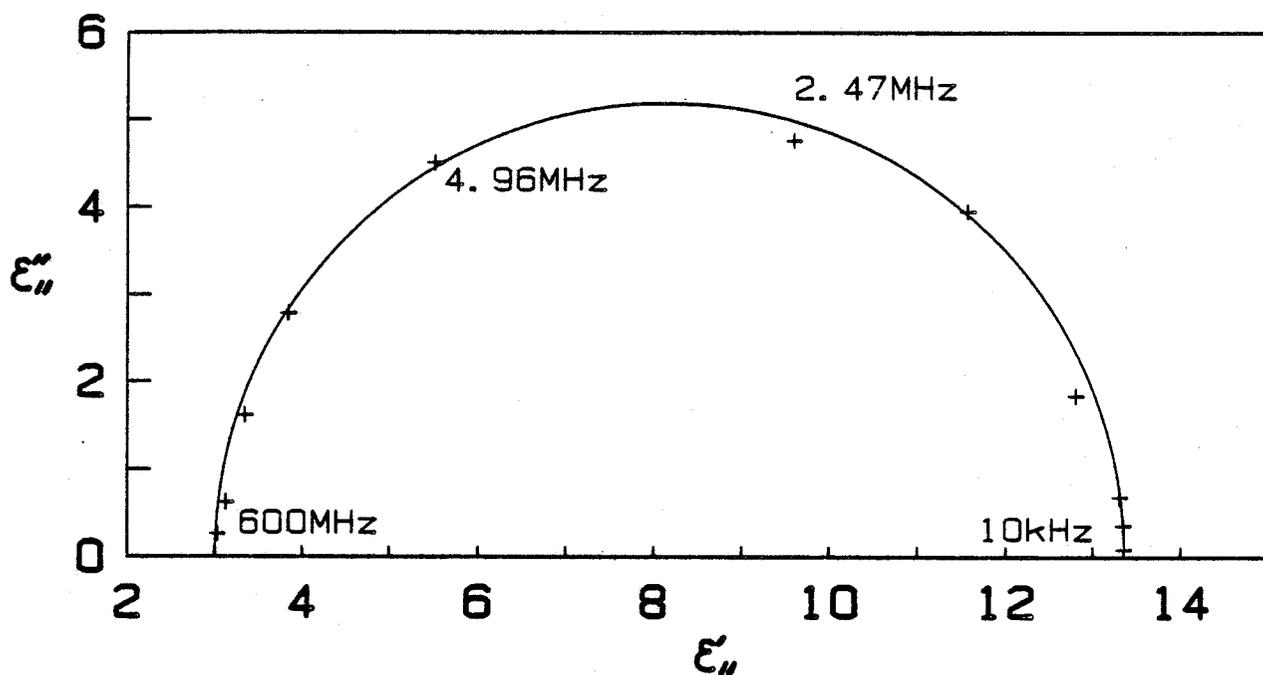


Figure IV-3 - 8CB
Diagramme de Cole et Cole pour $\vec{E} // \vec{n}$ dans la phase S_{Ad} à $T = 27^\circ\text{C}$

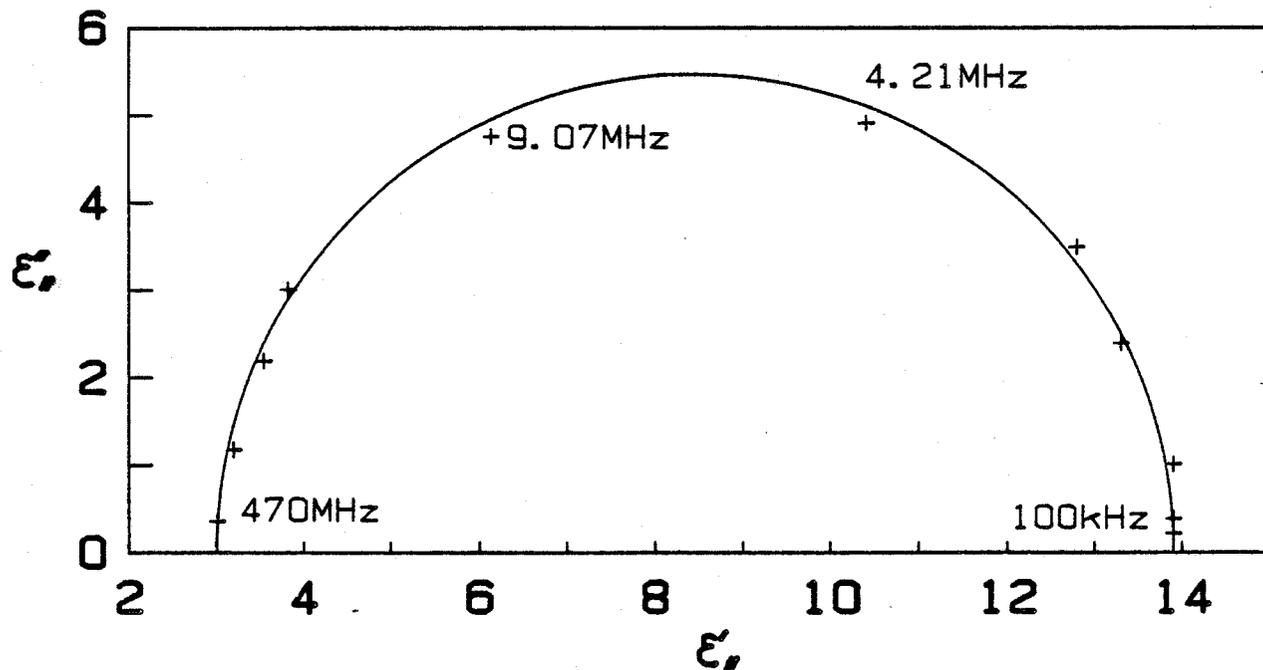


Figure IV-4- 8CB
Diagramme de Cole et Cole pour $\vec{E} // \vec{n}$ dans la phase N à $T = 37^\circ\text{C}$

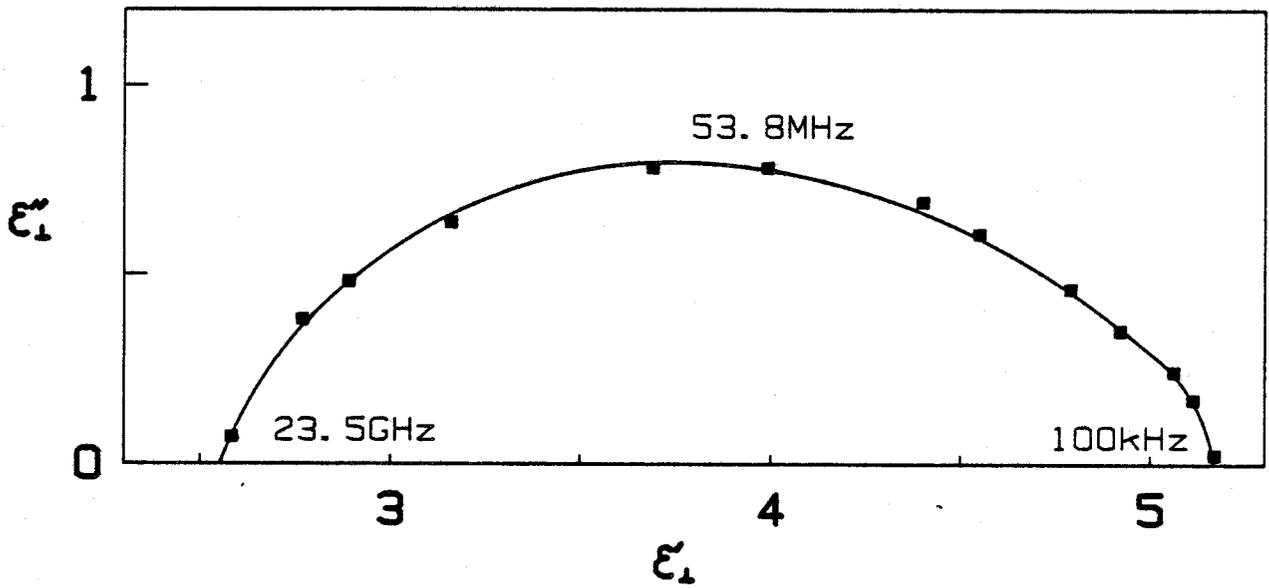


Figure IV-5 - 8CB
Diagramme de Cole et Cole pour $\vec{E} \perp \vec{n}$ dans la phase S_{Ad} à $T = 27^\circ\text{C}$

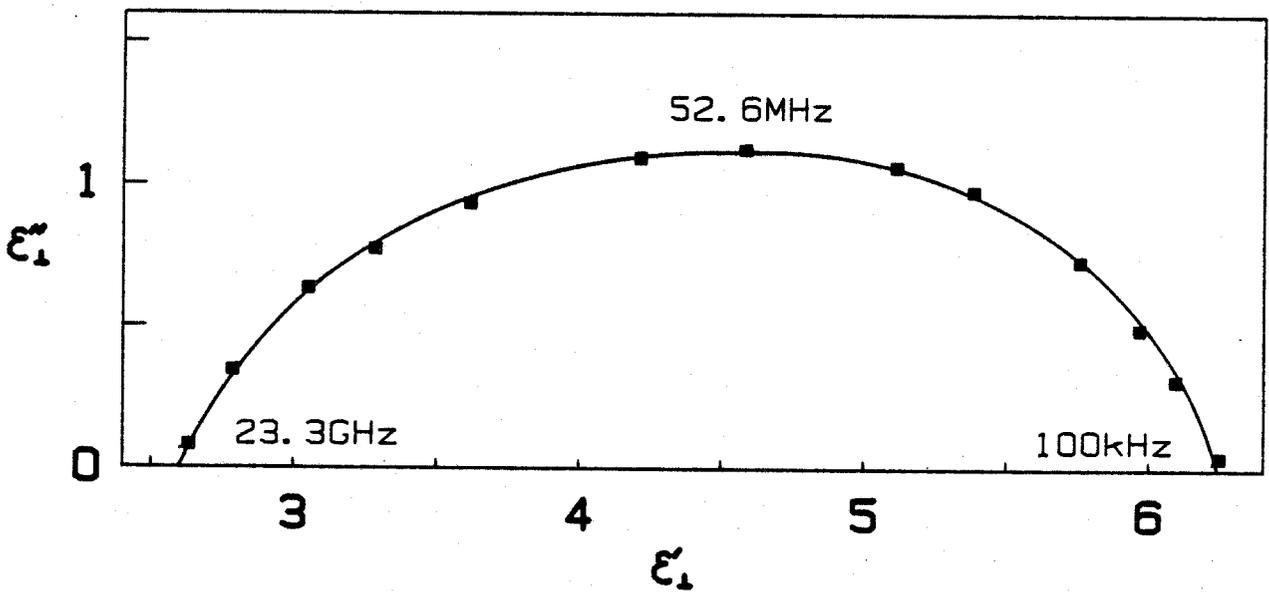


Figure IV-6 - 8CB
Diagramme de Cole et Cole pour $\vec{E} \perp \vec{n}$ dans la phase N à $T = 37^\circ\text{C}$

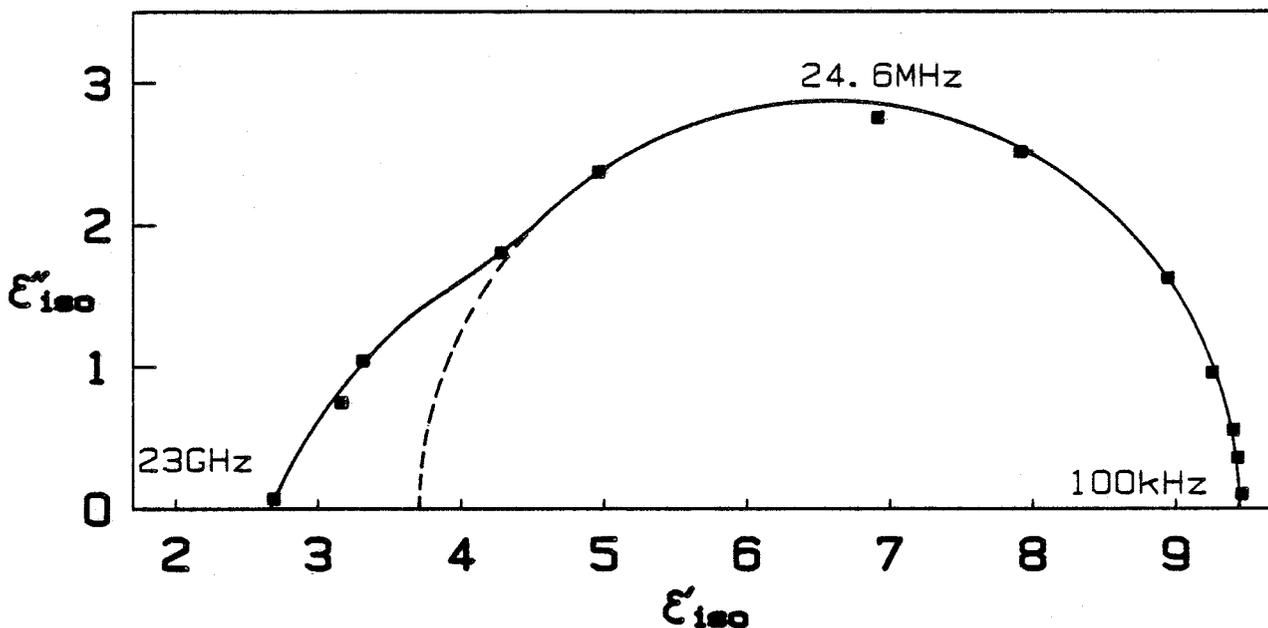


Figure IV-7 - 8CB
Diagramme de Cole et Cole pour la phase isotrope à $T = 45^\circ\text{C}$

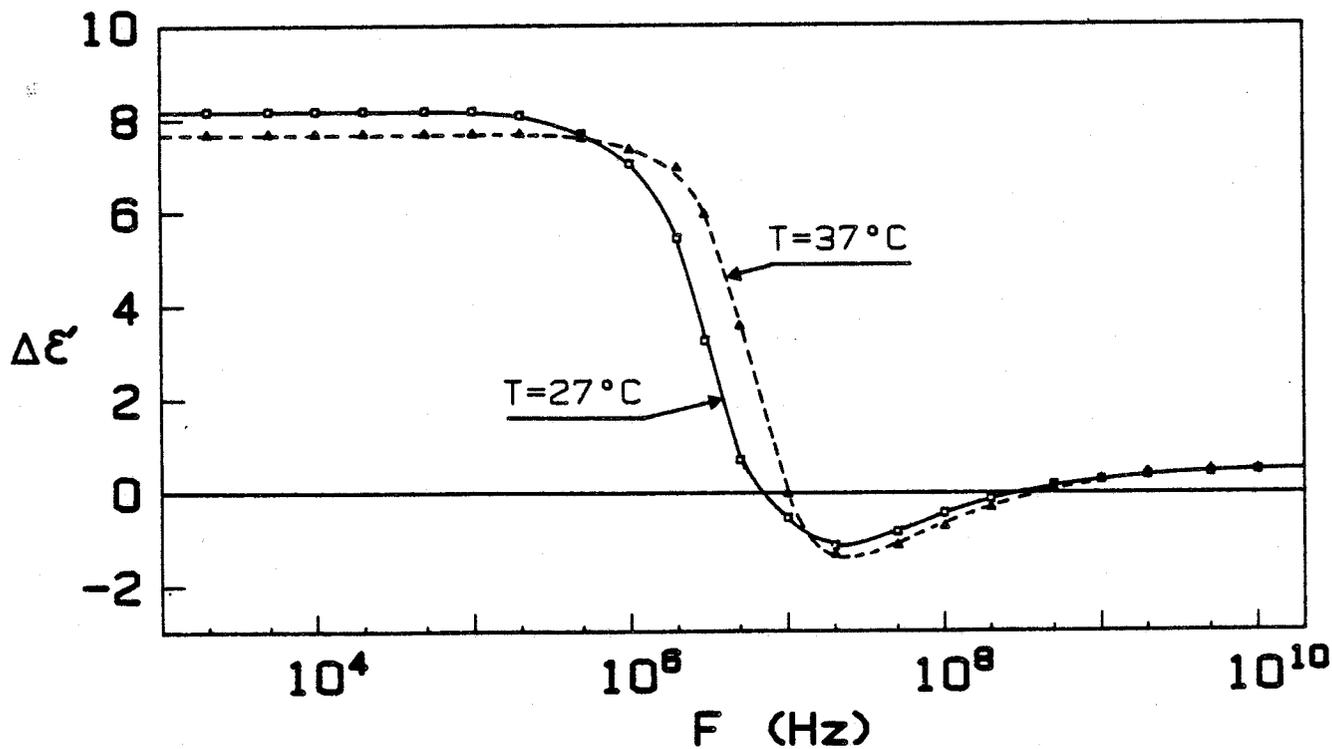


Figure IV-8 - 8CB
Evolution de l'anisotropie diélectrique en fonction de la fréquence

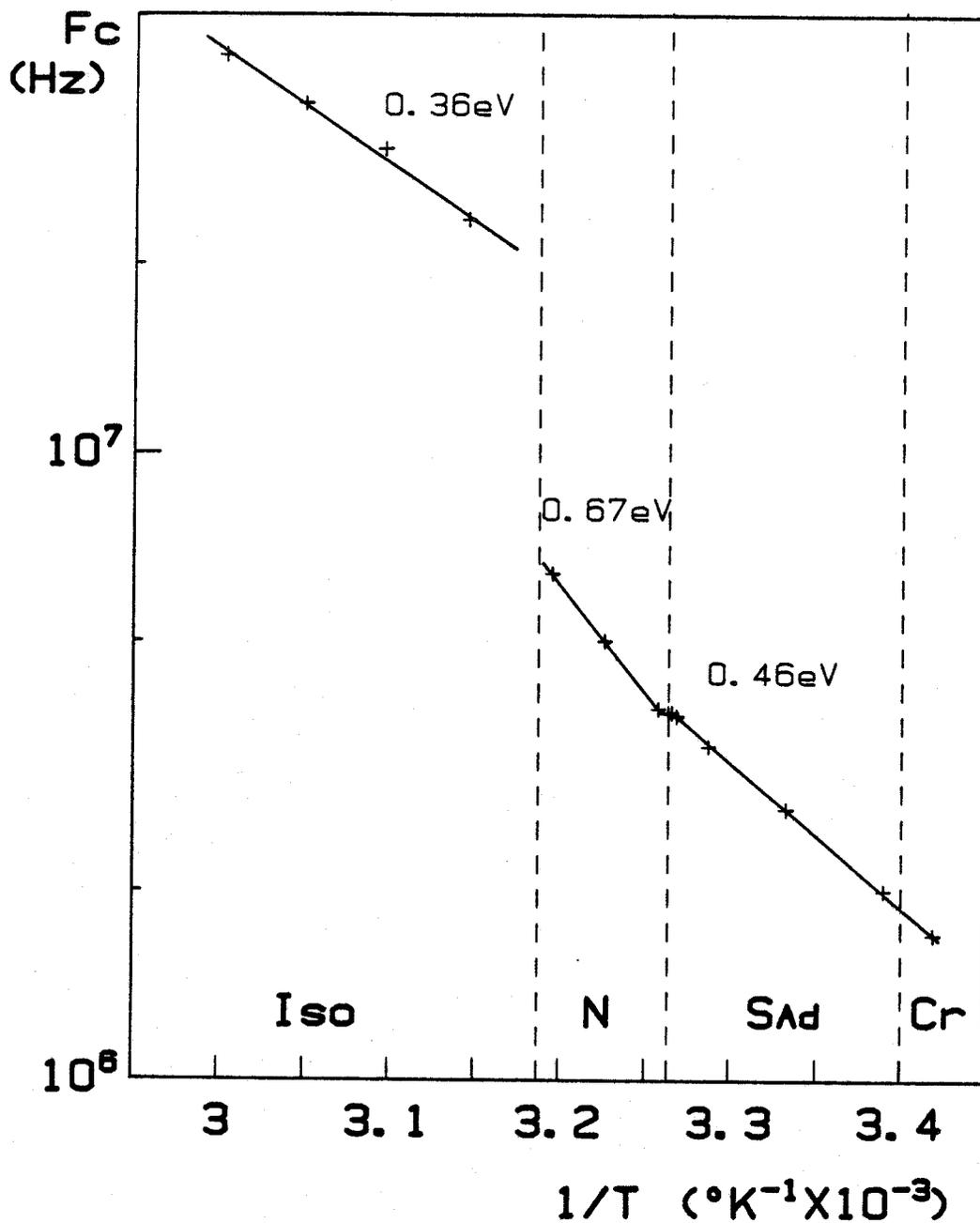
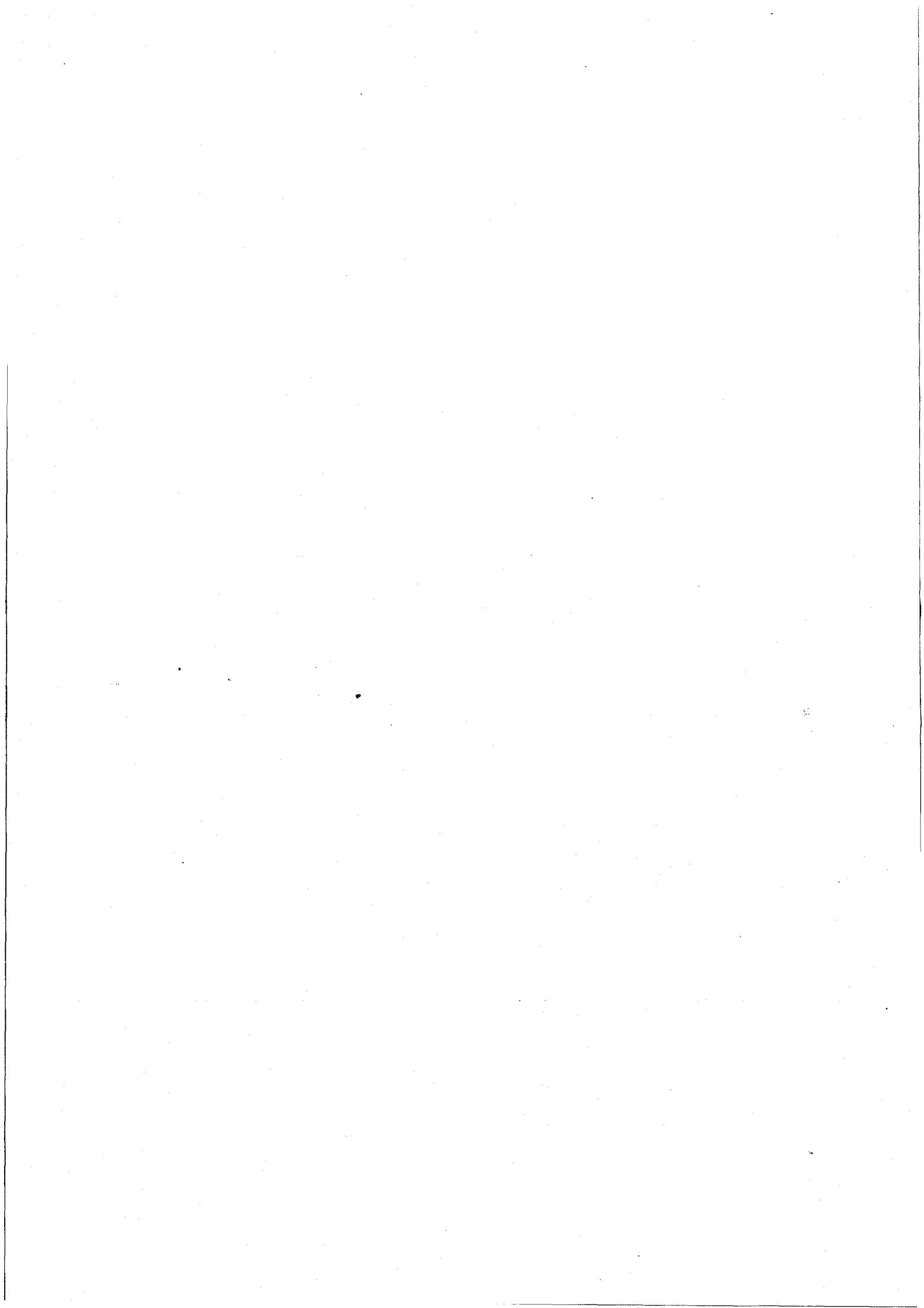


Figure IV-9- 8CB
Evolution de la fréquence critique des domaines
d'absorption en fonction de la température
($\vec{E} // \vec{n}$ dans les phases N et S_{Ad})

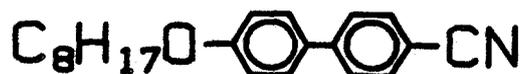


FICHE N°2: 80CB

Dénomination de la substance :

4-cyano-4'-octyloxybiphenyl [3]

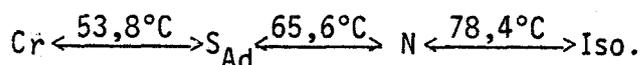
Formule chimique :



Position et amplitude des moments dipolaires :



Séquence de phases et températures de transition :



Provenance : Société BDH (réf. : M24) [4]

Liste des résultats expérimentaux présentés :

Courbes donnant l'évolution de la permittivité

en régime quasi-statique : Figure IV-10

en régime dynamique pour $\vec{E} // \vec{n}$:

. phase S_{Ad} : Figure IV-11

en régime dynamique pour $\vec{E} \perp \vec{n}$:

. phase S_{Ad} : Figure IV-12

Remarque :

L'étude de ce produit est restreinte car il est apparu au cours de l'expérimentation un phénomène de vieillissement du composé. Cet effet s'est traduit, en particulier, par une variation de la température de transition $T_{\text{N-I}}$ et par une non uniformité de la transition S-N. Ces anomalies ont été observées en relaxation diélectrique, puis contrôlées en microscopie.

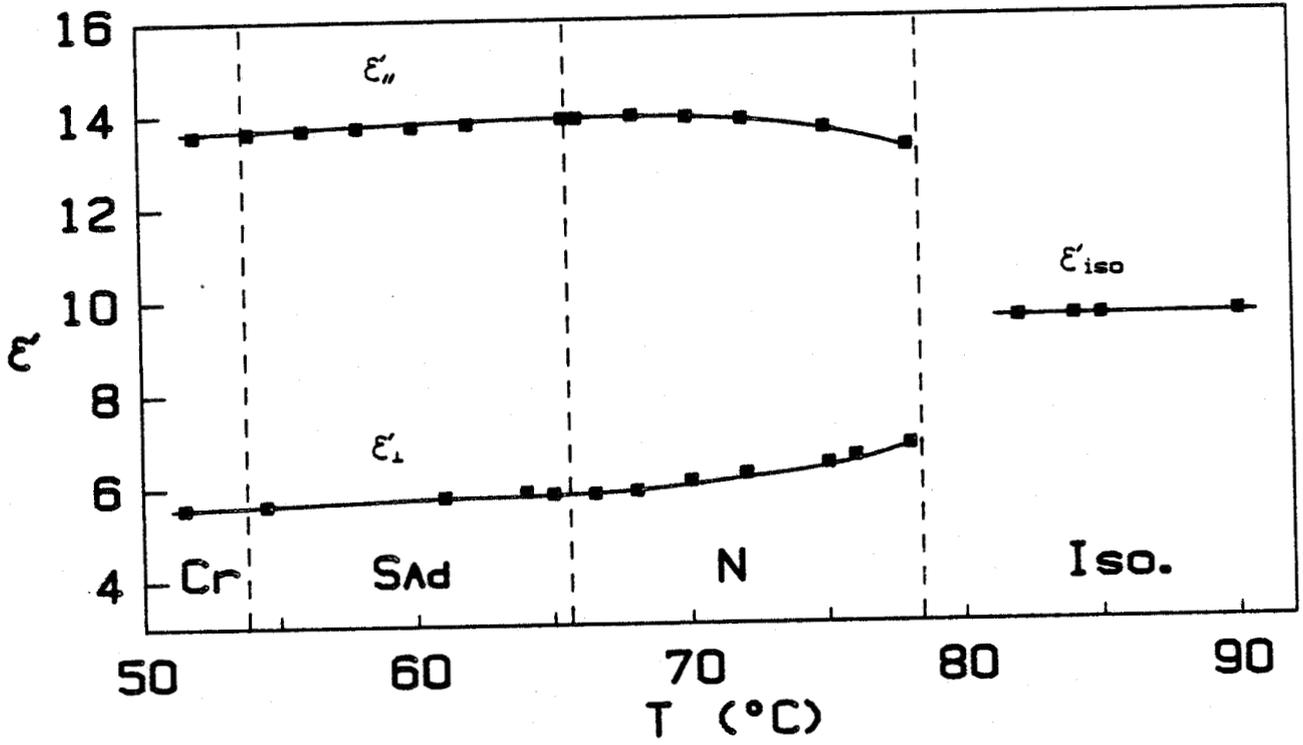


Figure IV-10 - 80CB
Régime quasi-statique

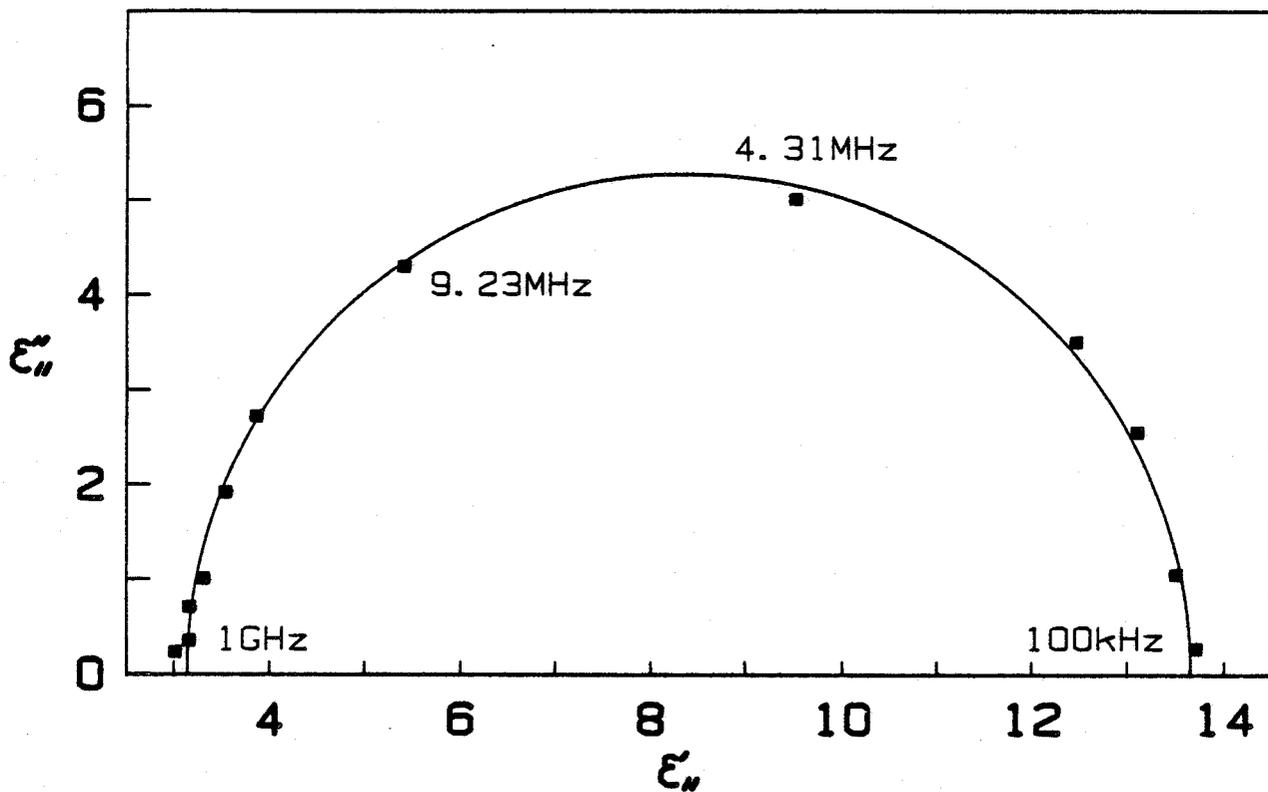


Figure IV-11 - 80CB
Diagramme de Cole et Cole pour $\vec{E} // \vec{n}$ dans
la phase S_{Ad} à $T = 60^\circ\text{C}$

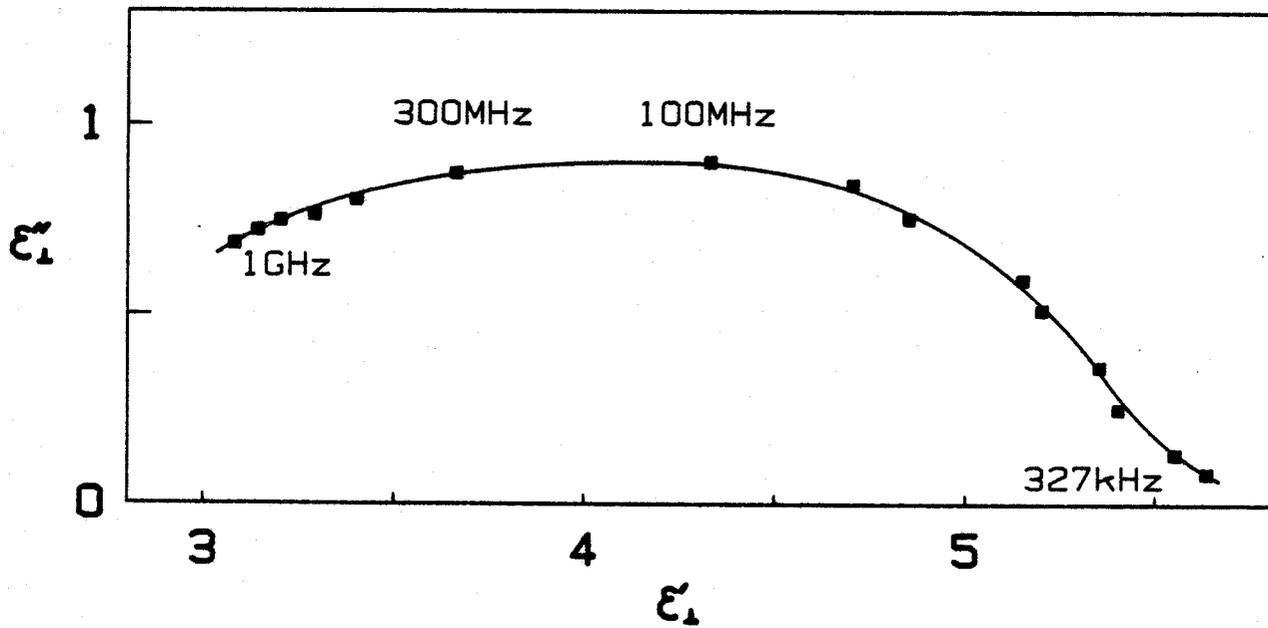
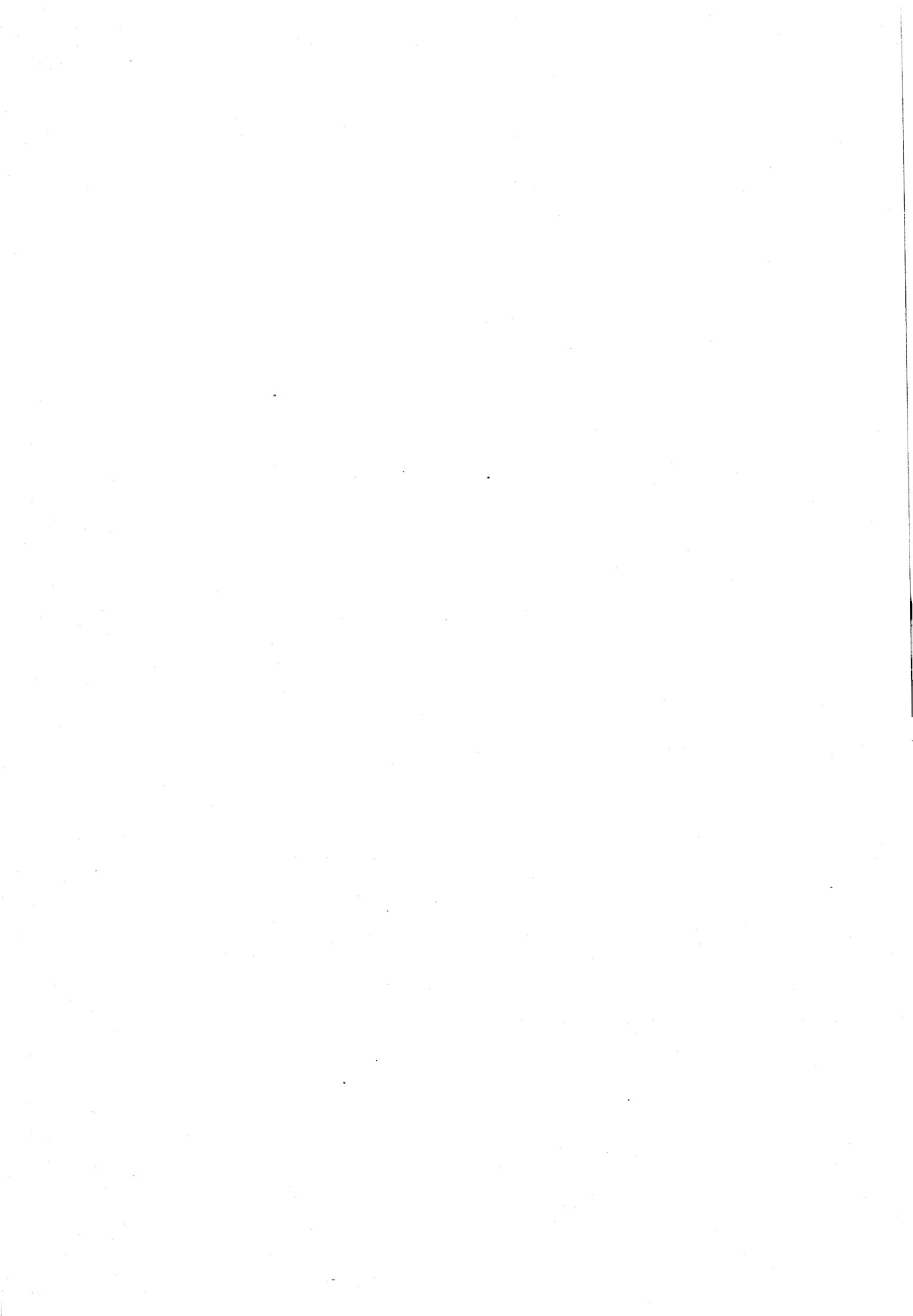


Figure IV-12 - 80CB
Diagramme de Cole et Cole pour $\vec{E} \perp \vec{n}$ dans
la phase S_{Ad} à $T = 60^\circ\text{C}$

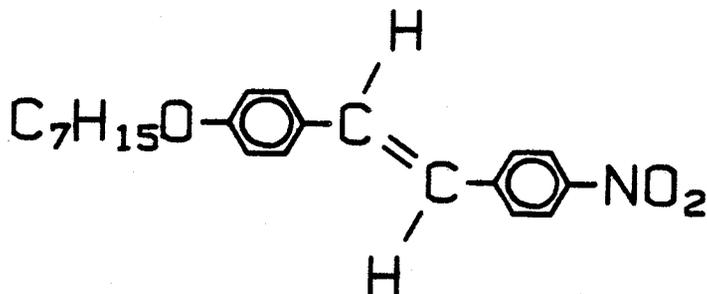


FICHE N°3: N70S

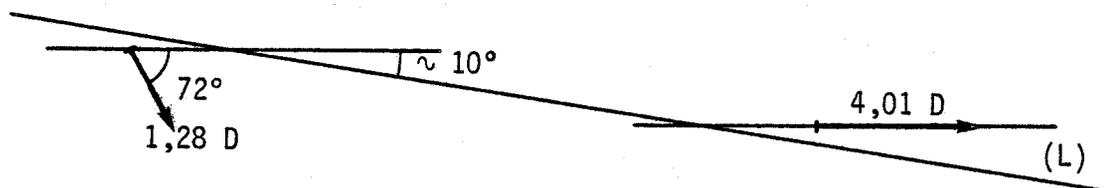
Dénomination de la substance :

4-heptyloxy-4'-nitrostilbene [6]

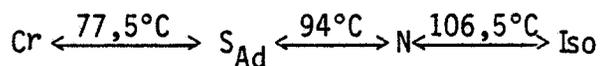
Formule chimique :



Position et amplitude des moments dipolaires :



Séquence de phases et températures de transition :



Provenance : LCR Thomson [7]

Liste des résultats expérimentaux présentés :

Courbes donnant l'évolution de la permittivité :

En régime quasi-statique : Figure IV-13

En régime dynamique pour $\vec{E} // \vec{n}$:

- . phase S_{Ad} : Figure IV-14
- . phase N : Figure IV-15

En régime dynamique pour $\vec{E} \perp \vec{n}$:

- . phase S_{Ad} : Figure IV-16
- . phase N : Figure IV-17

En régime dynamique pour la phase isotrope : Figure IV-18

Courbes donnant l'évolution :

- . de l'anisotropie diélectrique en fonction de la fréquence : Figure IV-19
- . de la fréquence critique du domaine d'absorption pour $\vec{E} // \vec{n}$ en fonction de la température : Figure IV-20

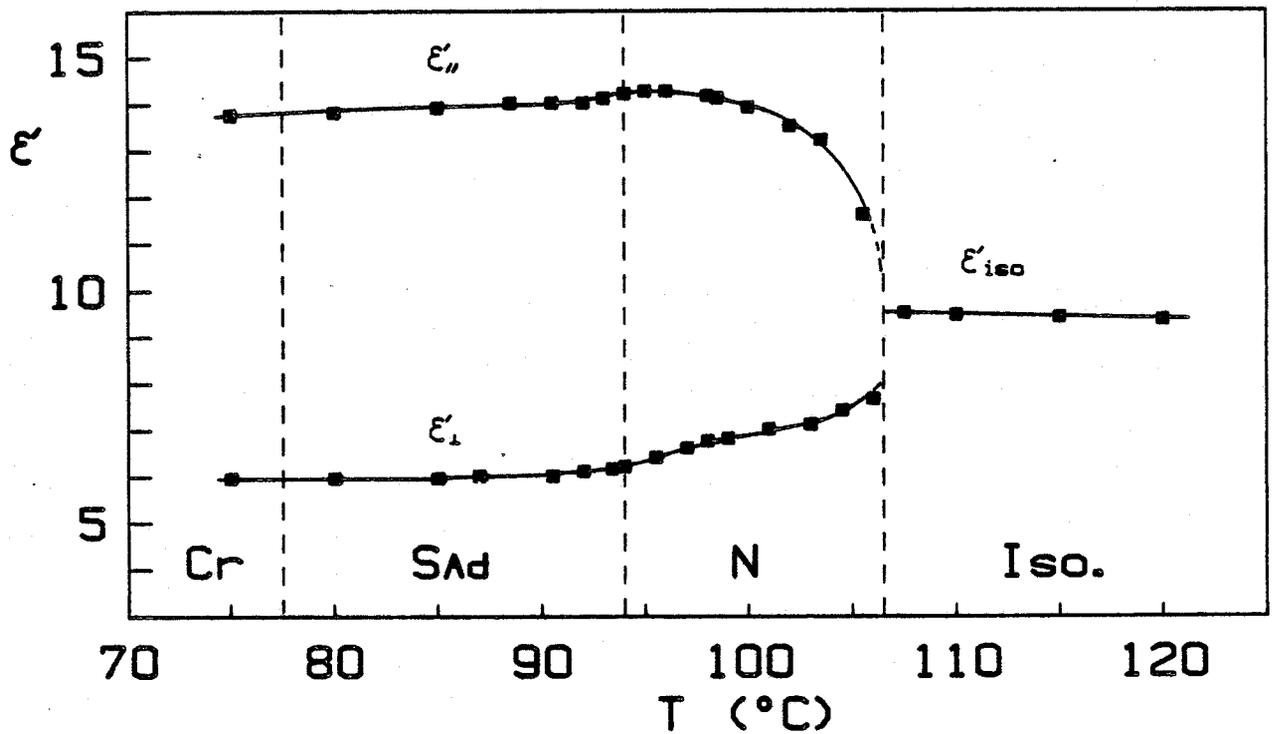


Figure IV-13 - N70S
Régime quasi-statique

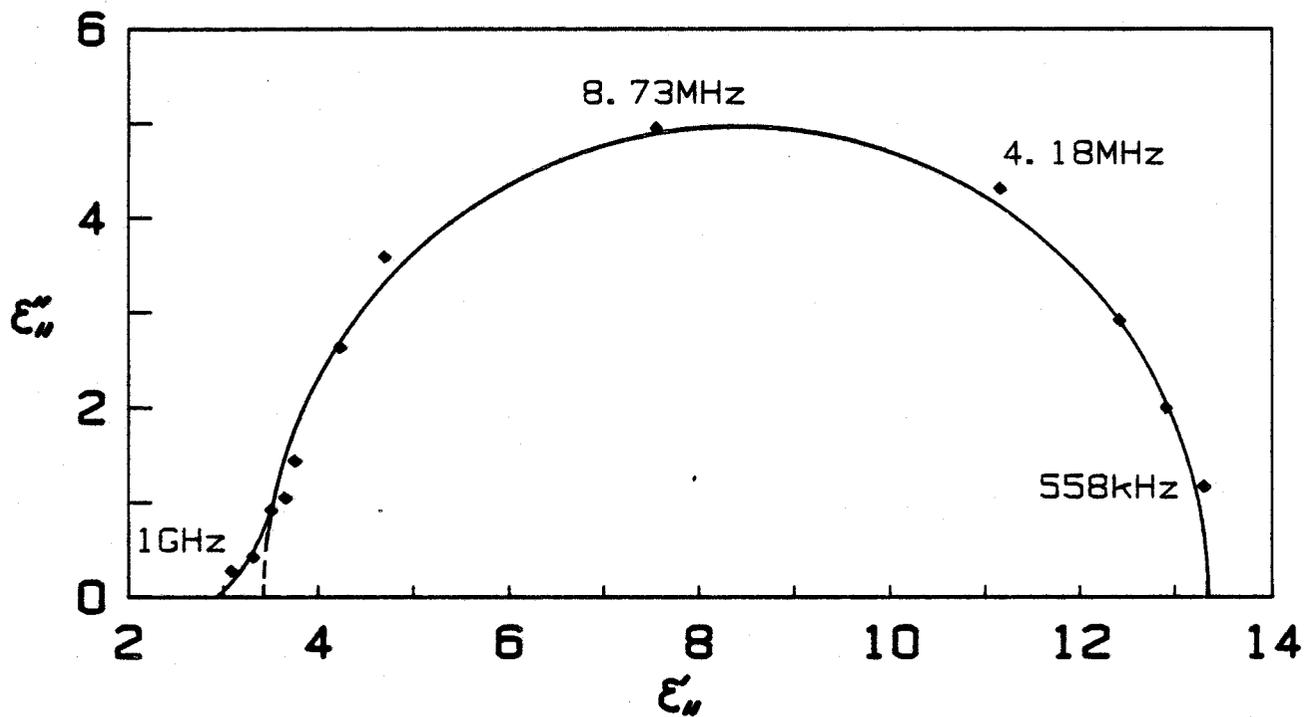


Figure IV-14 - N70S
Diagramme de Cole et Cole pour $\vec{E} // \vec{n}$
dans la phase S_{Ad} à T = 85°C

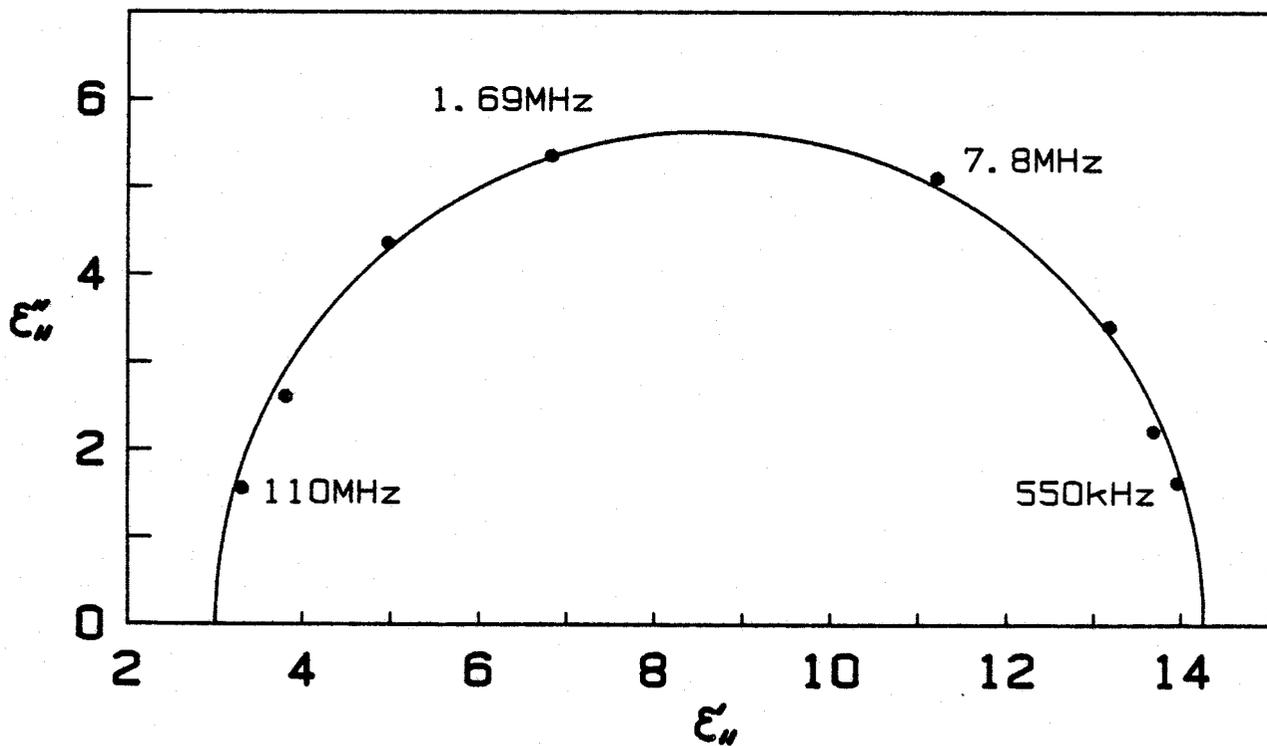


Figure IV-15 - N70S
Diagramme de Cole et Cole pour $\vec{E} // \vec{n}$
dans la phase N à T = 98°C

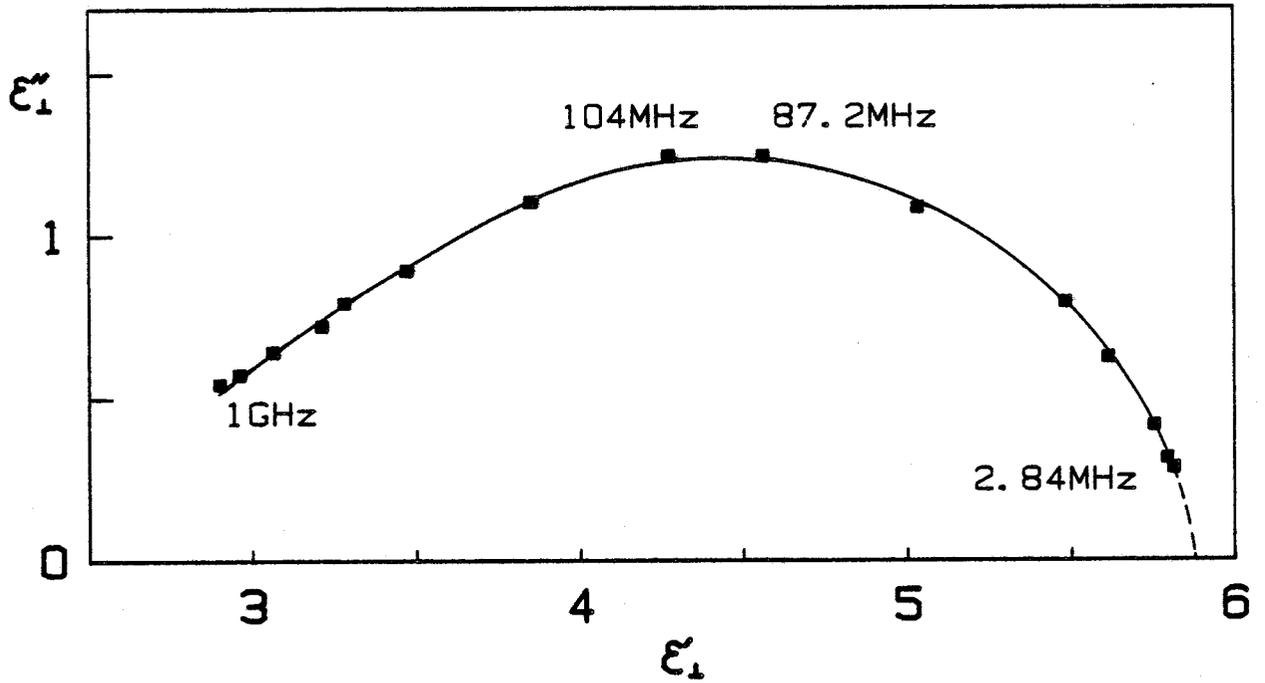


Figure IV-16 - N70S
Diagramme de Cole et Cole pour $\vec{E} \perp \vec{n}$
dans la phase S_{Ad} à $T = 85^\circ\text{C}$

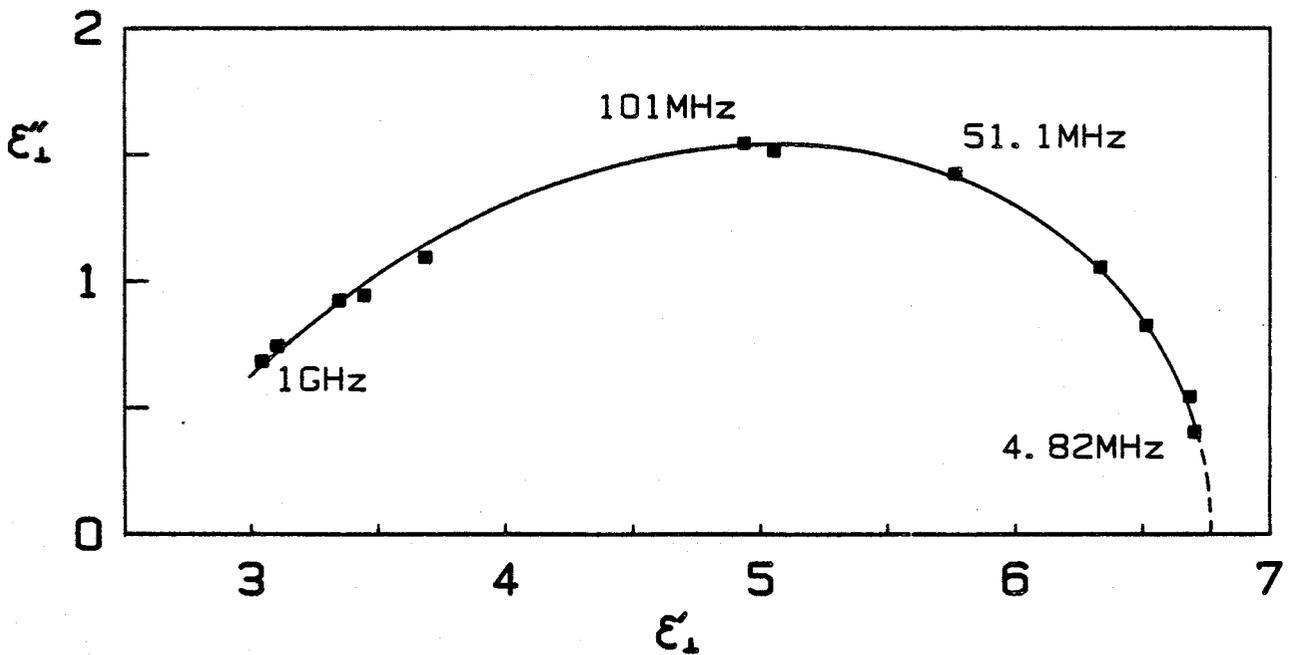


Figure IV-17 - N70S
Diagramme de Cole et Cole pour $\vec{E} \perp \vec{n}$
dans la phase N à $T = 98^\circ\text{C}$

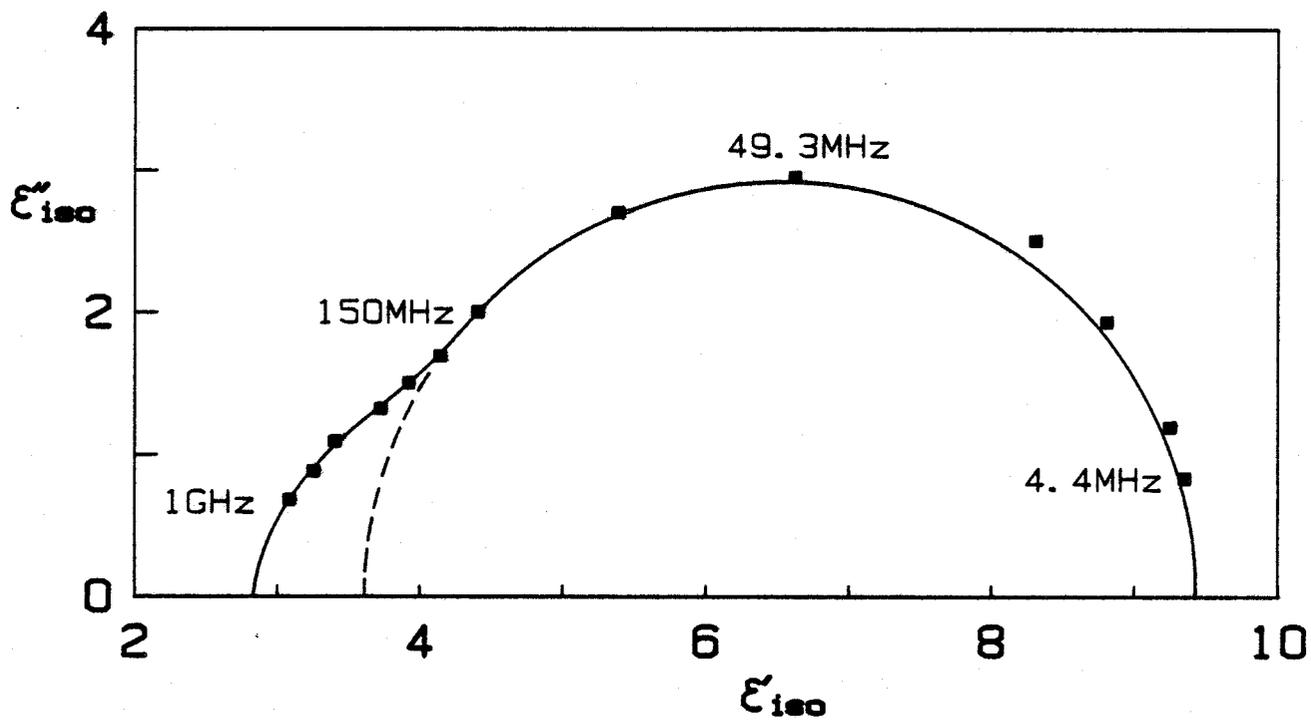


Figure IV-18 - N70S
Diagramme de Cole et Cole pour la phase isotrope à T = 110°C

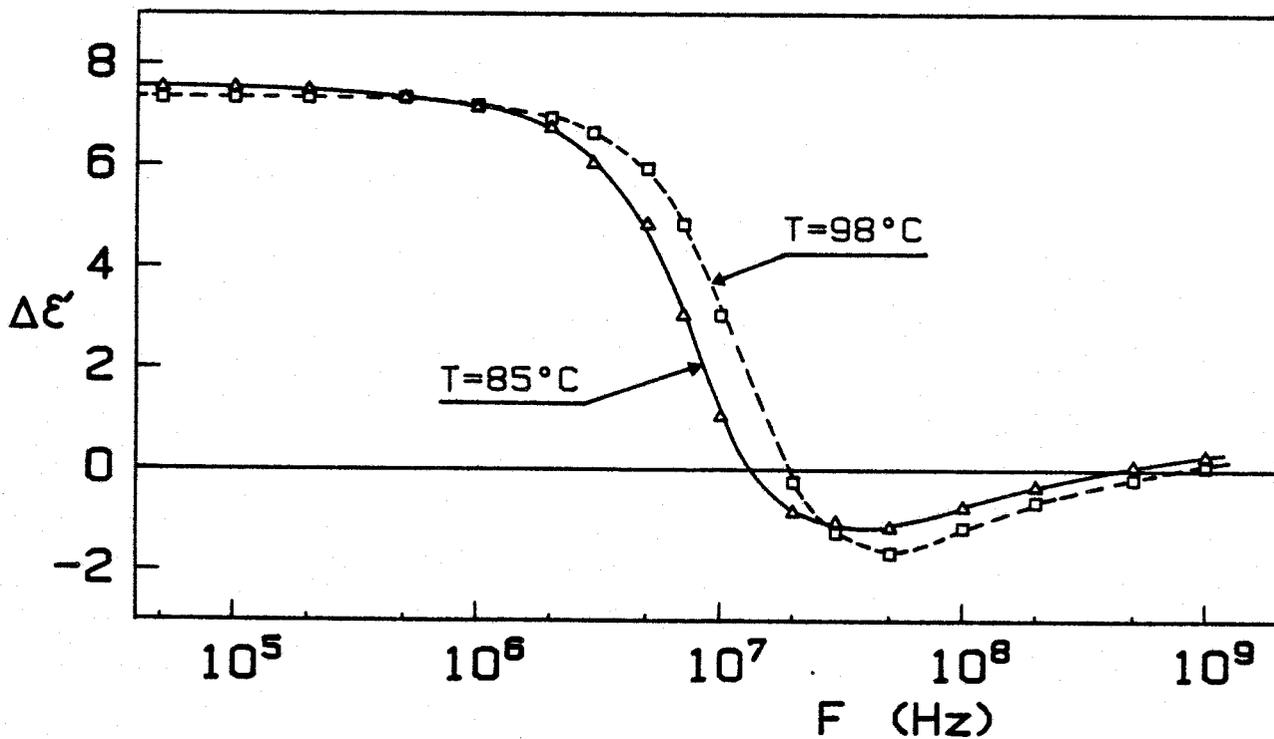


Figure IV-19 - N70S
Evolution de l'anisotropie diélectrique en fonction de la fréquence

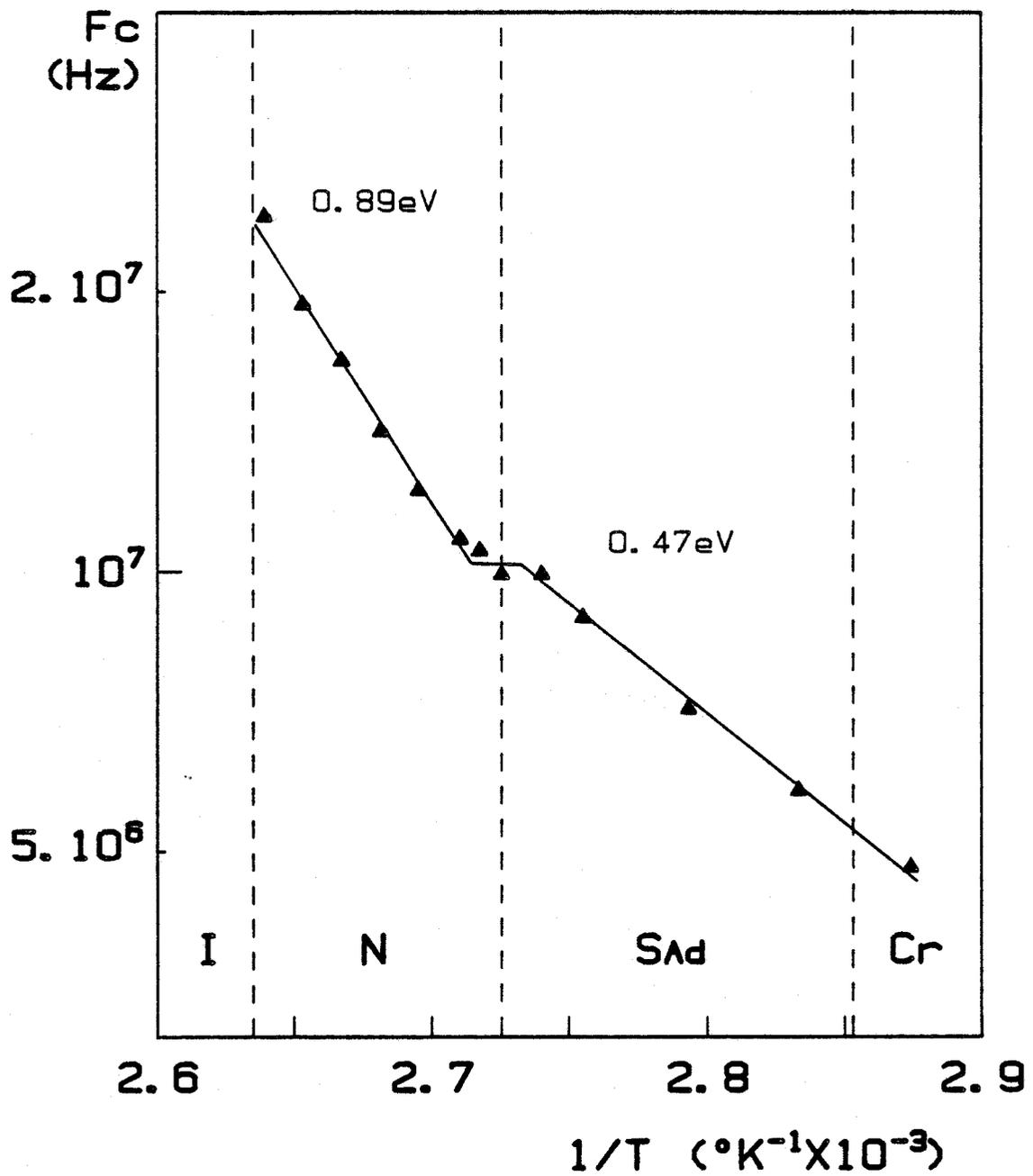


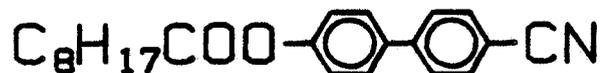
Figure IV-20 - N70S
Evolution de la fréquence critique du domaine d'absorption
en fonction de la température pour $\vec{E} // \vec{n}$

FICHE N°4: 8C00CB

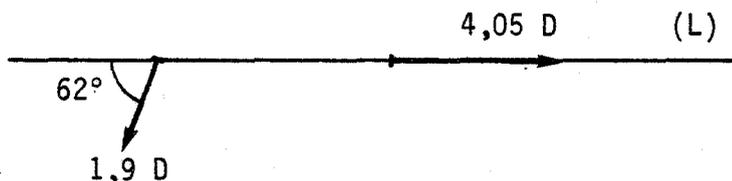
Dénomination de la substance :

4-cyano-4'-nonanoyloxybiphenyl [8]

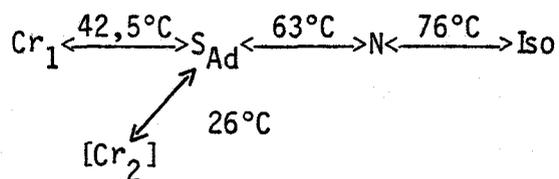
Formule chimique :



Position et amplitude des moments dipolaires :



Séquence de phases et températures de transition :



Provenance : LCR Thomson [7]

Liste des résultats expérimentaux présentés [9]:

Courbes donnant l'évolution de la permittivité :

en régime quasi-statique : Figure IV-21

en régime dynamique pour $\vec{E} \parallel \vec{n}$:

- . phase S_{Ad} : Figure IV-22
- . phase N : Figures IV-23 et IV-24

en régime dynamique pour $\vec{E} \perp \vec{n}$:

- . phase S_{Ad} : Figure IV-25
- . phase N : Figure IV-26

en régime dynamique pour la phase isotrope : Figure IV-27

Courbes donnant l'évolution :

- . de l'anisotropie diélectrique en fonction de la fréquence : Figure IV-28
- . de la fréquence critique du domaine d'absorption pour $\vec{E} // \vec{n}$ en fonction de la température : Figure IV-29

(Remarque : pour les températures inférieures à 26°C, les mesures ont été réalisées alors que le produit était en état de surfusion).

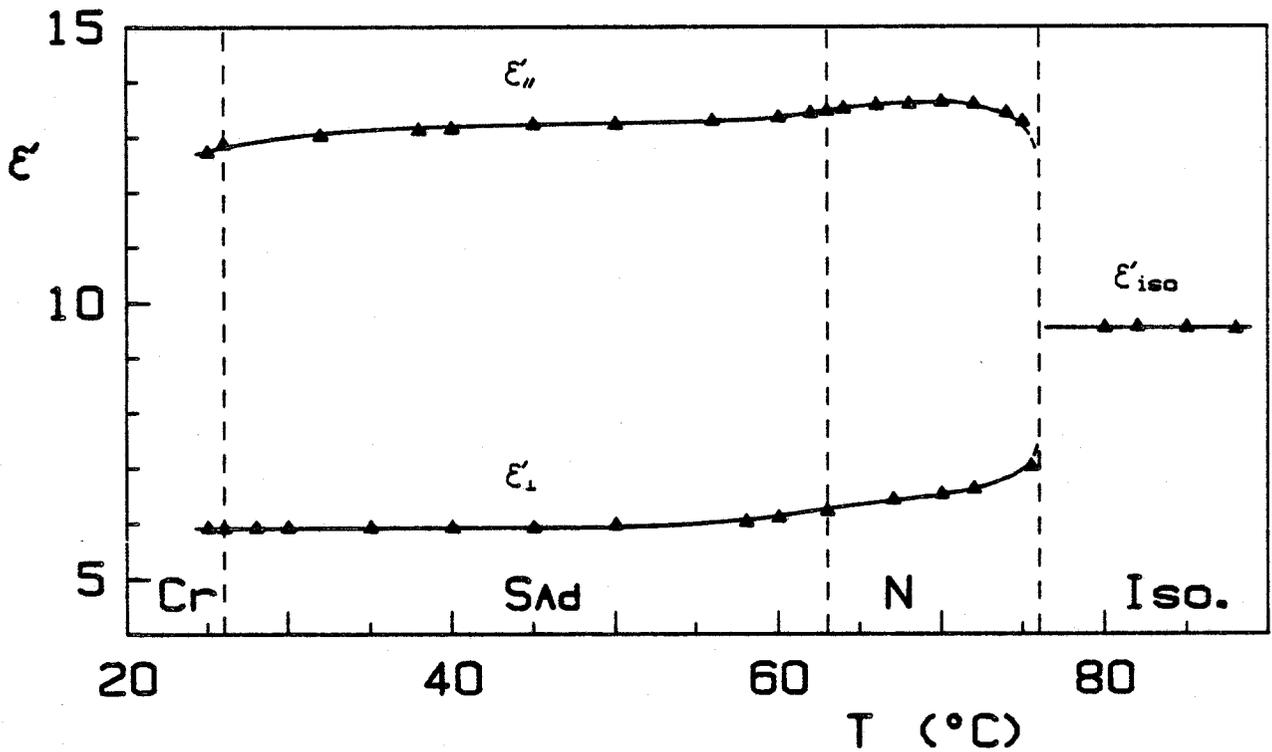


Figure IV-21 - 8CO0CB
Régime quasi-statique

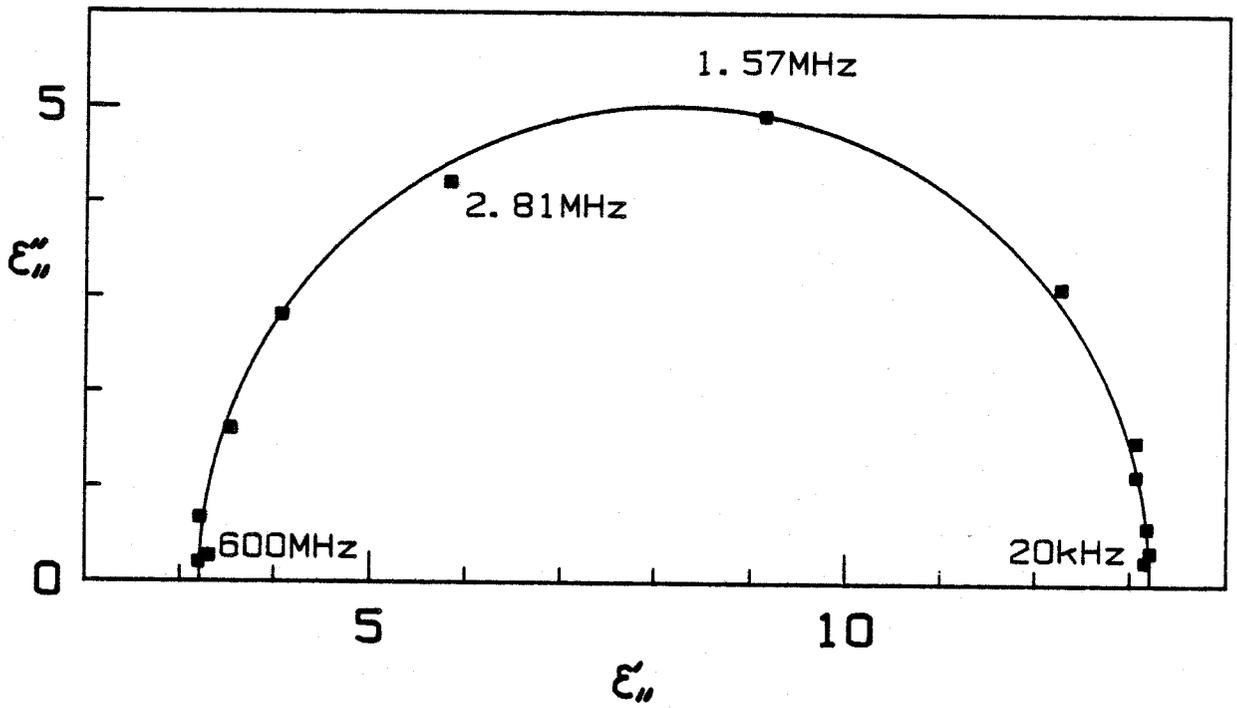


Figure IV-22 - 8C00CB
Diagramme de Cole et Cole pour $\vec{E} \parallel \vec{n}$
dans la phase S_{Ad} à T = 45°C

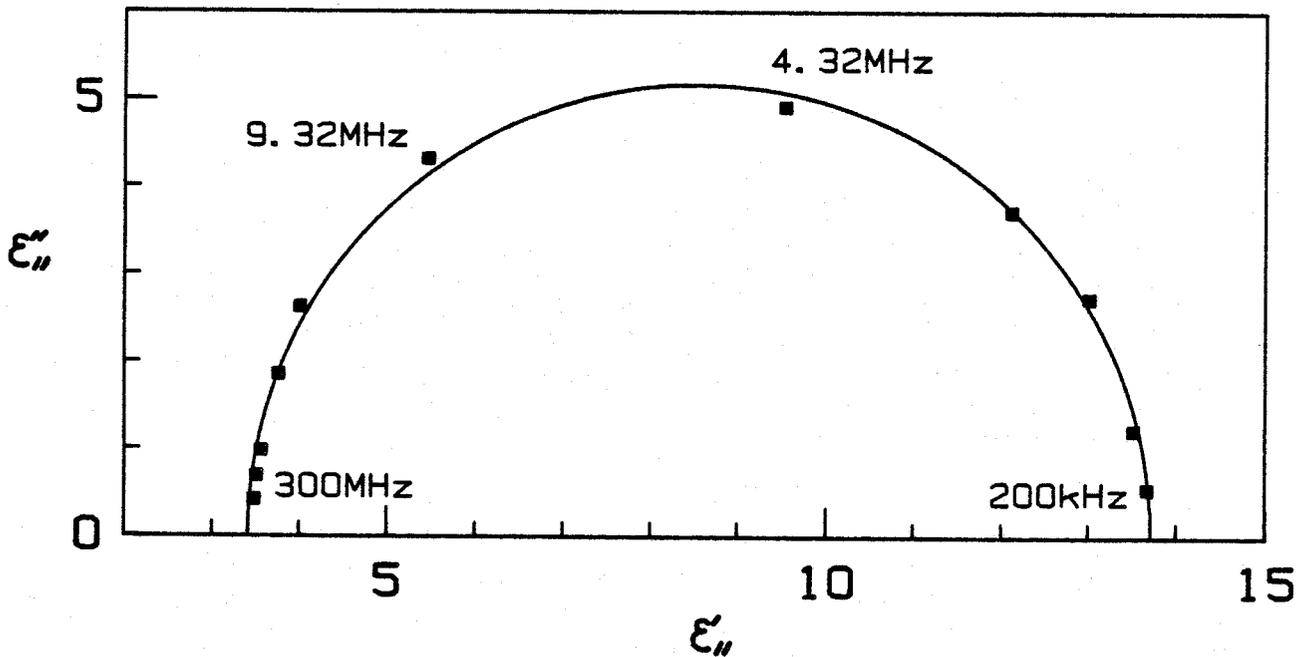


Figure IV-23 - 8C00CB
Diagramme de Cole et Cole pour $\vec{E} \parallel \vec{n}$
dans la phase N à T = 70°C

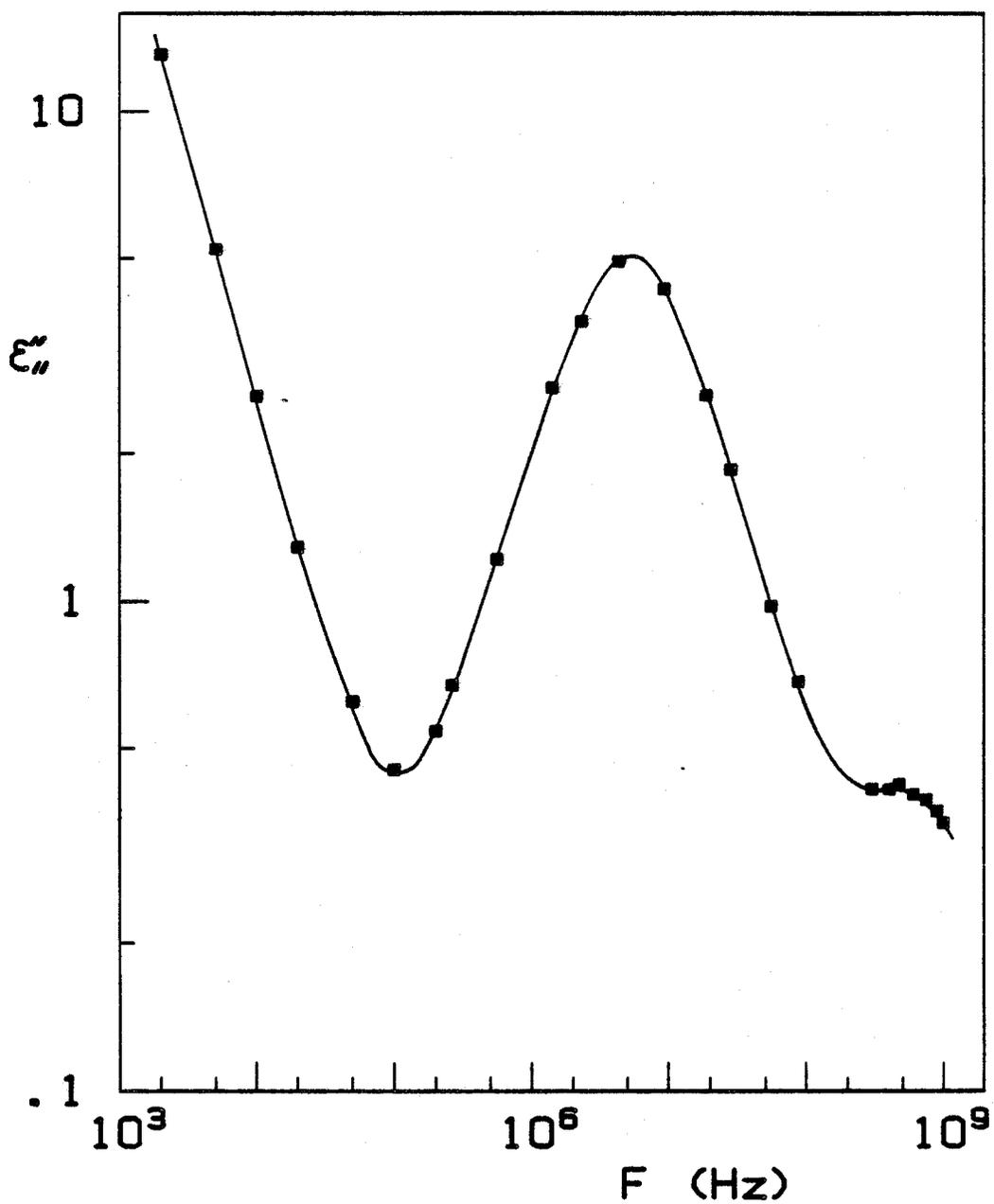


Figure IV-24 - 8C00CB
Evolution de ϵ'' en fonction de la fréquence
pour la phase N à $T = 70^\circ\text{C}$

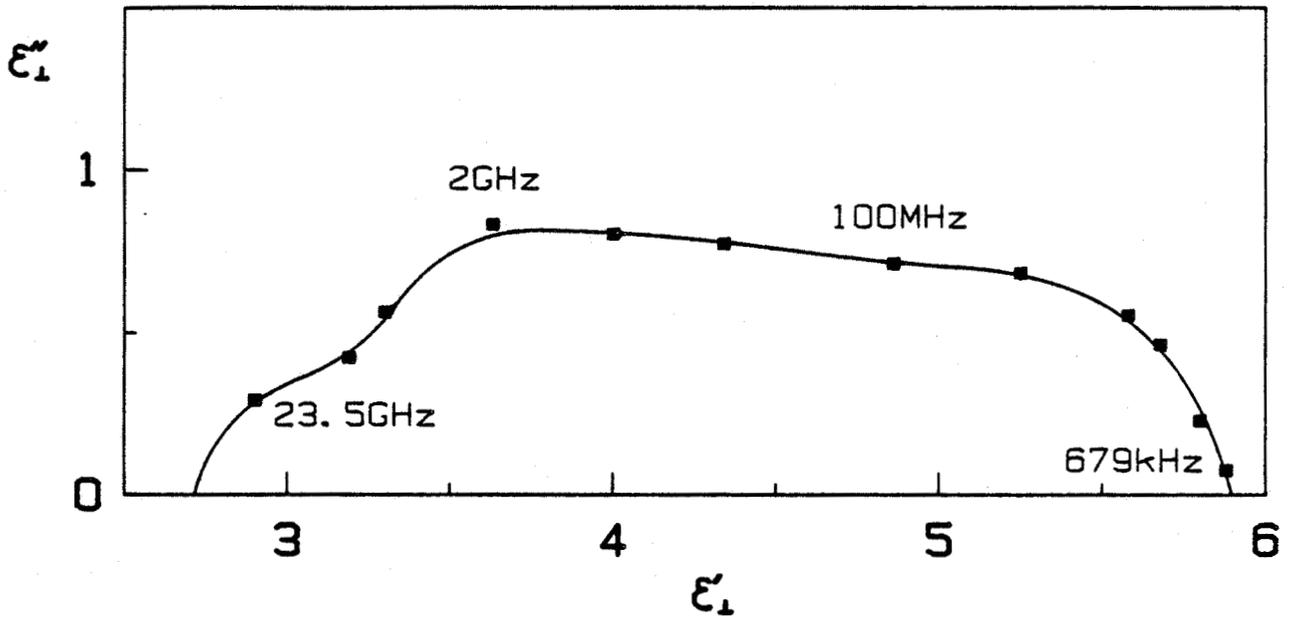


Figure IV-25 - 8C00CB
Diagramme de Cole et Cole pour $\vec{E} \perp \vec{n}$
dans la phase S_{Ad} à $T = 45^\circ\text{C}$

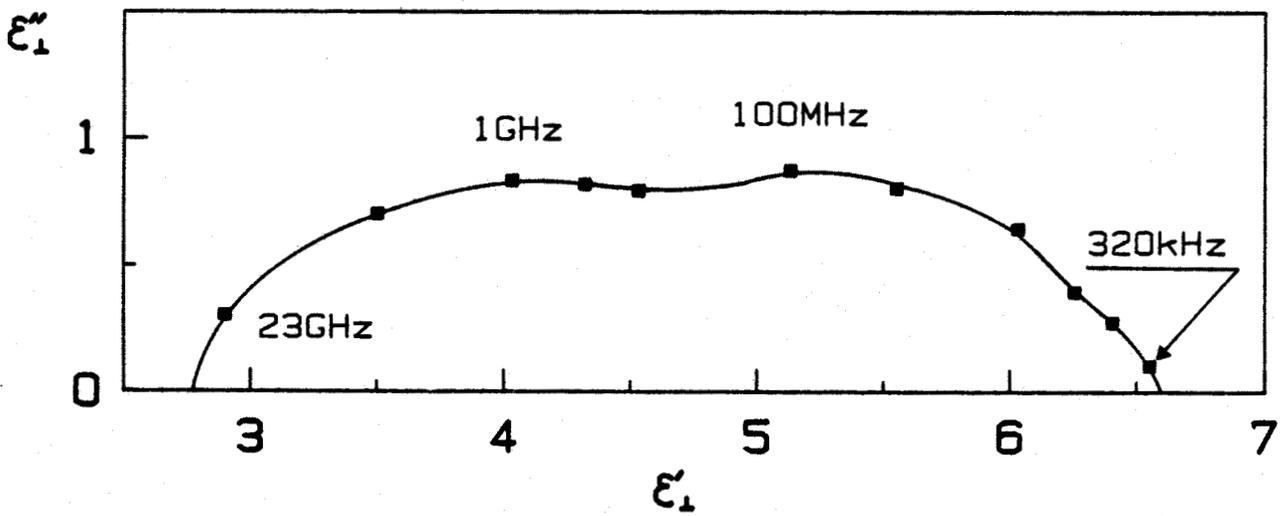


Figure IV-26 - 8C00CB
Diagramme de Cole et Cole pour $\vec{E} \perp \vec{n}$
dans la phase N à $T = 70^\circ\text{C}$

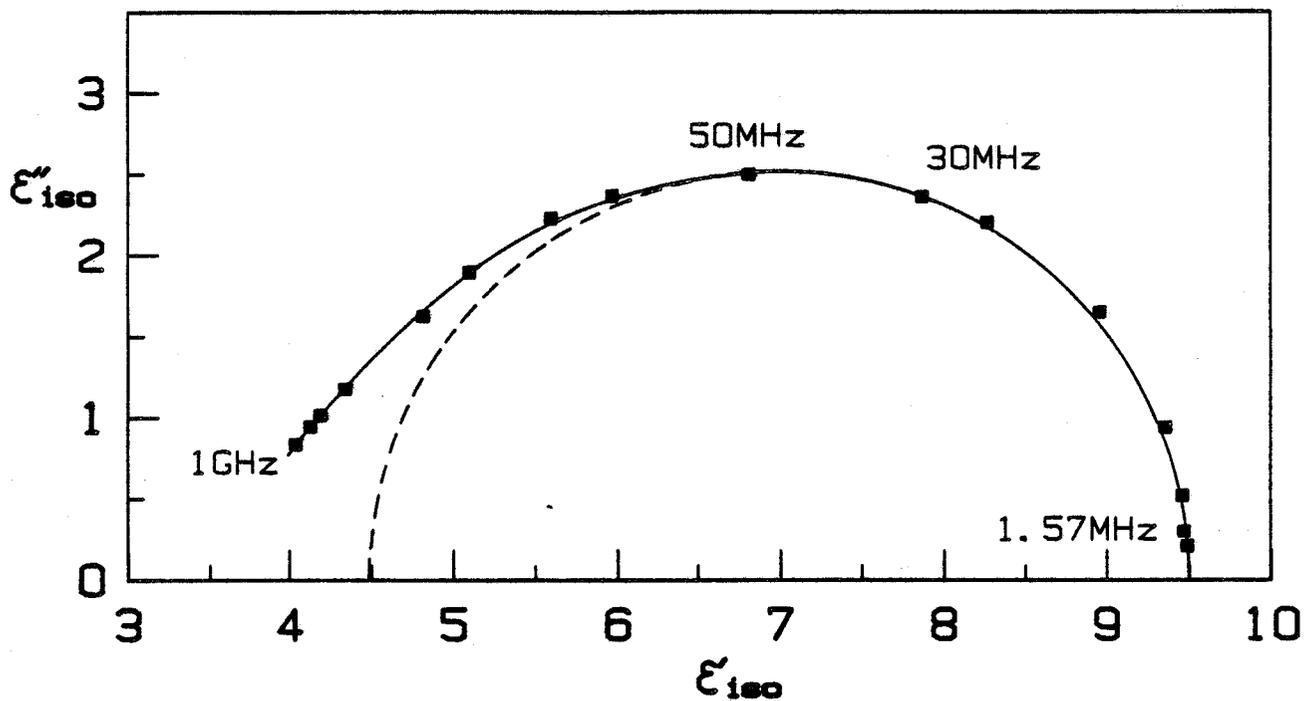


Figure IV-27 - 8C00CB
Diagramme de Cole et Cole pour la phase isotrope à $T = 85^\circ\text{C}$

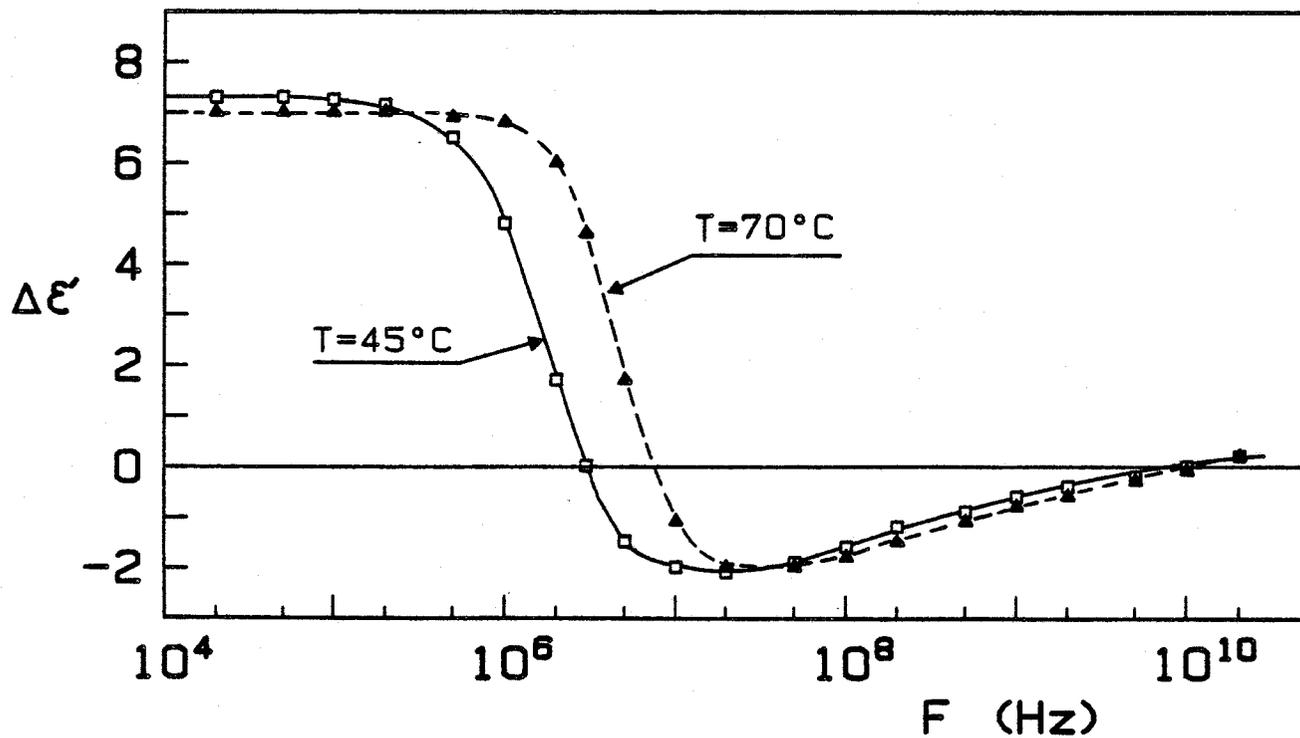


Figure IV-28 - 8C00CB
Evolution de l'anisotropie diélectrique en fonction de la fréquence

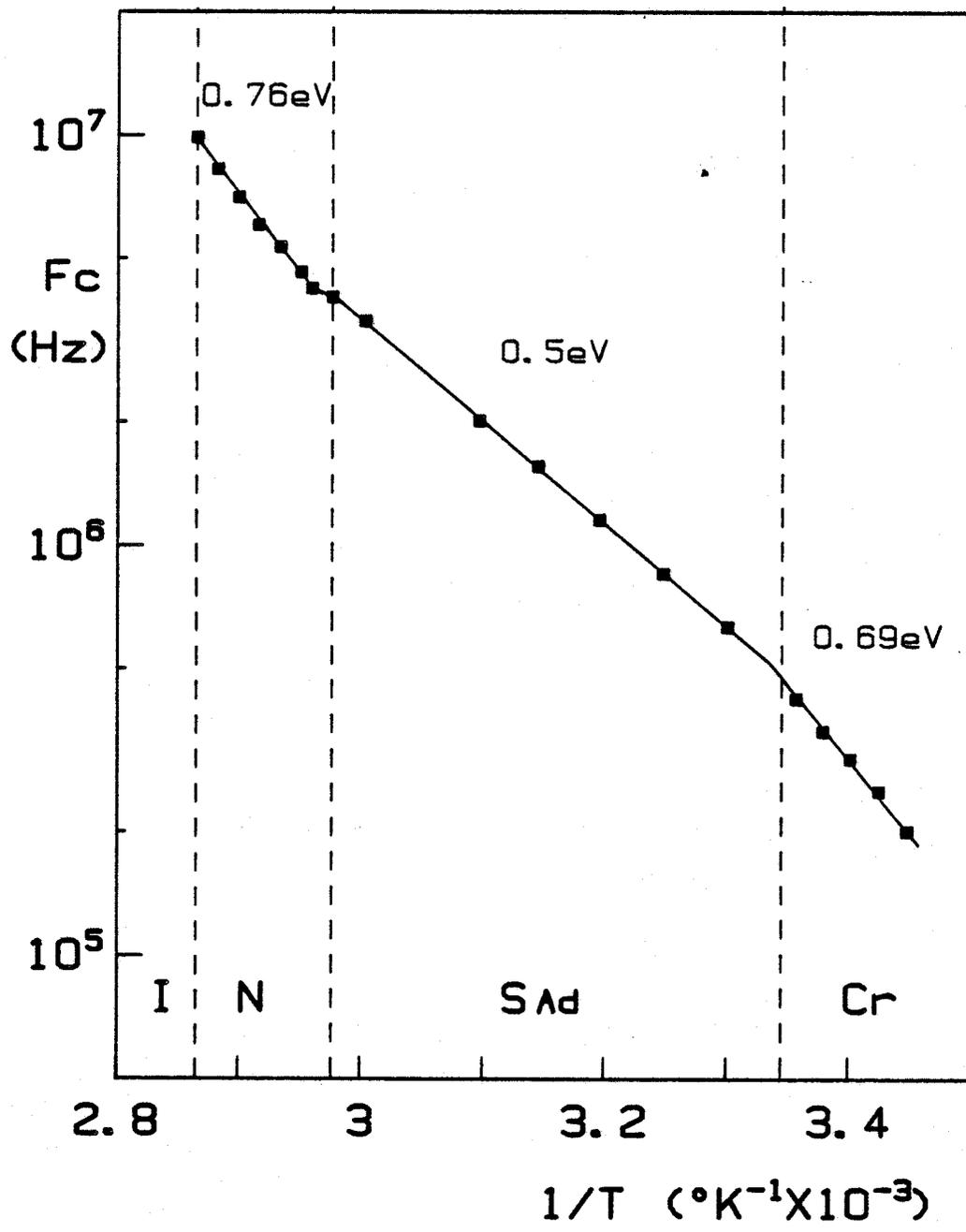
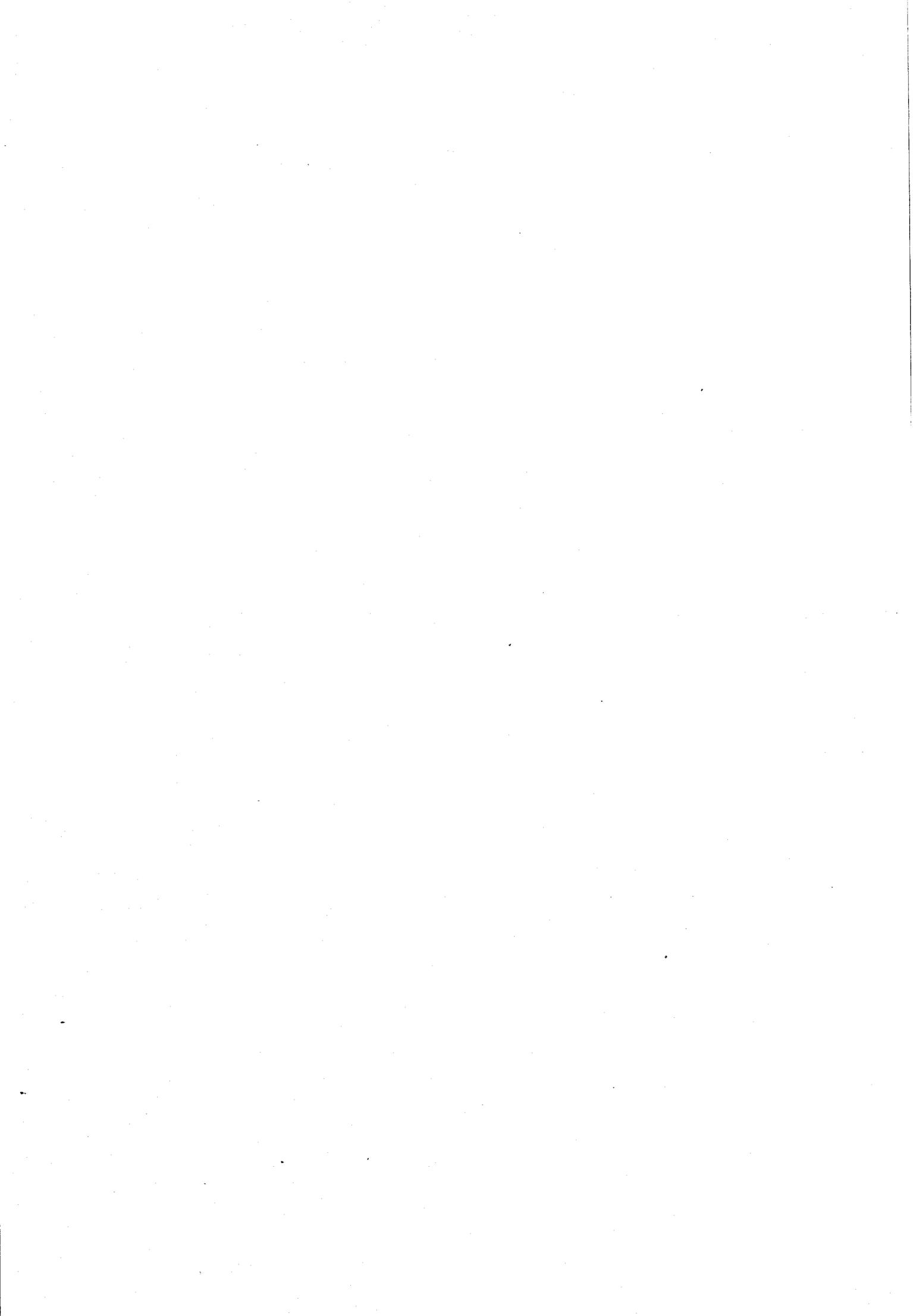


Figure IV-29 - 8C00CB
Evolution de la fréquence critique du domaine
d'absorption en fonction de la température
pour $\vec{E} \parallel \vec{n}$

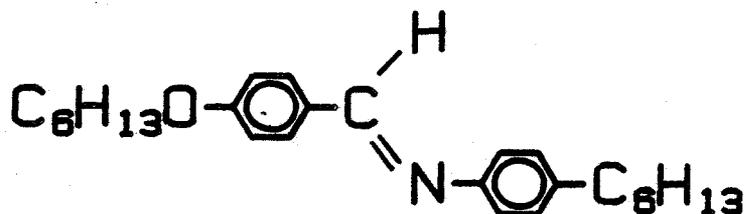


FICHE N°5: 606

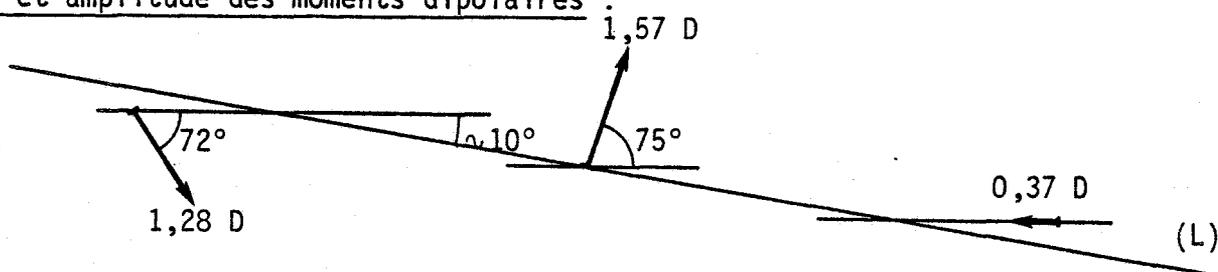
Dénomination de la substance :

p-n-hexyloxybenzylidene-p'-n-hexylaniline [10]

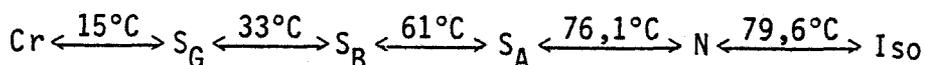
Formule chimique :



Position et amplitude des moments dipolaires :



Séquence de phases et températures de transition :



Provenance : Institut Central de Recherche de Budapest [11]

Liste des résultats expérimentaux présentés :

Courbes donnant l'évolution de la permittivité :

en régime quasi-statique : Figure IV-30

en régime dynamique pour $\vec{E} \parallel \vec{n}$,

. phase S_A , S_B , S_G : Figure IV-31

en régime dynamique pour $\vec{E} \perp \vec{n}$

. phase S_G : Figure IV-32

Courbes donnant l'évolution :

. de la fréquence critique du domaine d'absorption pour $\vec{E} \parallel \vec{n}$ en fonction de la température : Figure IV-33

Remarque : en phase isotrope, l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation a été évalué à 0,5 eV.

Détermination de la substance

p-n-hydroxybenzylidène-p-n-hexylaniline (10)

Formule chimique :

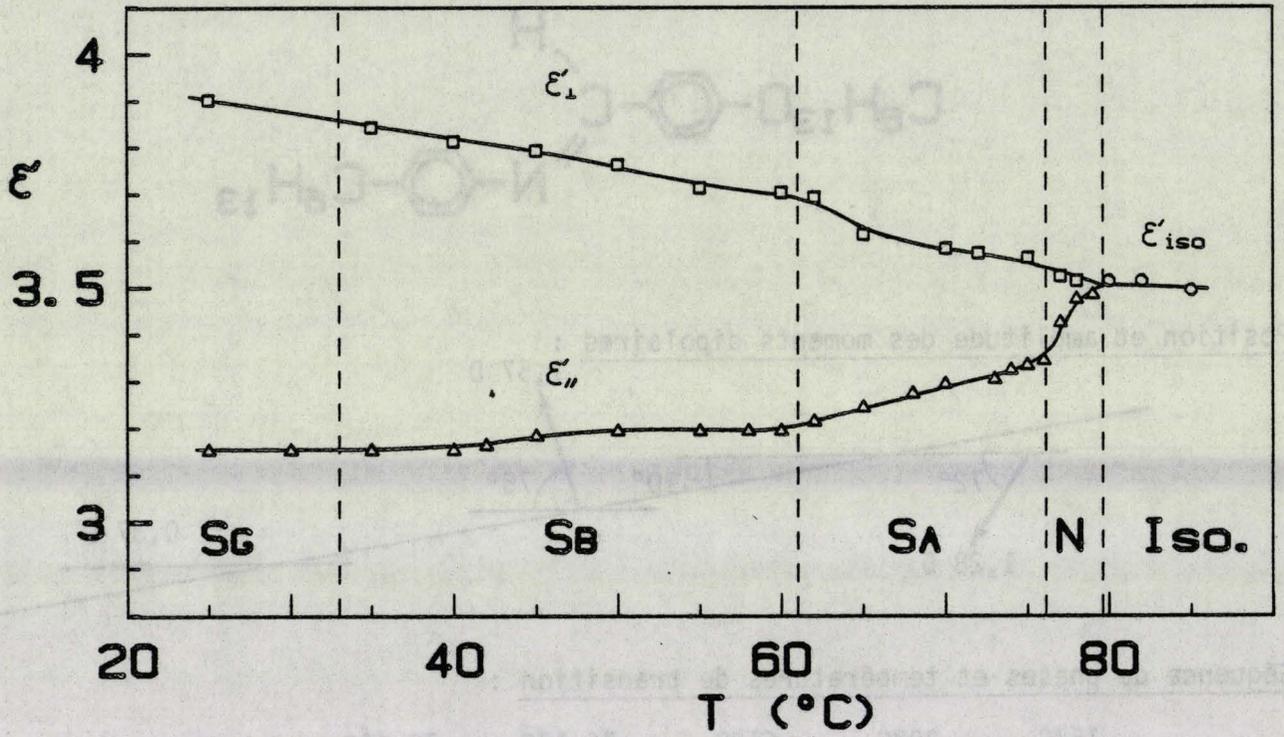


Figure IV-30 - 606
Régime quasi-statique

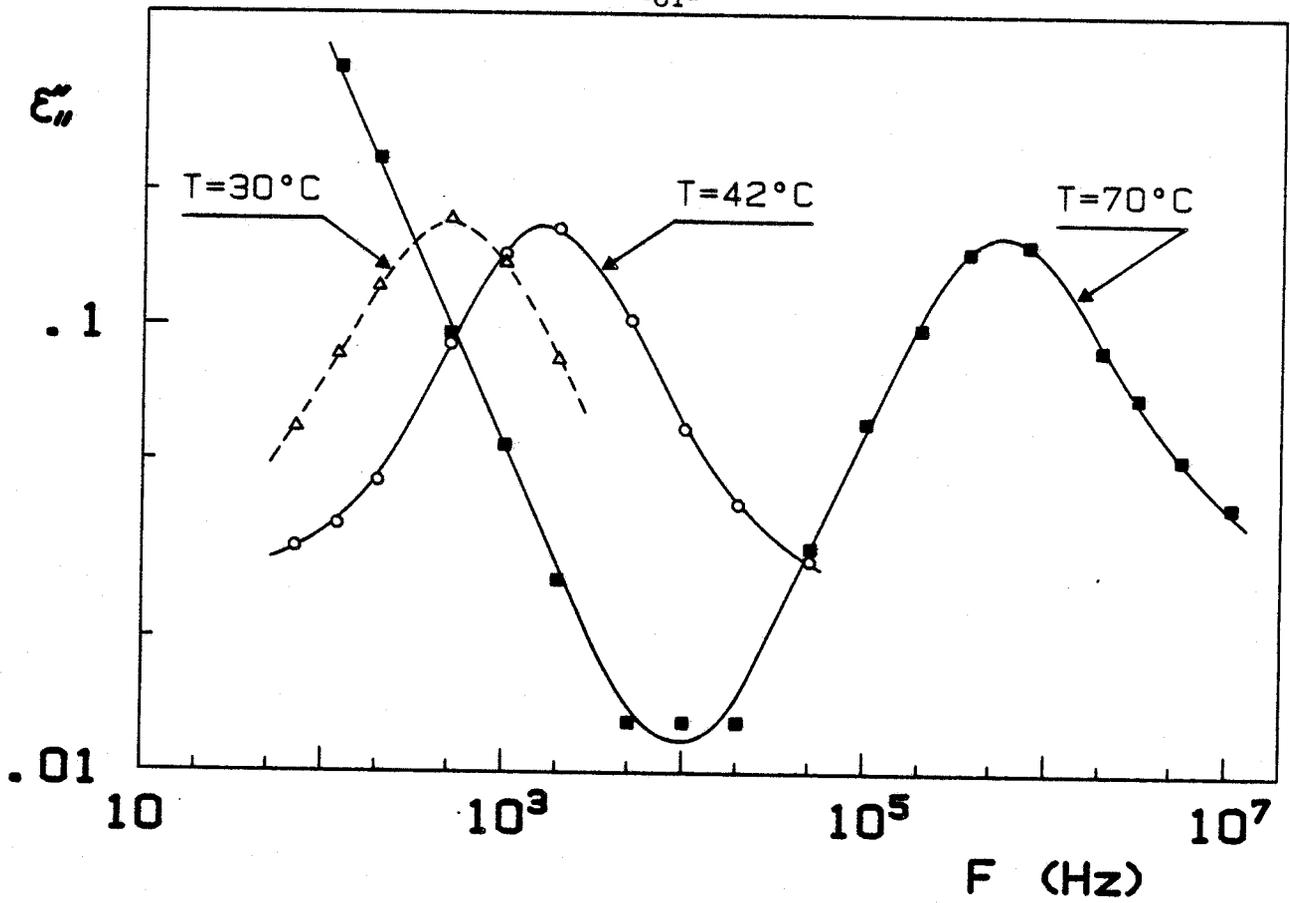


Figure IV-31 - 606

Evolution de ϵ'' en fonction de la fréquence pour les phases S_G , S_B et S_A

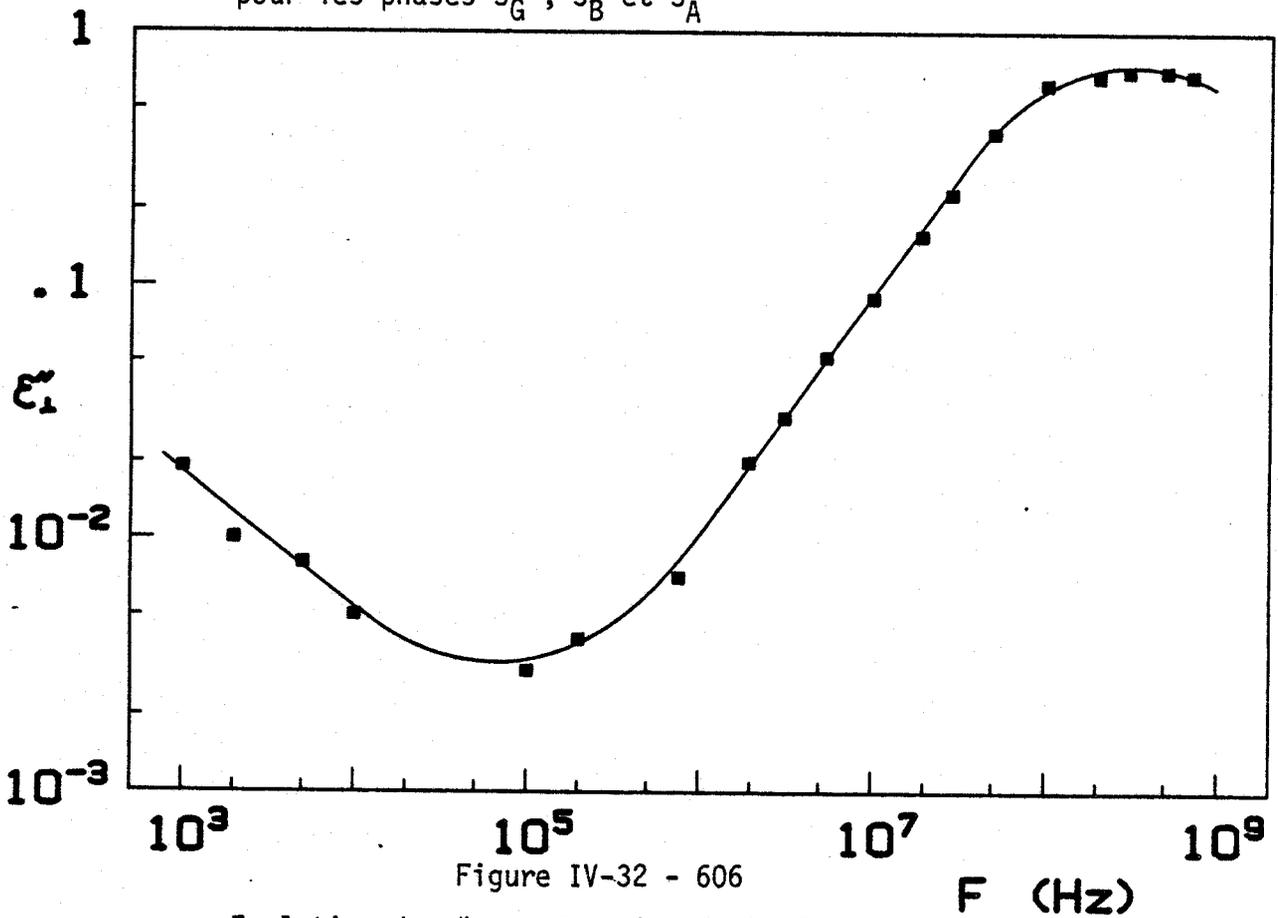


Figure IV-32 - 606

Evolution de ϵ' en fonction de la fréquence pour la phase S_G à $T = 25^\circ\text{C}$

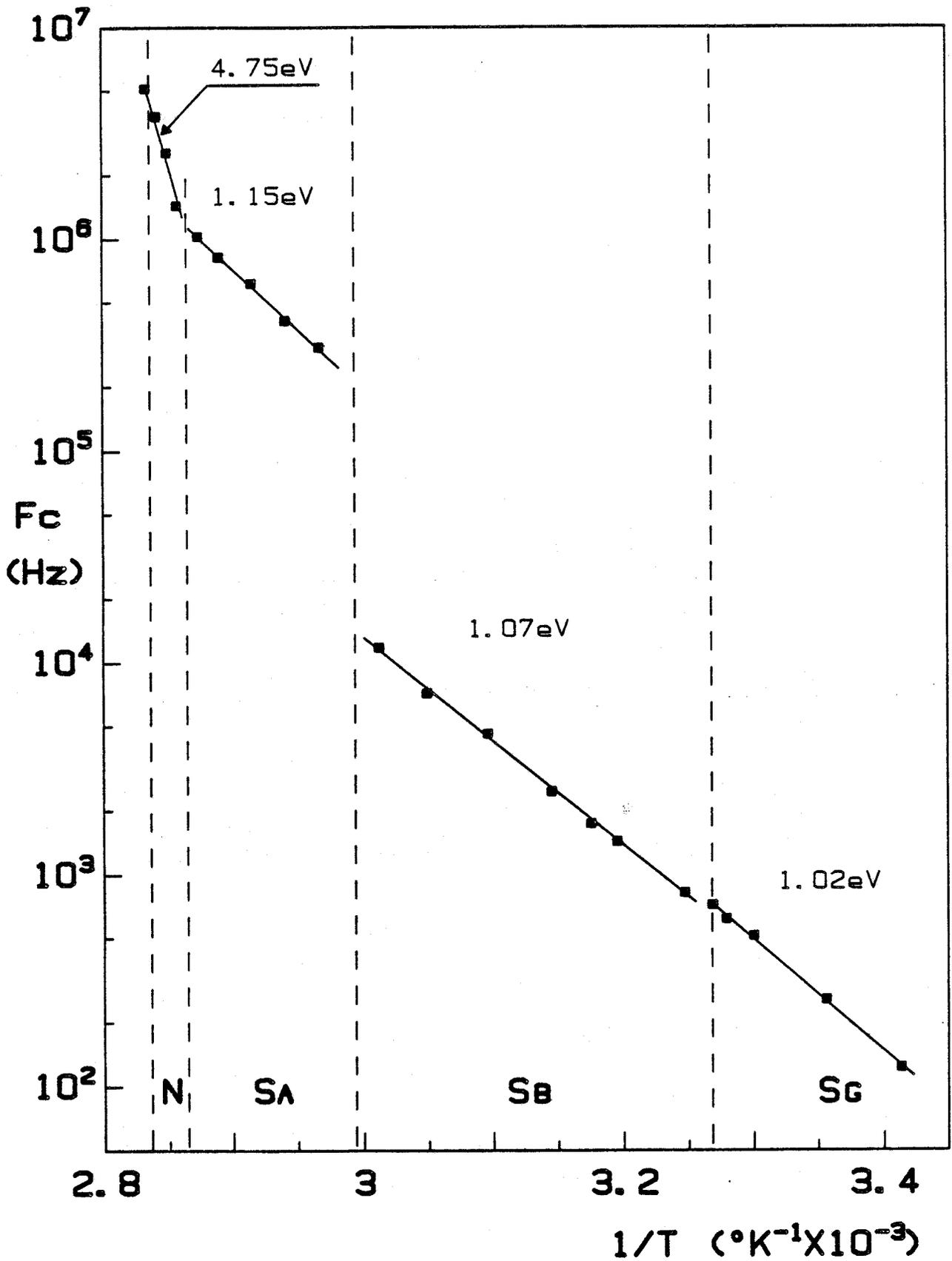


Figure IV-33 - 606

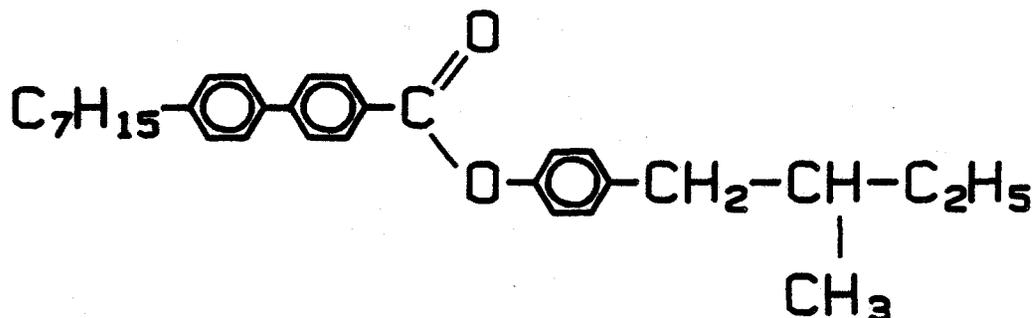
Evolution de la fréquence critique du domaine d'absorption pour $\vec{E} // \vec{n}$ en fonction de la température

FICHE N°6: 7PB5P

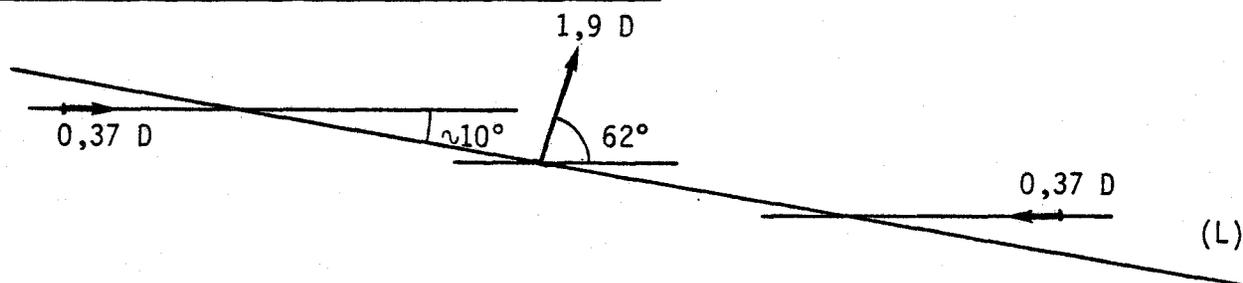
Dénomination de la substance :

4'-(methyl-2-butyl)-phenyl 4-heptylphenylbenzoate [12]
en mélange racémique.

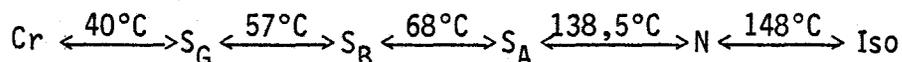
Formule chimique :



Position et amplitude des moments dipolaires :



Séquence de phases et températures de transition :



Provenance : Institut Central de Recherche de Budapest [11]

Liste des résultats expérimentaux présentés :

Courbes donnant l'évolution de la permittivité :

en régime quasi-statique : Figure IV-34

en régime dynamique pour $\vec{E} // \vec{n}$

. phase S_A , S_B , S_G : Figure IV-35

en régime dynamique pour $\vec{E} \perp \vec{n}$

. phase S_G : Figure IV-36

Courbe donnant l'évolution :

de la fréquence critique des domaines d'absorption pour les deux directions de mesure en fonction de la température : Figure IV-37.

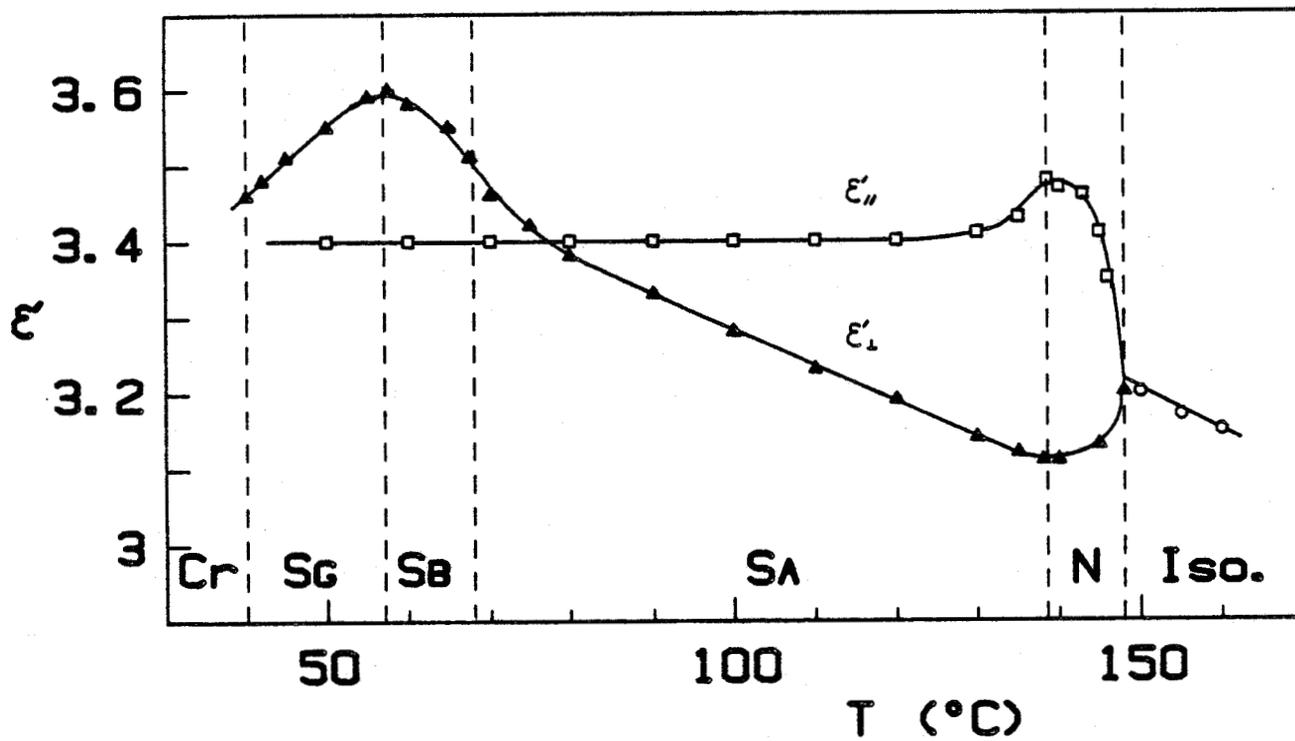


Figure IV-34 - 7PB5P
Régime quasi-statique

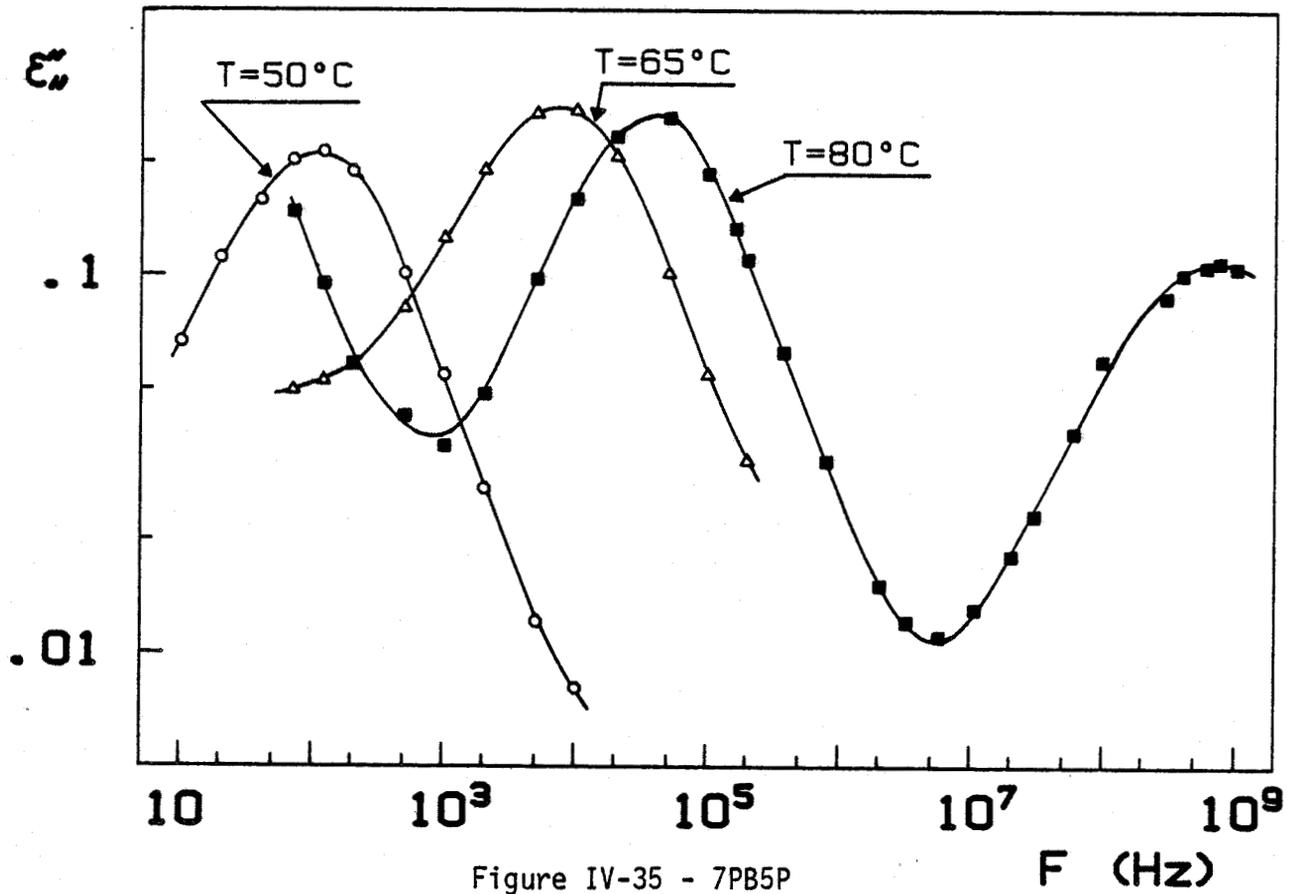


Figure IV-35 - 7PB5P

Evolution de ϵ'' en fonction de la fréquence pour les phases S_G , S_B et S_A

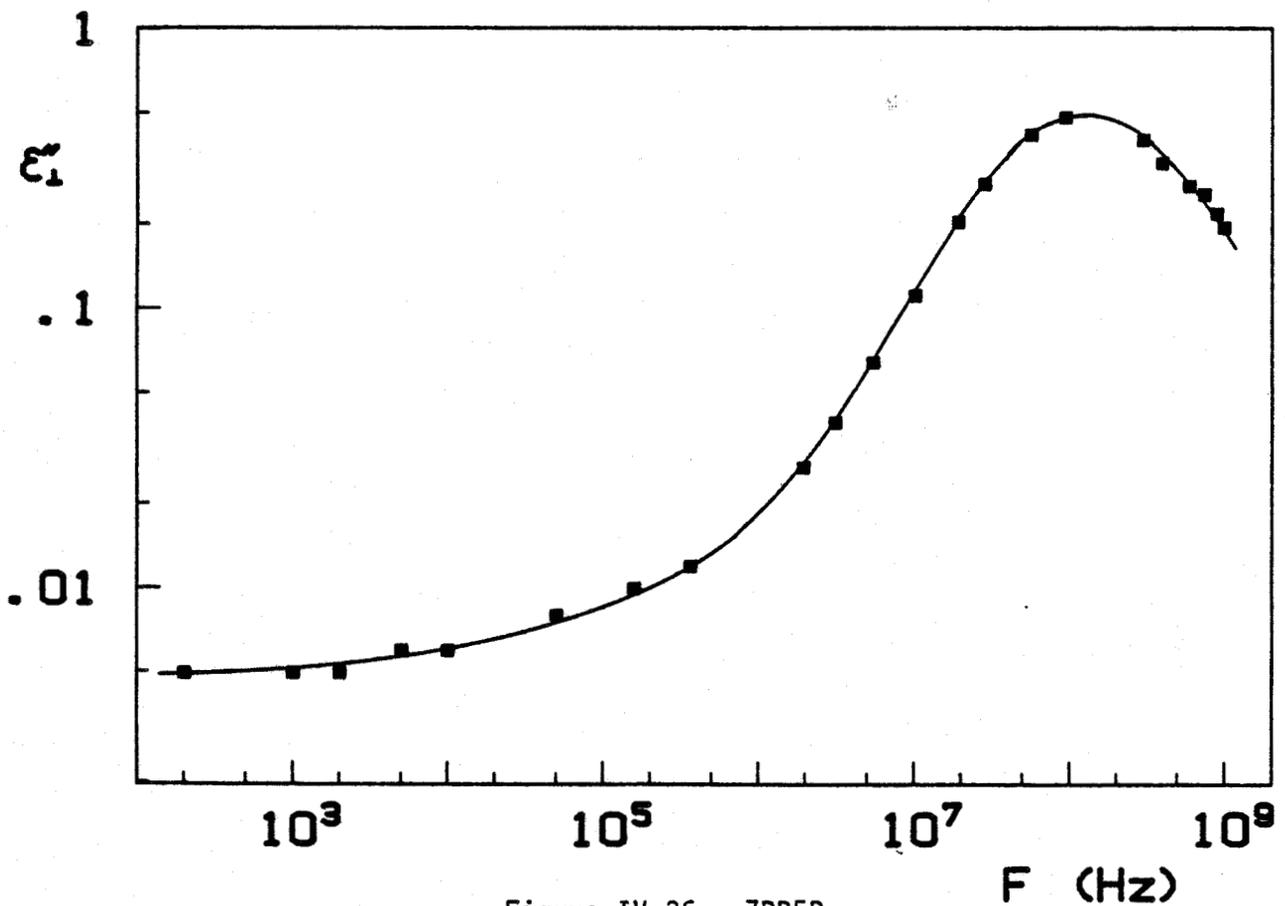
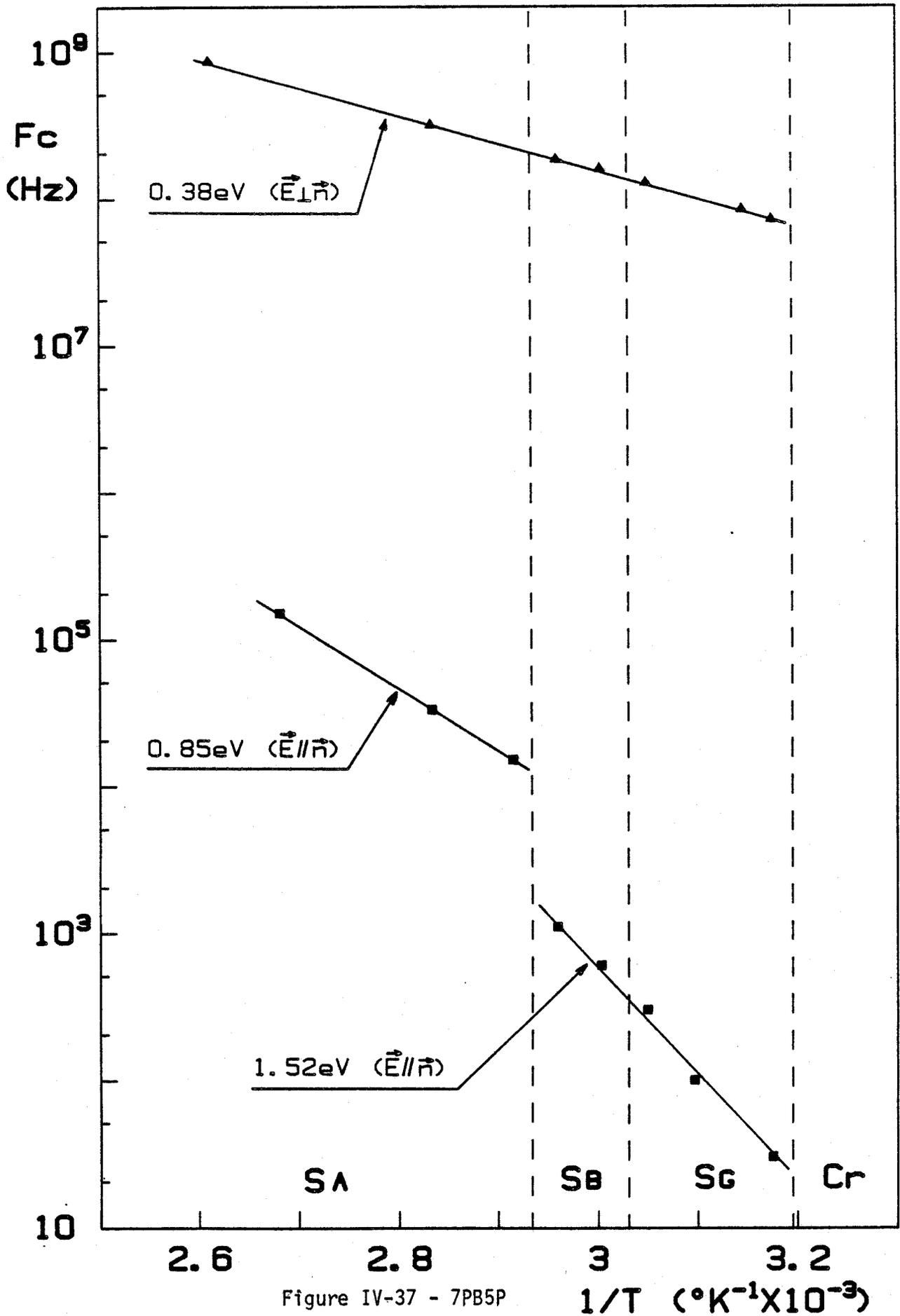


Figure IV-36 - 7PB5P

Evolution de ϵ'' en fonction de la fréquence pour la phase S_G à $T = 55^\circ\text{C}$



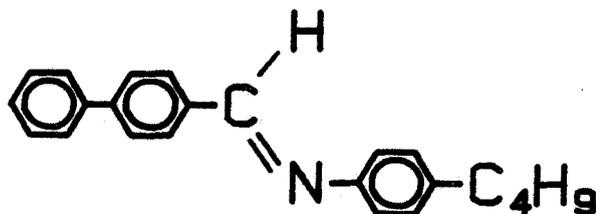
Evolution de la fréquence critique des domaines d'absorption pour les deux directions de mesure en fonction de la température

FICHE N°7: PB4A

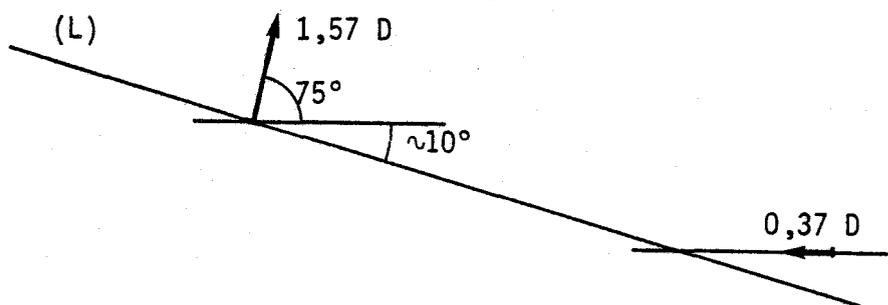
Dénomination de la substance :

p-phenyl benzylidene-p'-butylaniline [13]

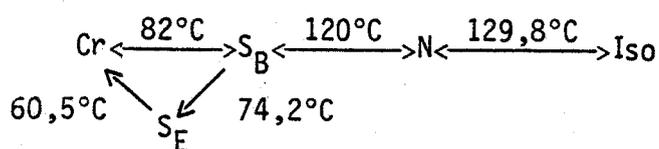
Formule chimique :



Position et amplitude des moments dipolaires :



Séquence de phases et températures de transition :



Provenance : Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay [14]

Liste des résultats expérimentaux présentés [15]:

Courbes donnant l'évolution de la permittivité

en régime quasi-statique : Figure IV-38

en régime dynamique pour $\vec{E} // \vec{n}$

. phase S_B : Figure IV-39

en régime dynamique pour $\vec{E} \perp \vec{n}$

. phase S_E : Figure IV-40

Courbe donnant l'évolution

de la fréquence critique du domaine d'absorption pour $\vec{E} \perp \vec{n}$ en fonction de la température : Figure IV-41.

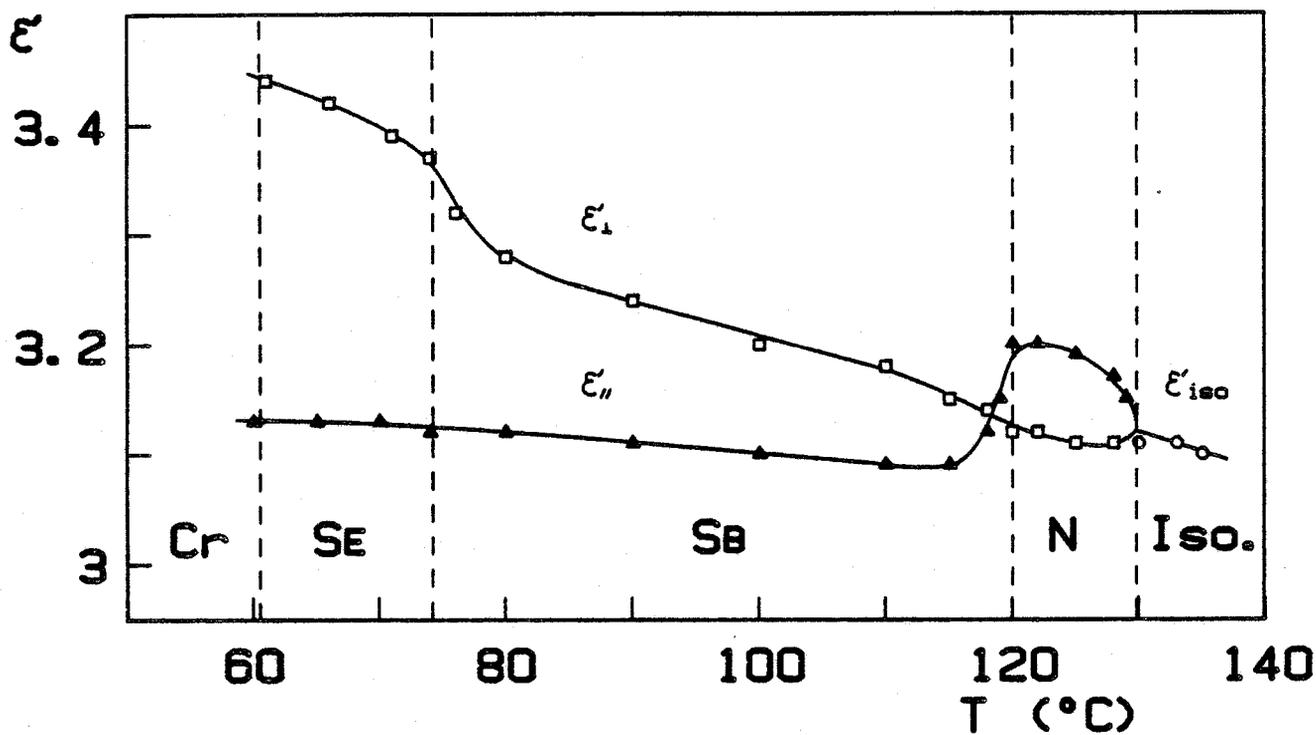


Figure IV-38 - PB4A
Régime quasi-statique

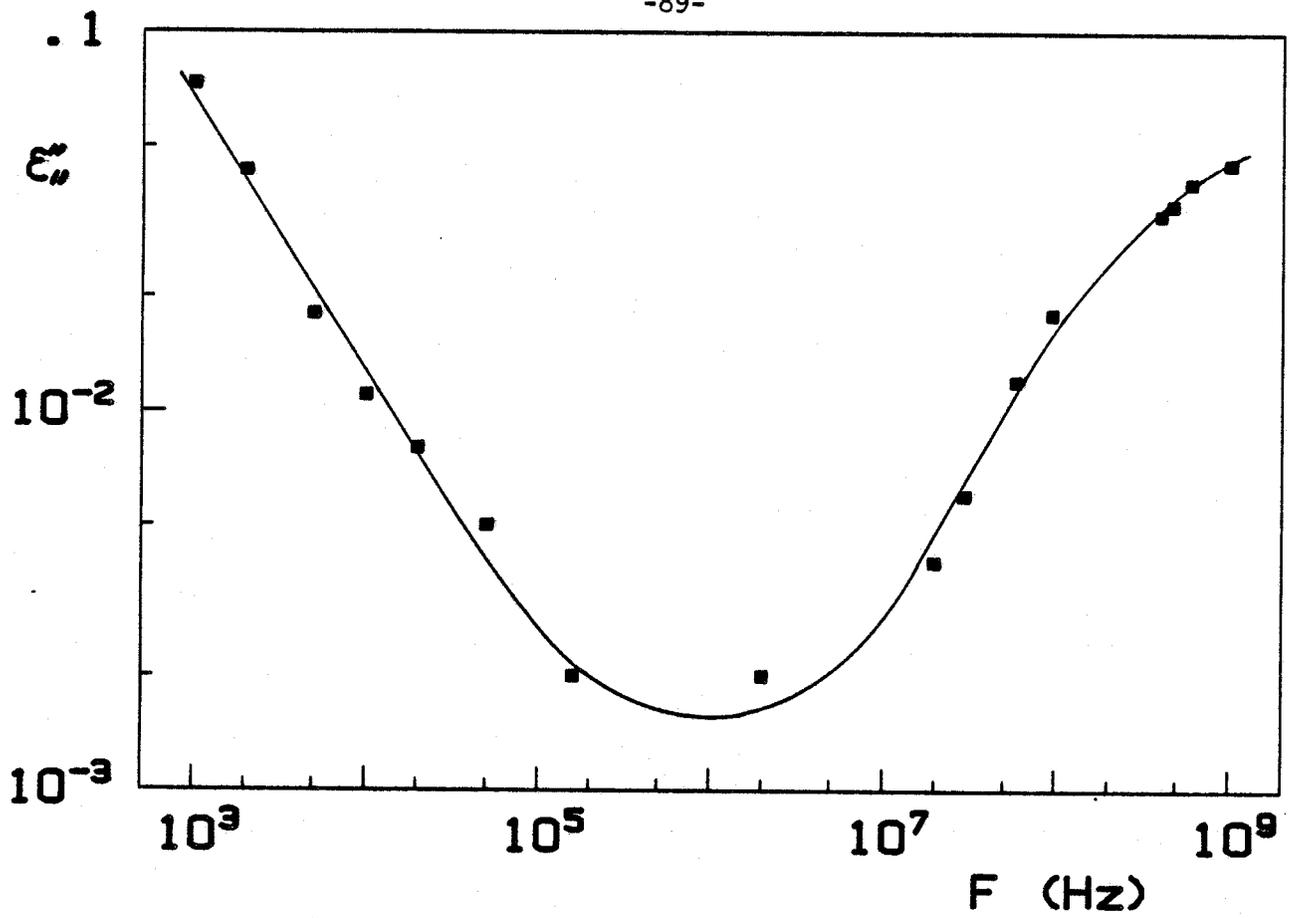


Figure IV-39 - PB4A

Evolution de ϵ'' en fonction de la fréquence pour la phase S_B à $T = 80^\circ\text{C}$

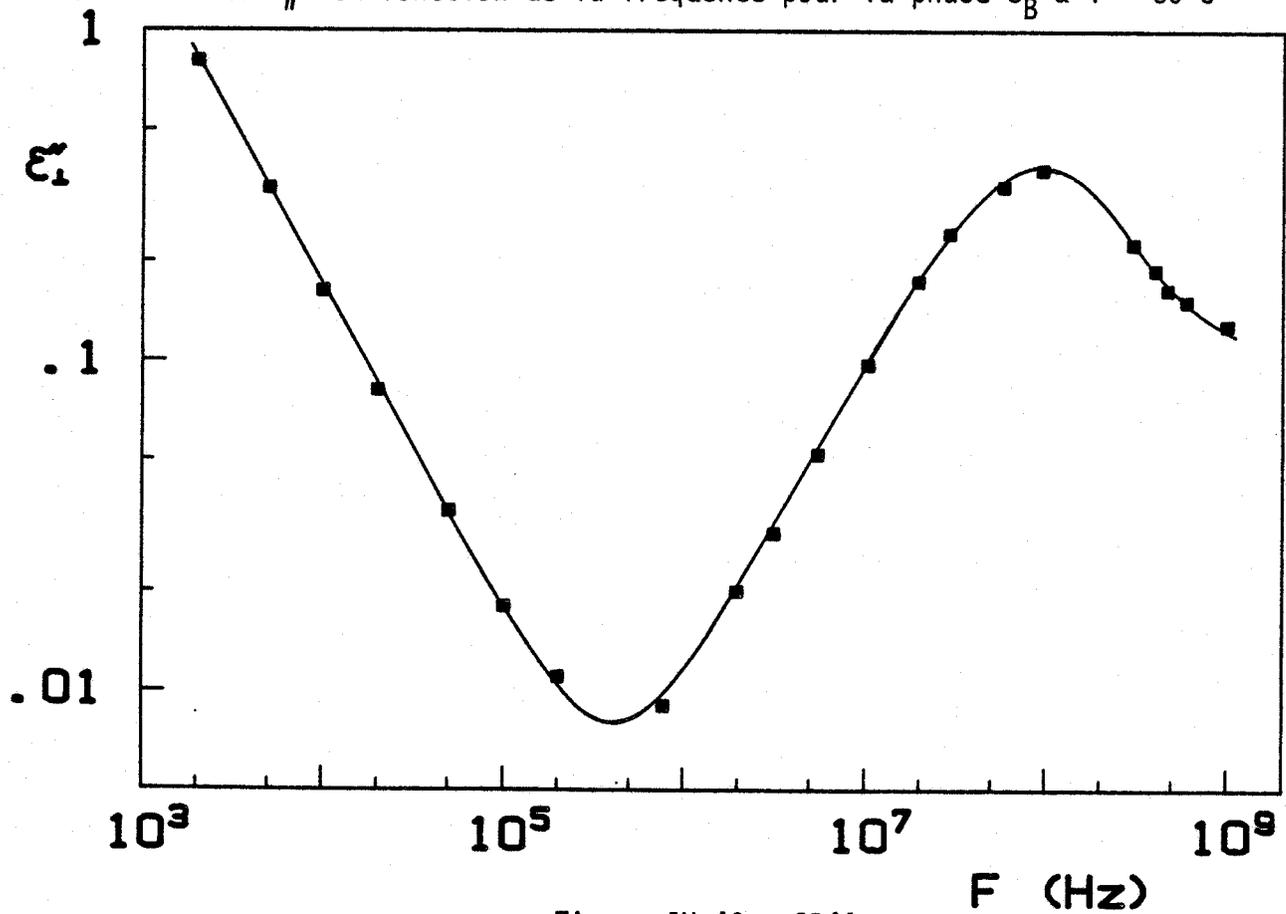


Figure IV-40 - PB4A

Evolution de ϵ' en fonction de la fréquence pour la phase S_E à $T = 72^\circ\text{C}$

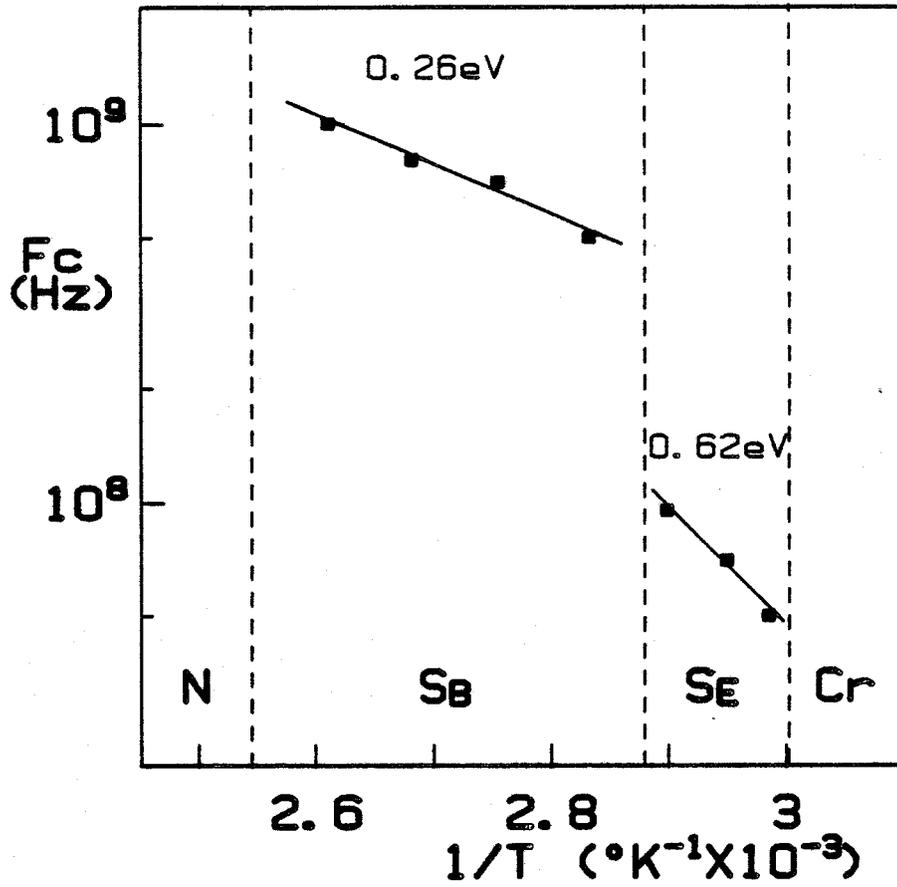


Figure IV-41 - PB4A

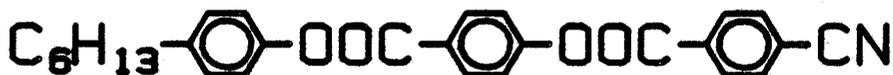
Evolution de la fréquence critique du domaine d'absorption pour $\vec{E} \perp \vec{n}$ en fonction de la température

FICHE N°8: DB6

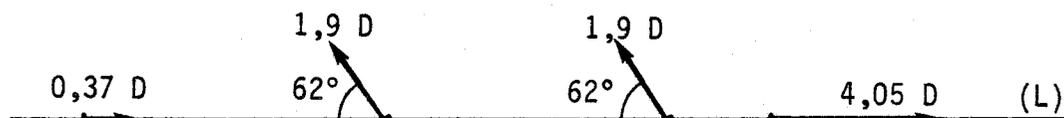
Dénomination de la substance :

4-hexylphenyl (4'-cyanobenzoyloxy) benzoate [16]

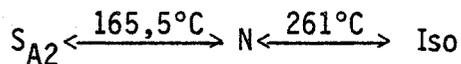
Formule chimique :



Position et amplitude des moments dipolaires :



Séquence de phases et températures de transition :



Provenance : Centre de Recherche Paul Pascal [17]

Liste des résultats expérimentaux présentés [18]:

Courbes donnant l'évolution de la permittivité

en régime quasi-statique : Figure IV-42

en régime dynamique pour $\vec{E} \parallel \vec{n}$

. phase S_{A2} : Figure IV-43

en régime dynamique pour $\vec{E} \perp \vec{n}$

. phase S_{A2} : Figure IV-44

Courbe donnant l'évolution :

de la fréquence critique du domaine d'absorption pour $\vec{E} \parallel \vec{n}$ en fonction de la température : Figure IV-45

Remarque : Au cours de l'expérimentation, l'échantillon de DB6 a évolué. Ceci s'est traduit par une diminution de la température de transition S_{A2} -N. Sur la Figure IV-42, la diminution de ϵ'_H vers 157°C correspond à la température de transition de l'échantillon dans notre expérience.

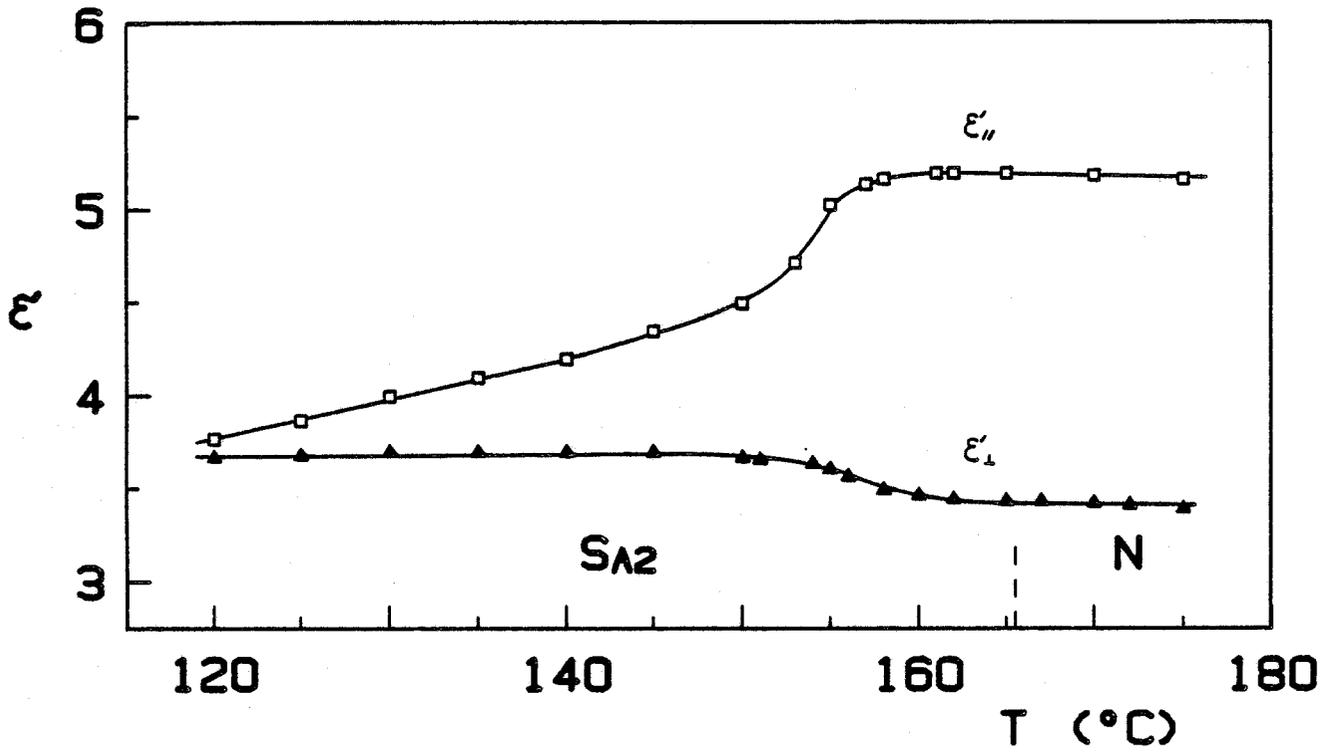


Figure IV-42 - DB6
Régime quasi-statique

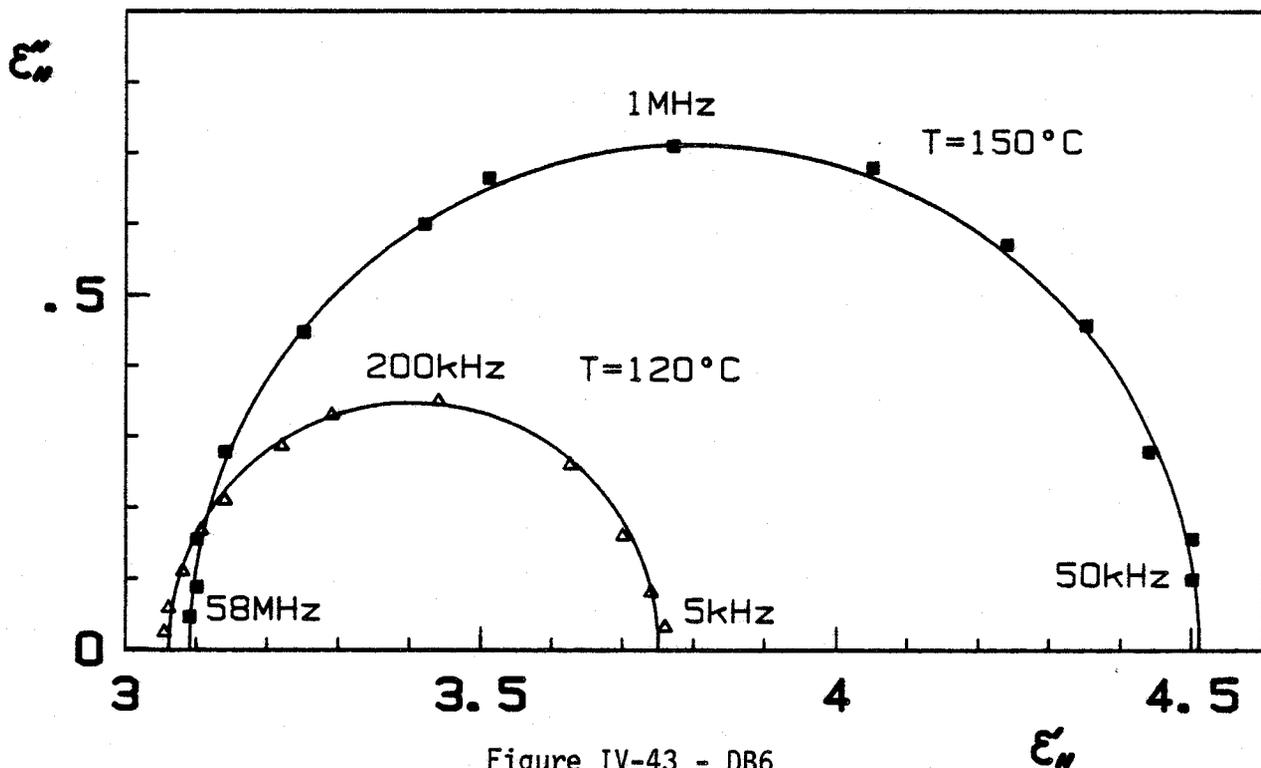


Figure IV-43 - DB6
Diagrammes de Cole et Cole pour $\vec{E} \parallel \vec{n}$ dans la phase S_{A2}

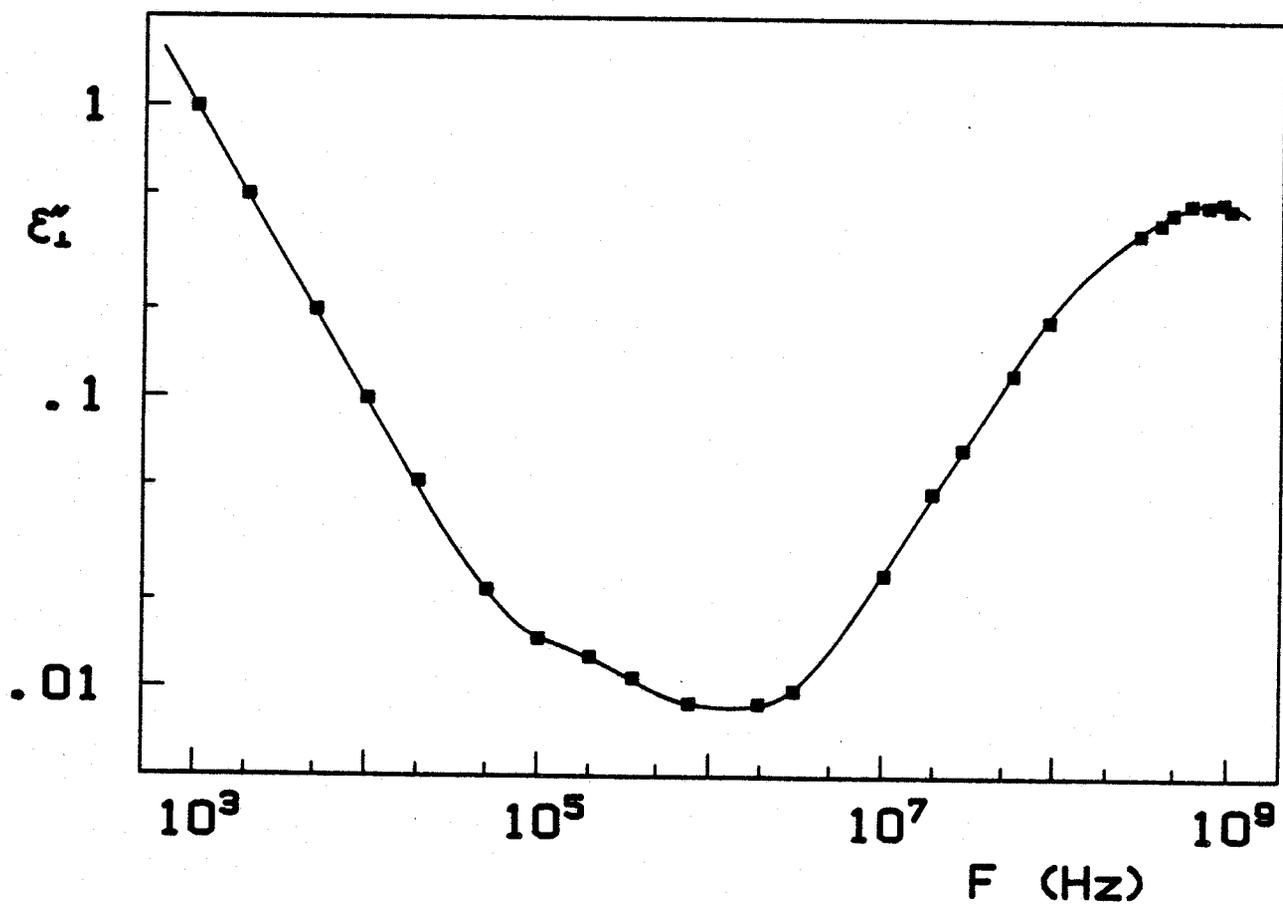


Figure IV-44 - DB6
Evolution de ϵ'' en fonction de la fréquence pour la phase S_{A2} à $T = 125^\circ\text{C}$.

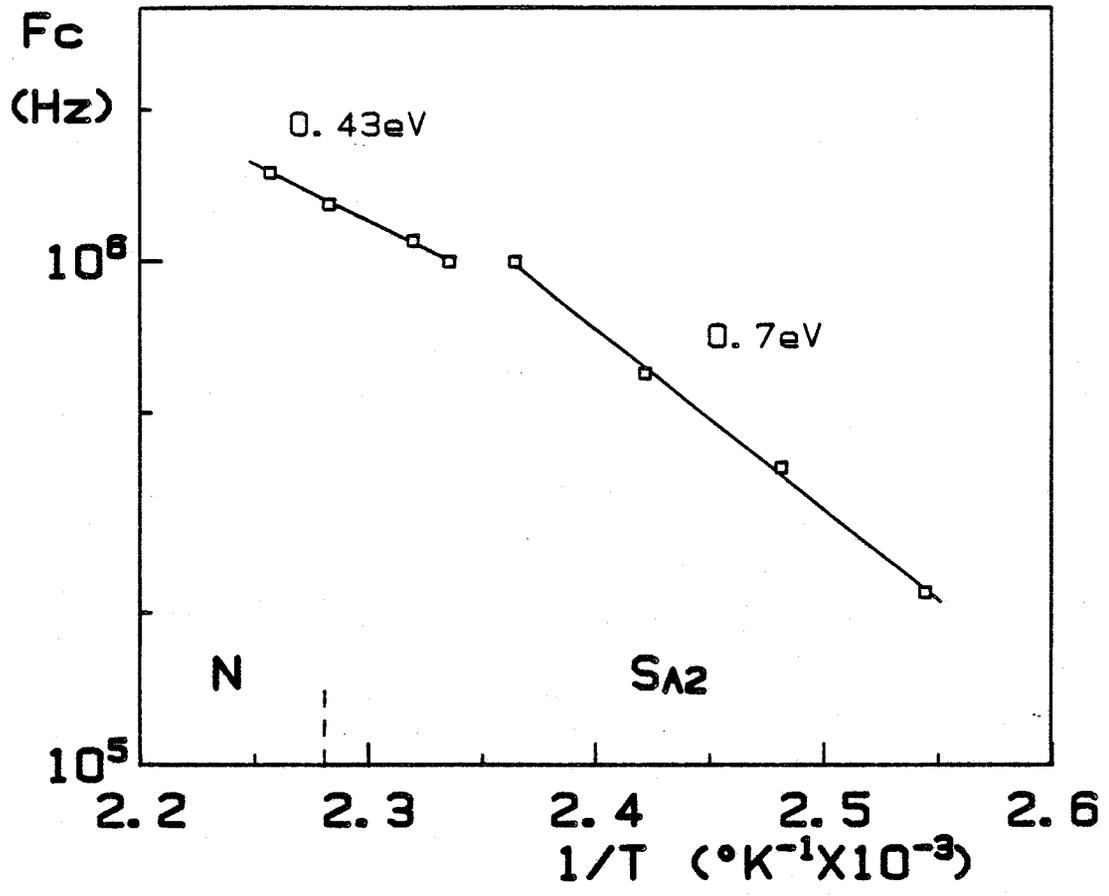


Figure IV-45 - DB6
Evolution de la fréquence critique du domaine d'absorption
pour $\vec{E} \parallel \vec{n}$ en fonction de la température

FICHE N°9: Mélange

Composition du mélange :

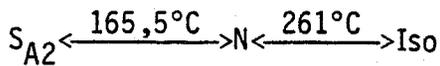
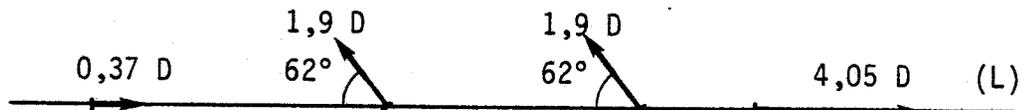
Le mélange est constitué de 40% de DB6 et de 60% de C5 Stilbène :

DB6 : 4-hexylphenyl (4'-cyanobenzoyloxy) benzoate [16]

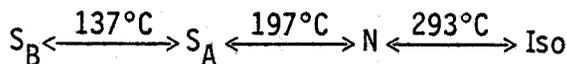
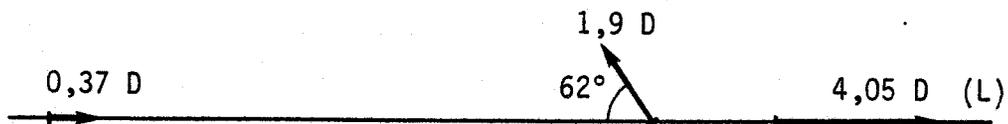
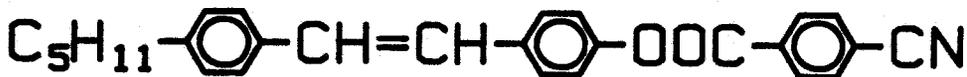
C5 Stilbène: 4-(4"-cyanobenzoyloxy)-4'-pentylstilbene [19]

Formules chimiques, position et amplitude des moments dipolaires, séquence de phases et températures de transition des deux constituants :

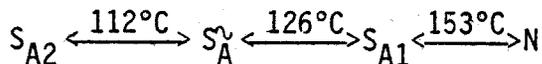
DB6 :



C5 Stilbène :



Séquence de phases et températures de transition du mélange :



Provenance : Centre de Recherche Paul Pascal [17]

Liste des résultats expérimentaux présentés [18]:

Courbes donnant l'évolution de la permittivité :

en régime quasi-statique : Figure IV-46

en régime dynamique pour $\vec{E} // \vec{n}$:

. phases N, S_{A1} , S_A^v , S_{A2} : Figure IV-47

en régime dynamique pour $\vec{E} \perp \vec{n}$:

. phase S_{A2} : Figure IV-48

Courbe donnant l'évolution :

de la fréquence critique du domaine d'absorption pour $\vec{E} // \vec{n}$ en fonction de la température : Figure IV-49.

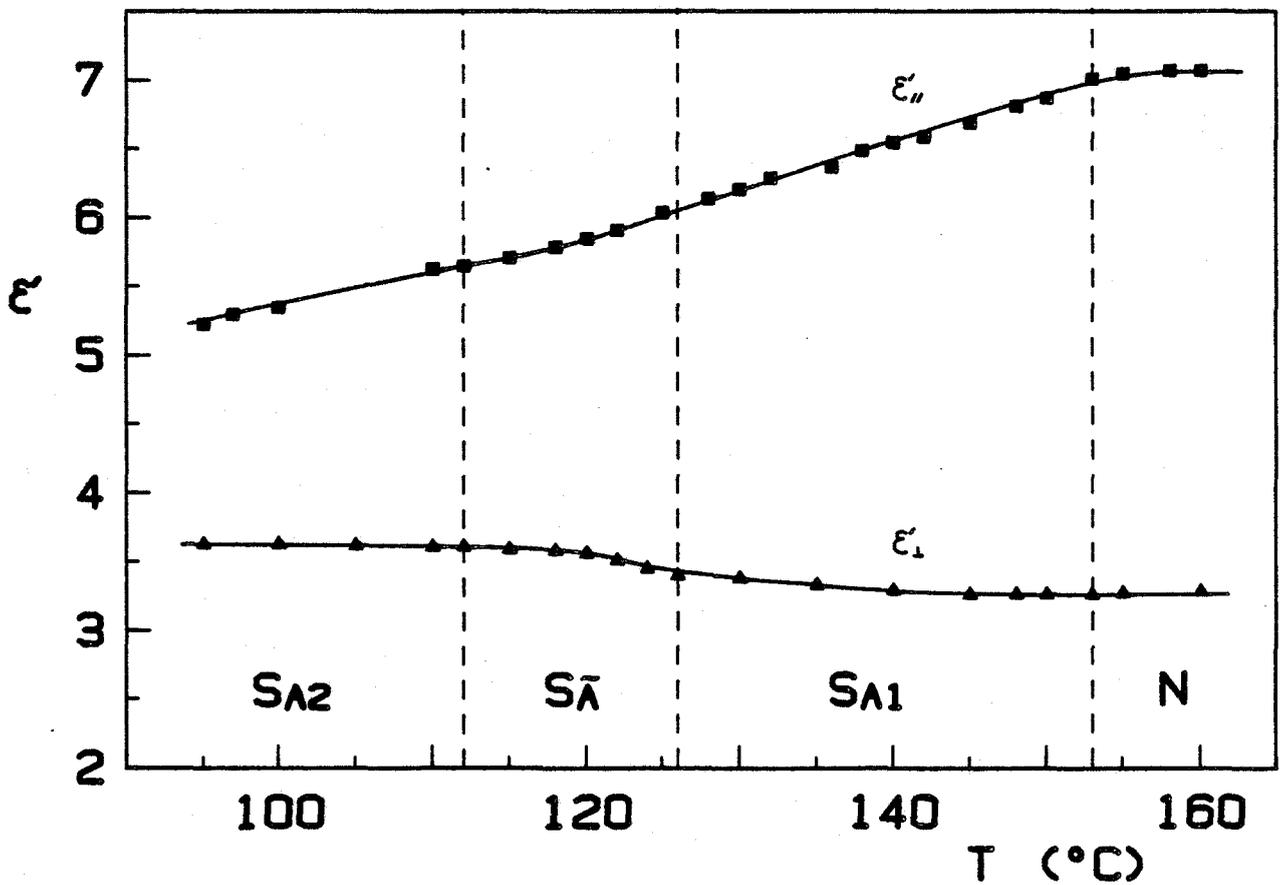


Figure IV-46 - Mélange
Régime quasi-statique

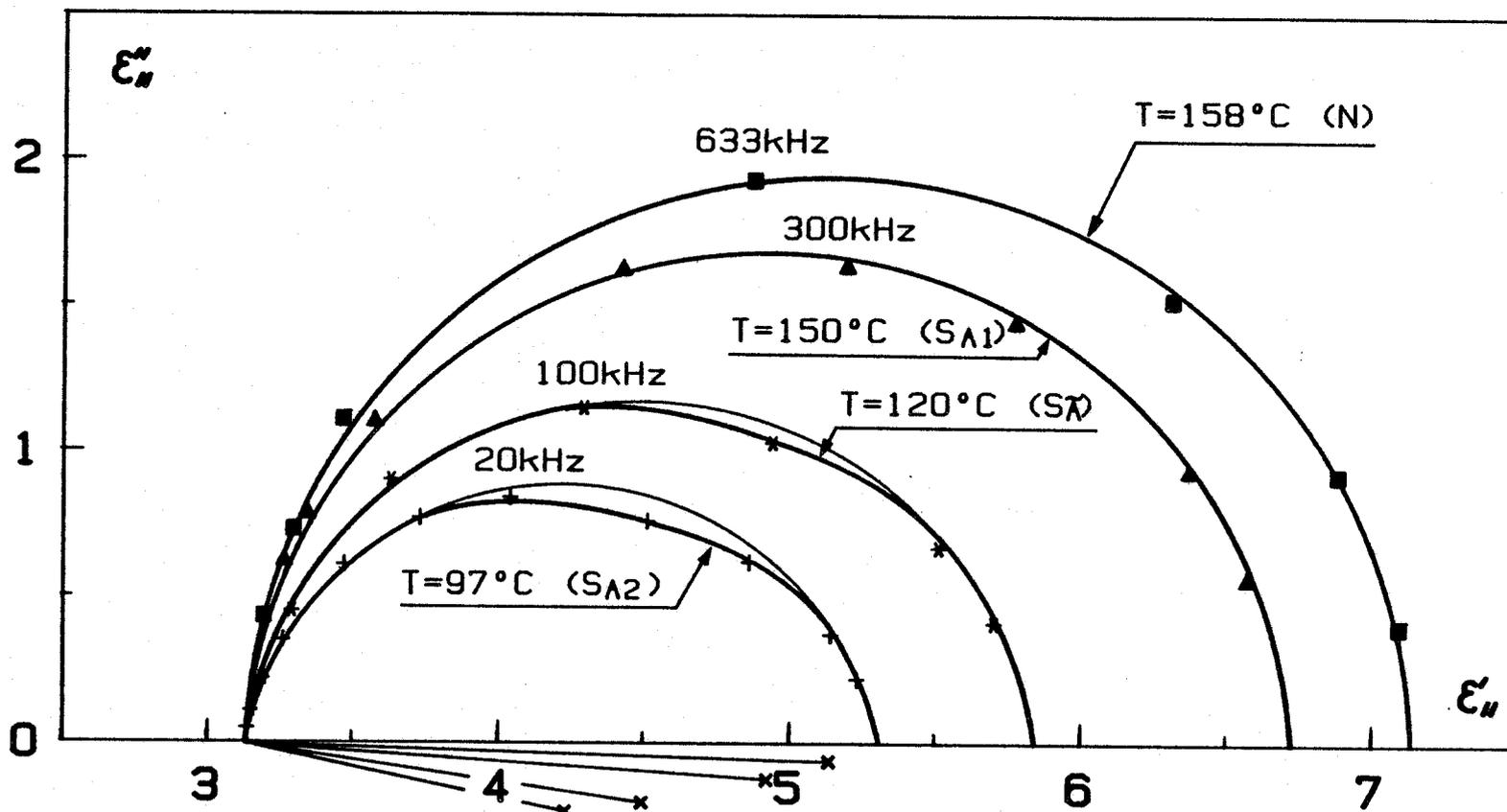


Figure IV-47 - Mélange
 Diagrammes de Cole et Cole pour $\vec{E} // \vec{n}$ dans les phases S_{A2} , S_A^0 , S_{A1} et N

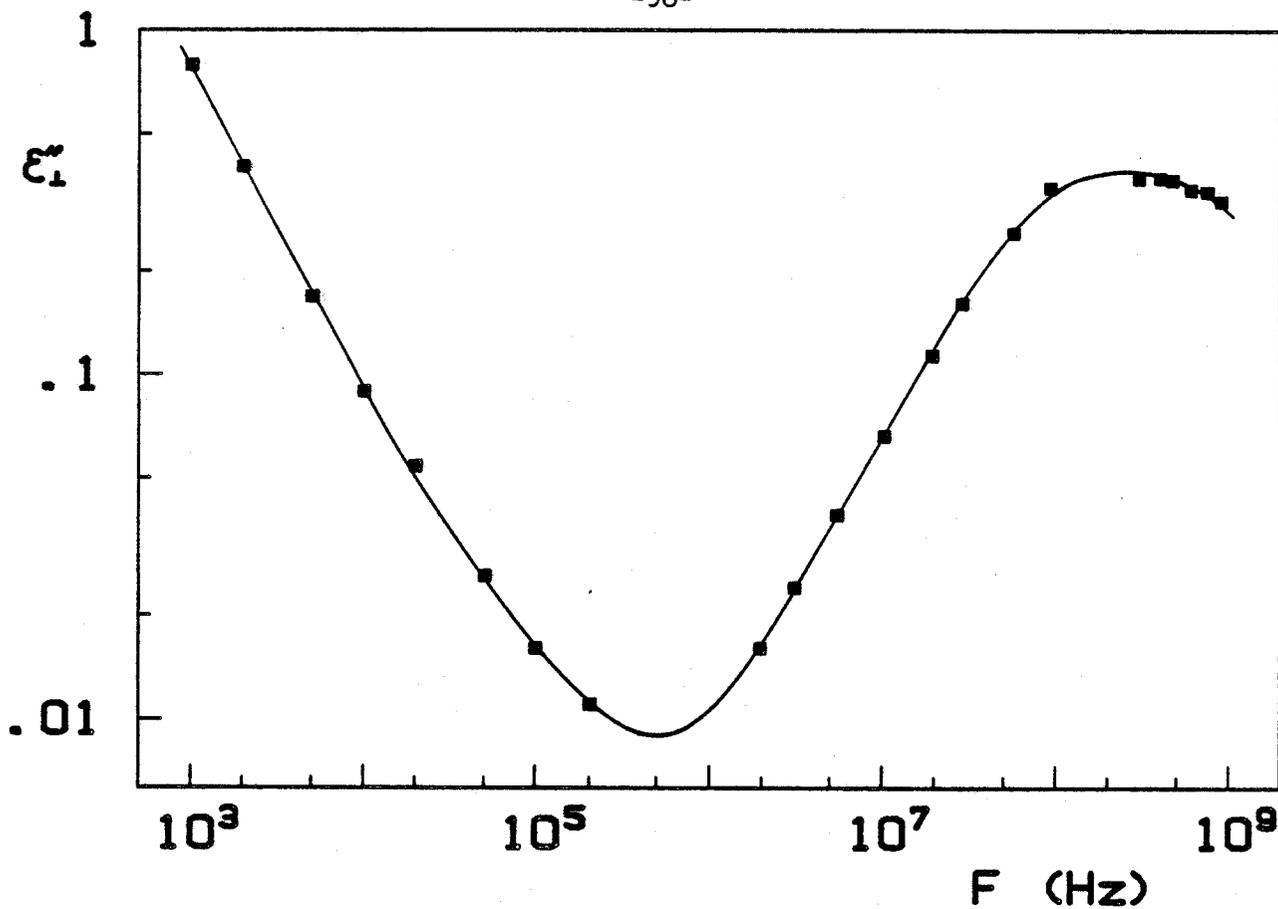


Figure IV-48 - Mélange

Evolution de ϵ_1'' en fonction de la fréquence pour la phase S_{A2} à $T = 100^\circ\text{C}$

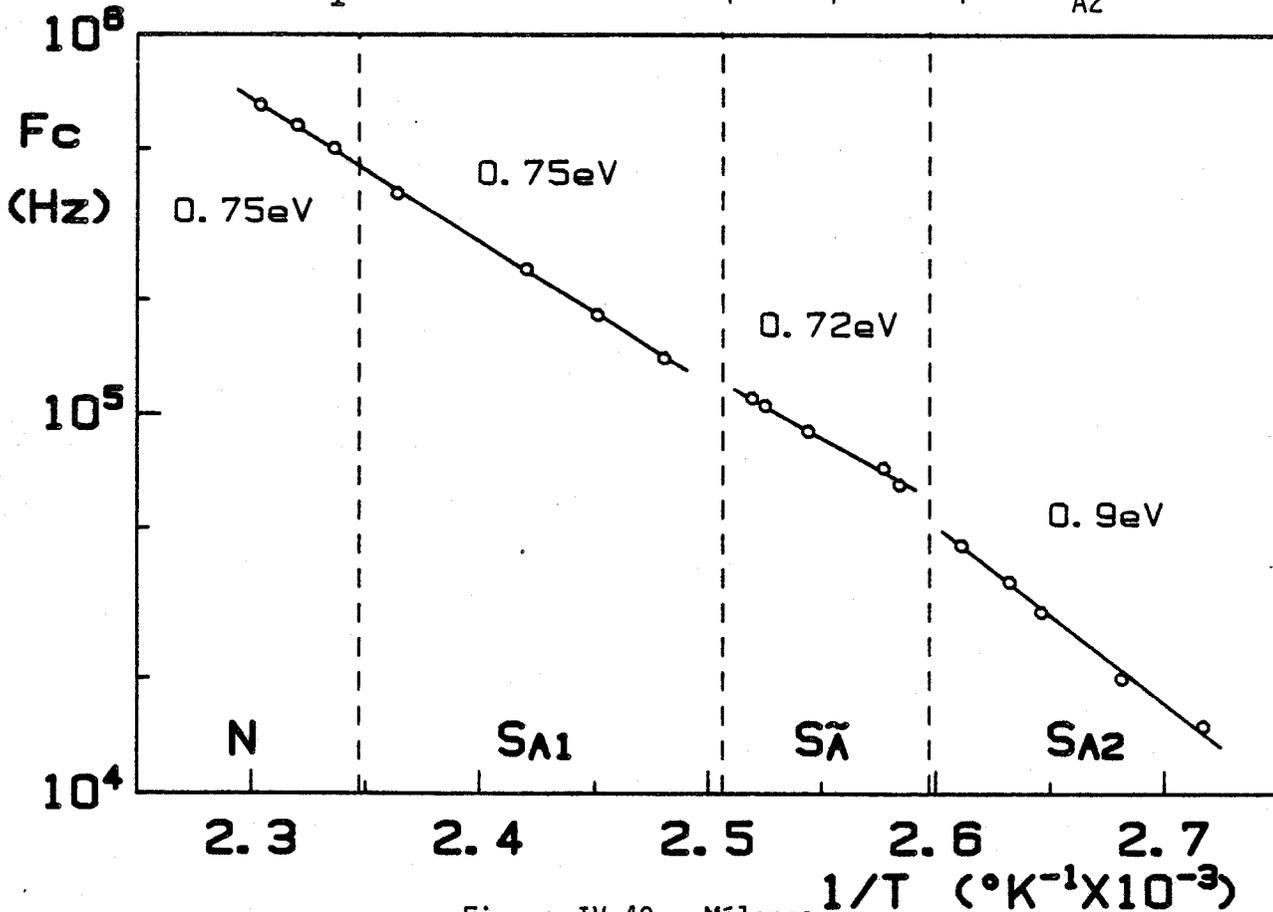


Figure IV-49 - Mélange

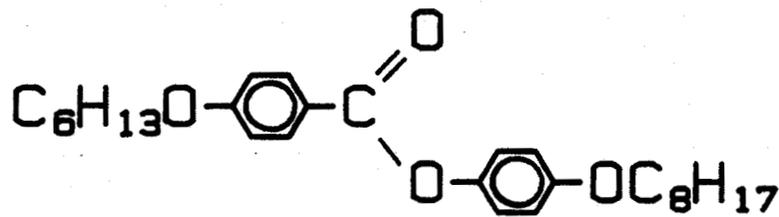
Evolution de la fréquence critique du domaine d'absorption pour $\vec{E} // \vec{n}$ en fonction de la température

FICHE N°10: 80P60B

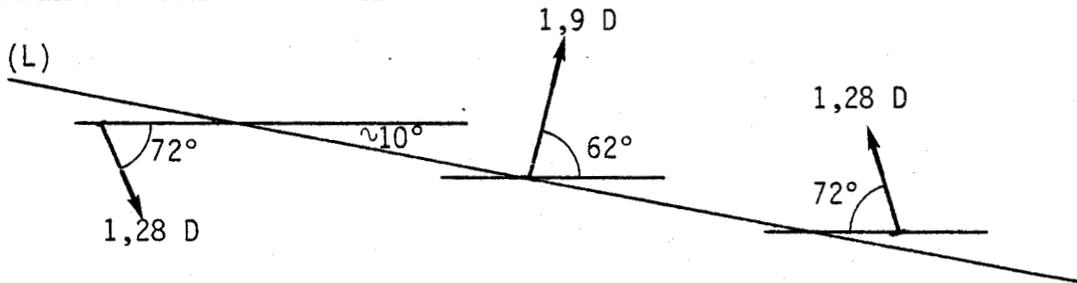
Dénomination de la substance :

4-n-octyloxyphenyl-4'-n-hexyloxybenzoyloxy [20]

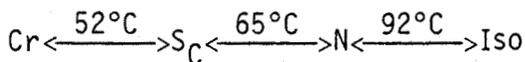
Formule chimique :



Position et amplitude des moments dipolaires :



Séquence de phases et températures de transition :



Provenance : Centre de Recherche Paul Pascal [17]

Liste des résultats expérimentaux présentés [21]:

Courbes donnant l'évolution de la permittivité :

en régime quasi-statique : Figure IV-50

en régime dynamique pour $\vec{E} \parallel \vec{n}$:

. phases N et S_C : Figure IV-51

en régime dynamique pour $\vec{E} \perp \vec{n}$

. phase S_C : Figure IV-52

Courbe donnant l'évolution :

de la fréquence critique du domaine d'absorption pour $\vec{E} \parallel \vec{n}$ en fonction de la température : Figure IV-53.



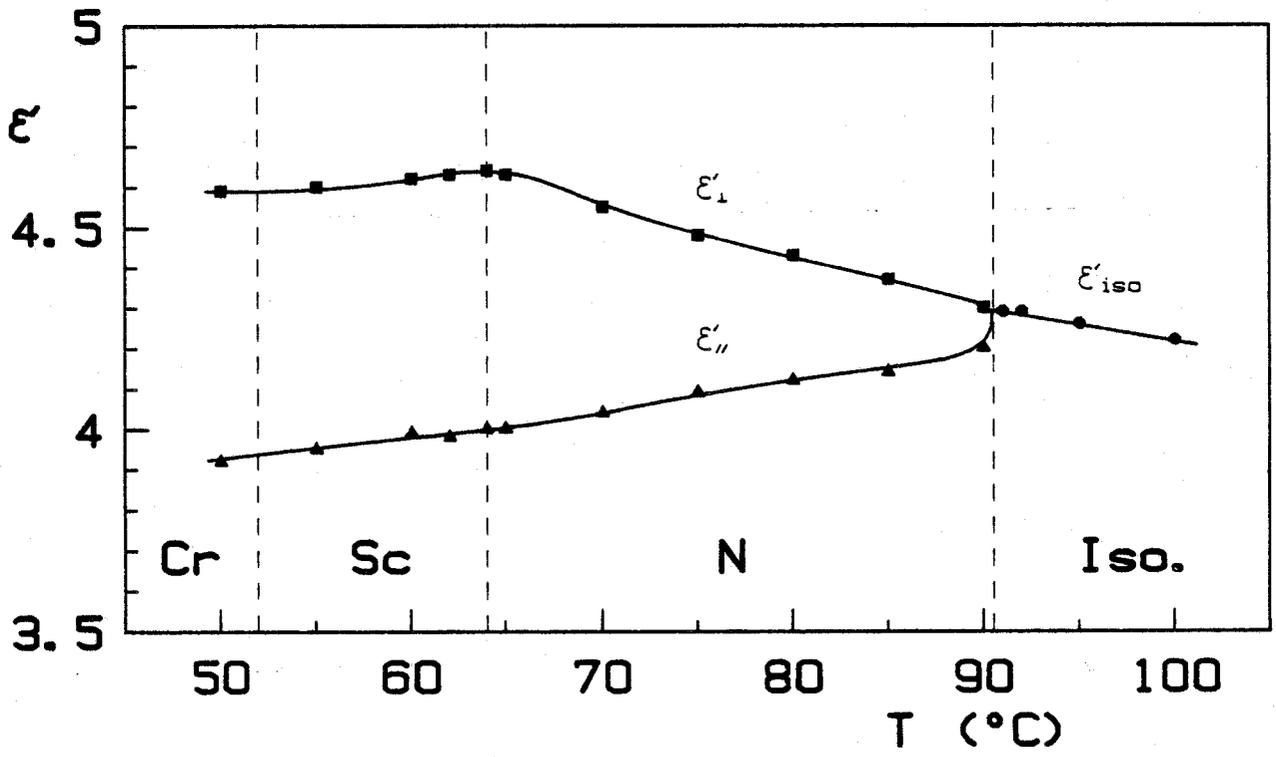


Figure IV-50 - 80P60B
Régime quasi-statique

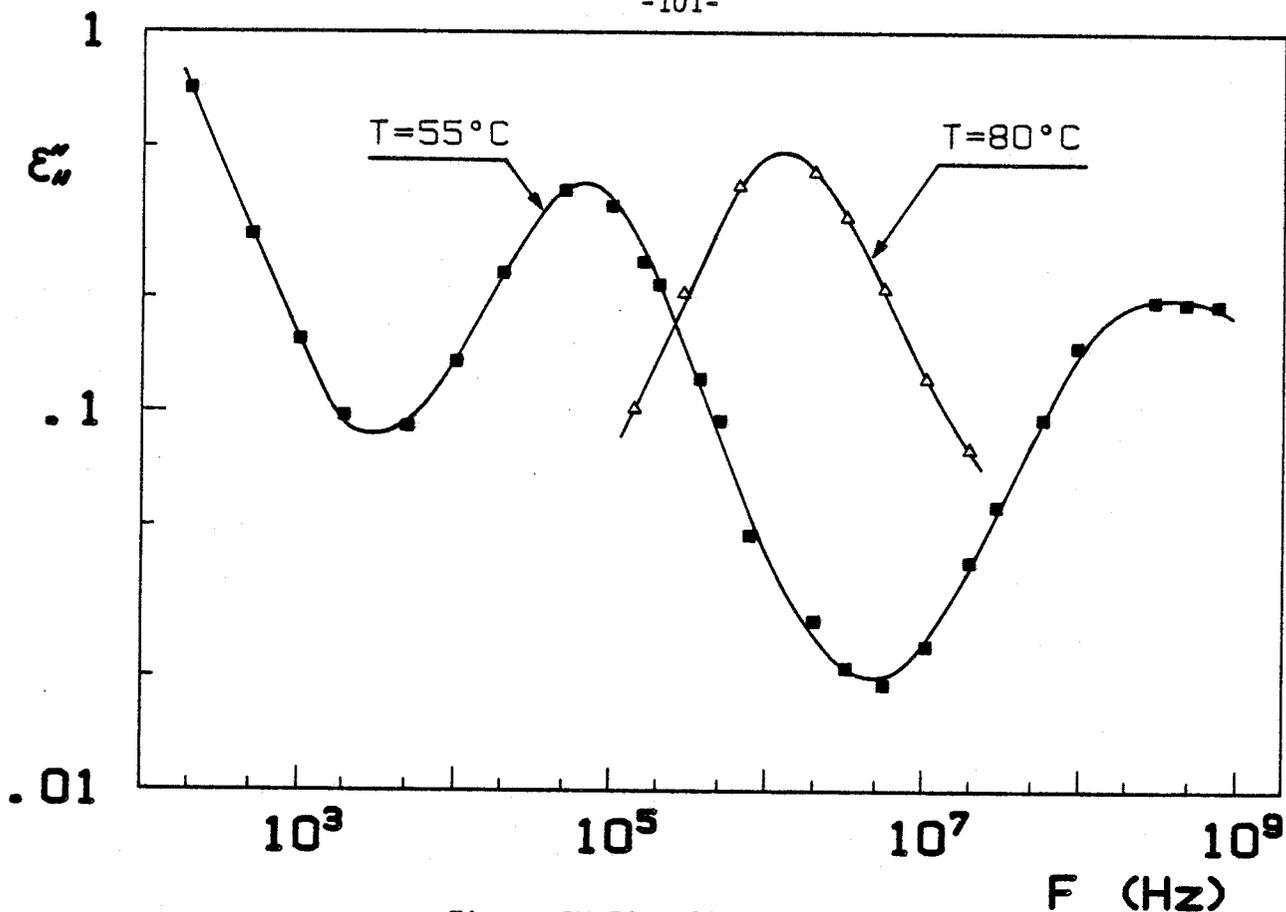


Figure IV-51 - 80P60B

Evolution de ϵ'' en fonction de la fréquence pour les phases S_C et N

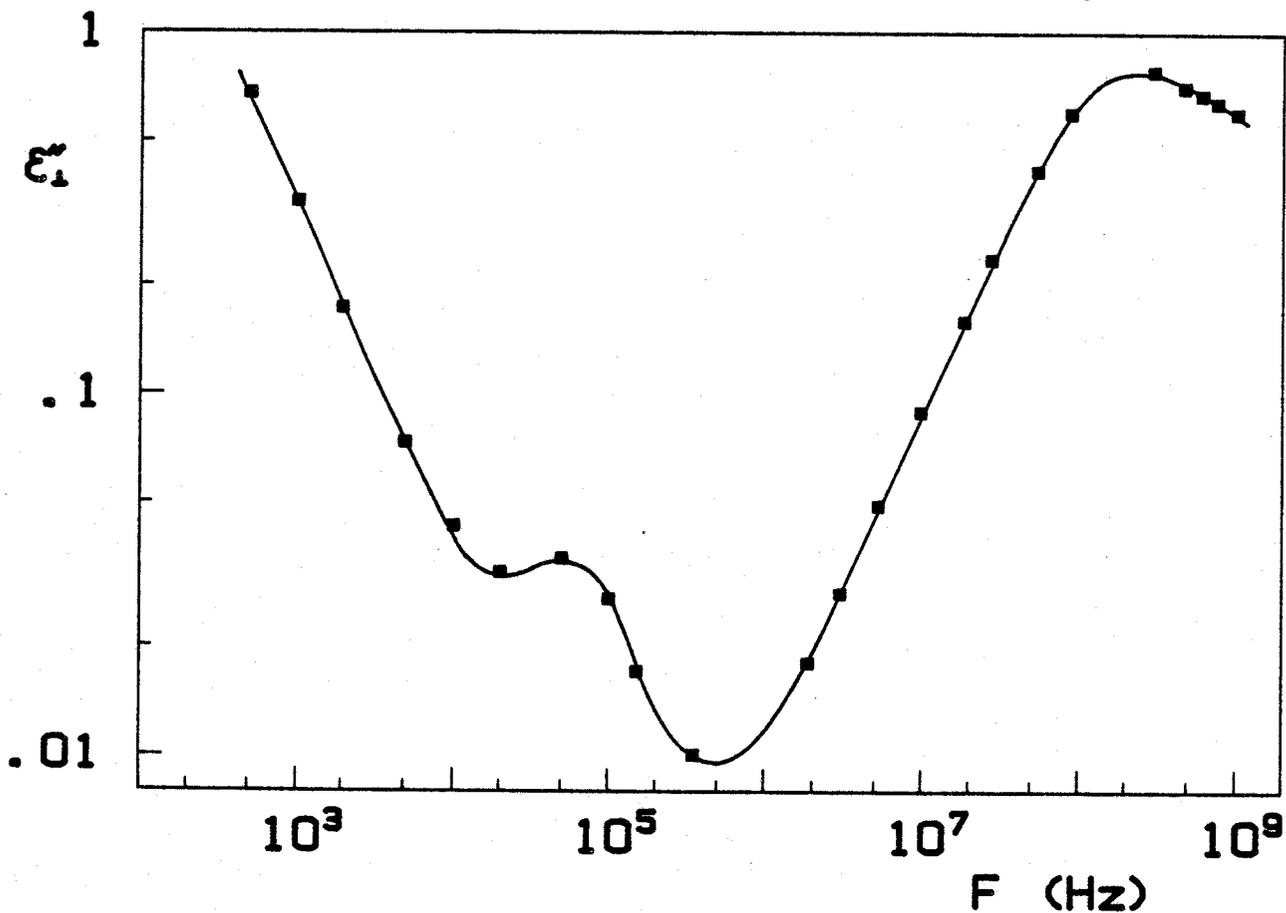


Figure IV-52 - 80P60B

Evolution de ϵ'' en fonction de la fréquence pour la phase S_C à $T = 55^\circ\text{C}$

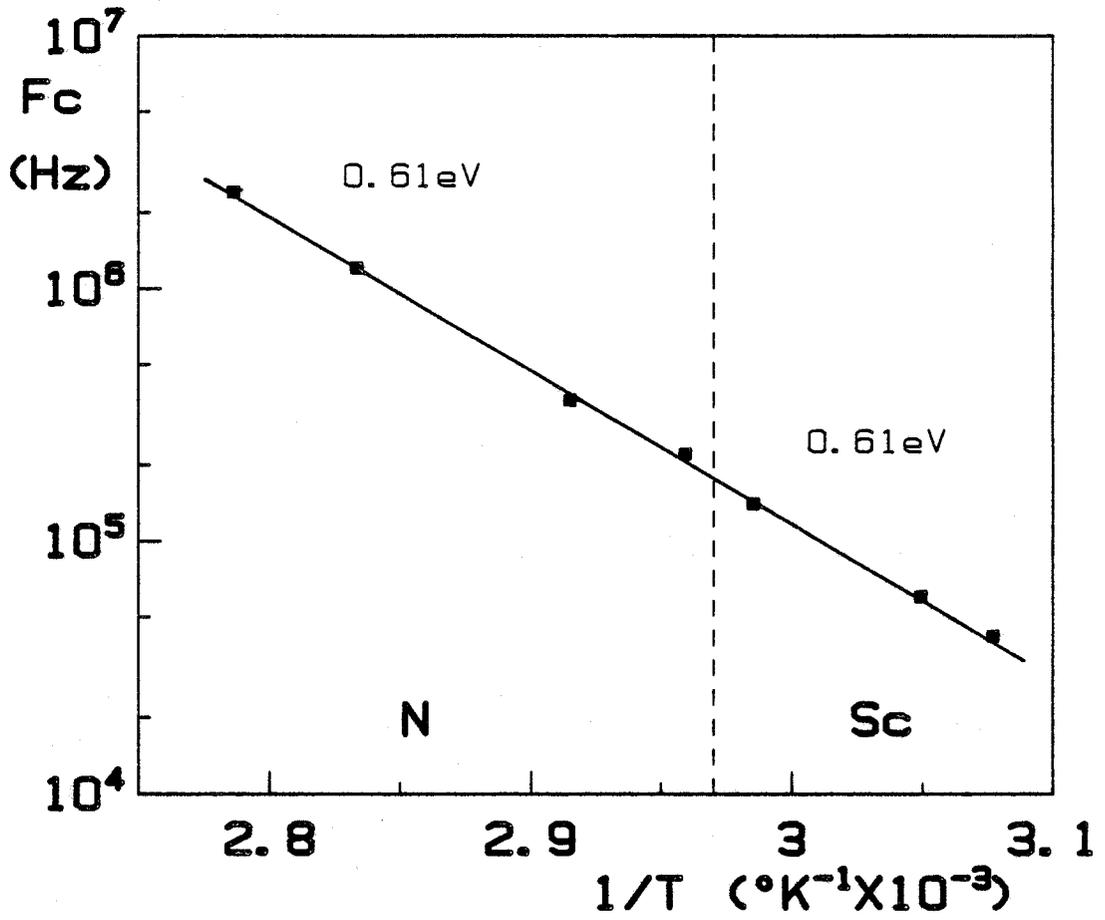


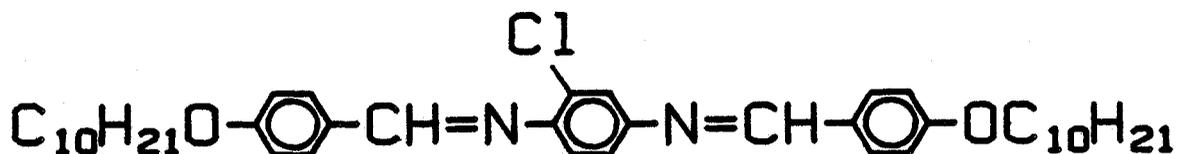
Figure IV-53 - 80P60B
Evolution de la fréquence critique du domaine d'absorption pour $\vec{E} // \vec{n}$
en fonction de la température

FICHE N°11: DOBCP

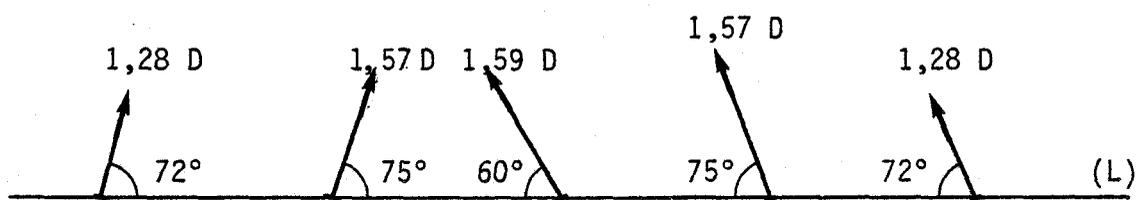
Dénomination de la substance :

bis-(4'-n-decyloxybenzal)-2-chloro-1,4-phenylenediamine [22]

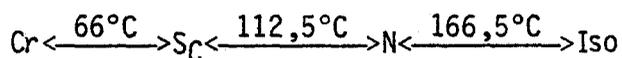
Formule chimique :



Position et amplitude des moments dipolaires :



Séquence de phases et températures de transition :



Provenance : Centre de Recherche Paul Pascal [17]

Liste des résultats expérimentaux présentés :

Courbes donnant l'évolution de la permittivité :

en régime quasi-statique : Figure IV-54

en régime dynamique pour $\vec{E} \parallel \vec{n}$:

. phases N et S_C : Figure IV-55

en régime dynamique pour $\vec{E} \perp \vec{n}$:

. phases N et S_C : Figure IV-56

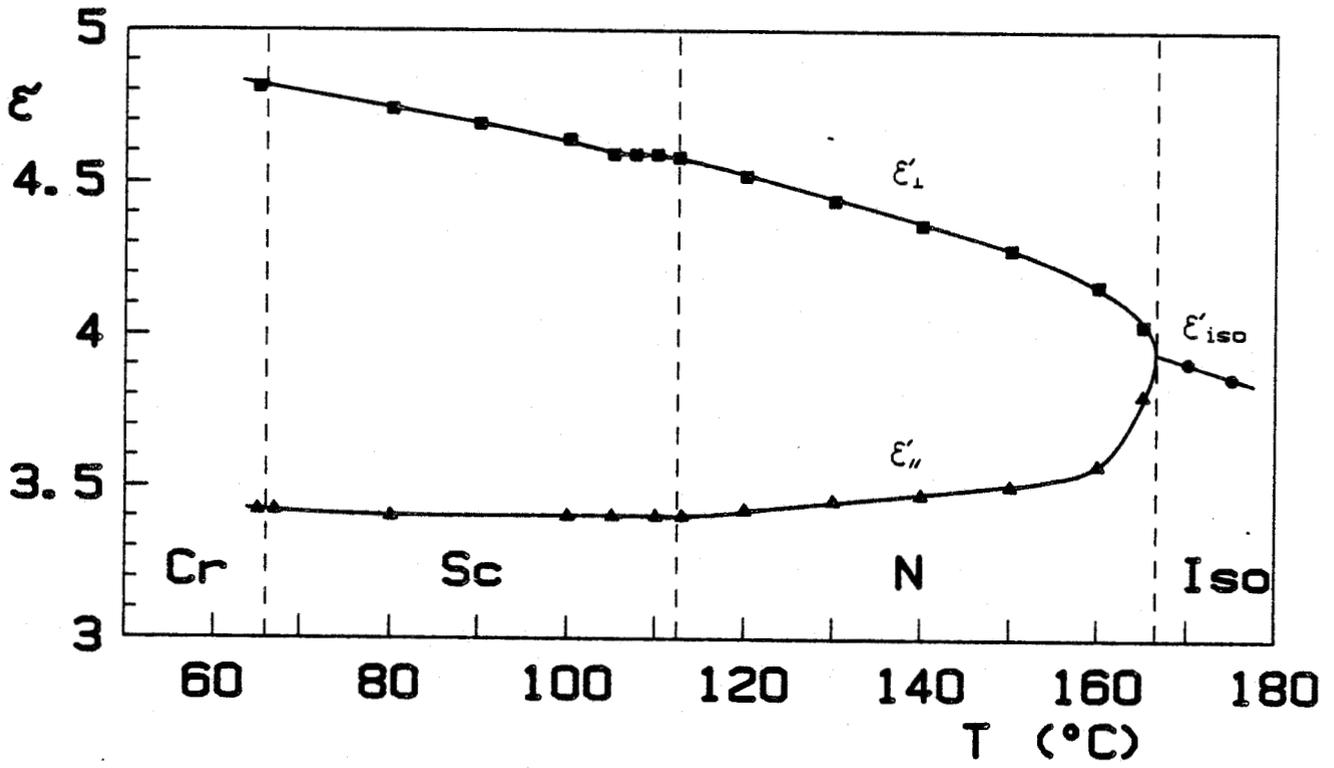


Figure IV-54 - DOBCP
Régime quasi-statique

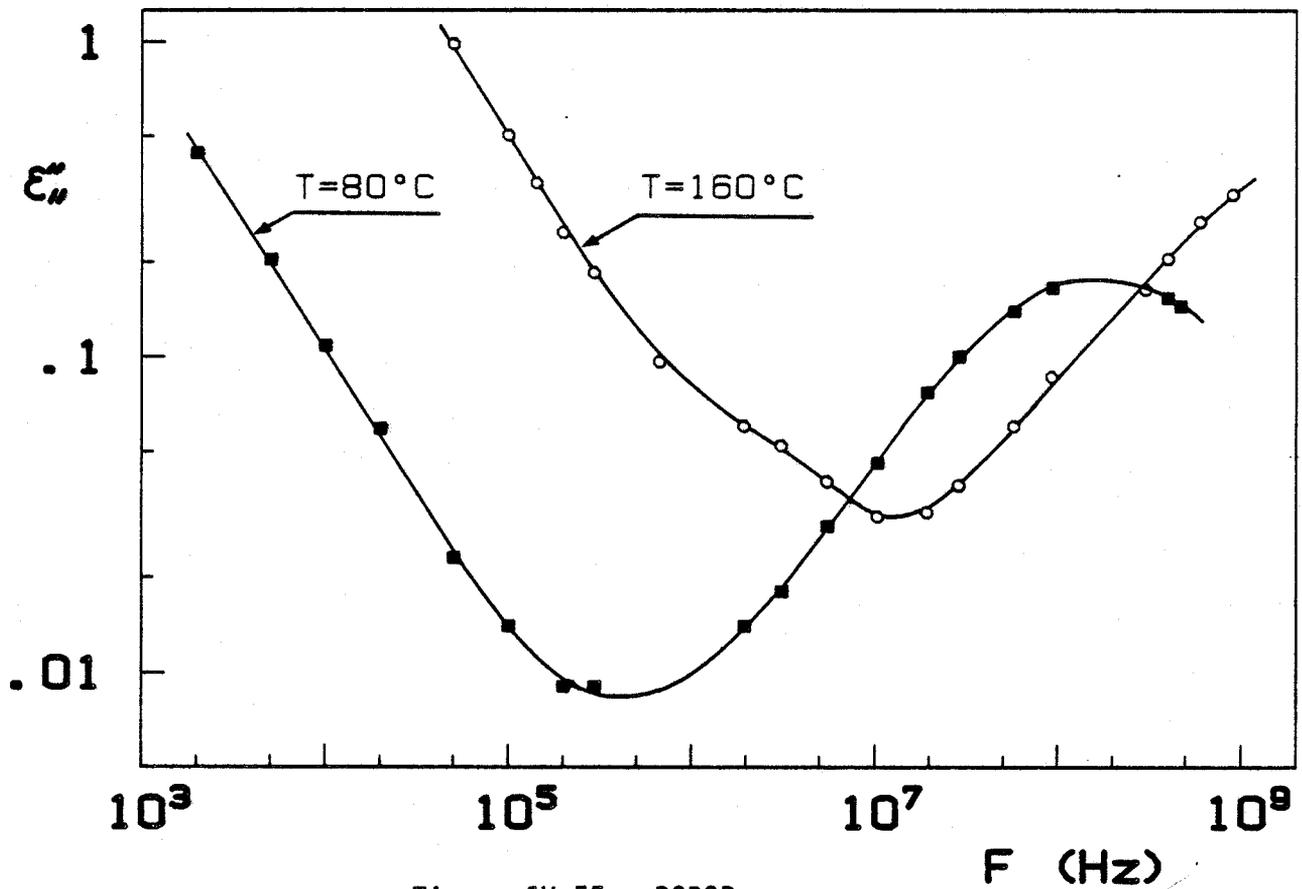


Figure IV-55 - DOBCP

Evolution de ϵ'' en fonction de la fréquence pour les phases S_C et N

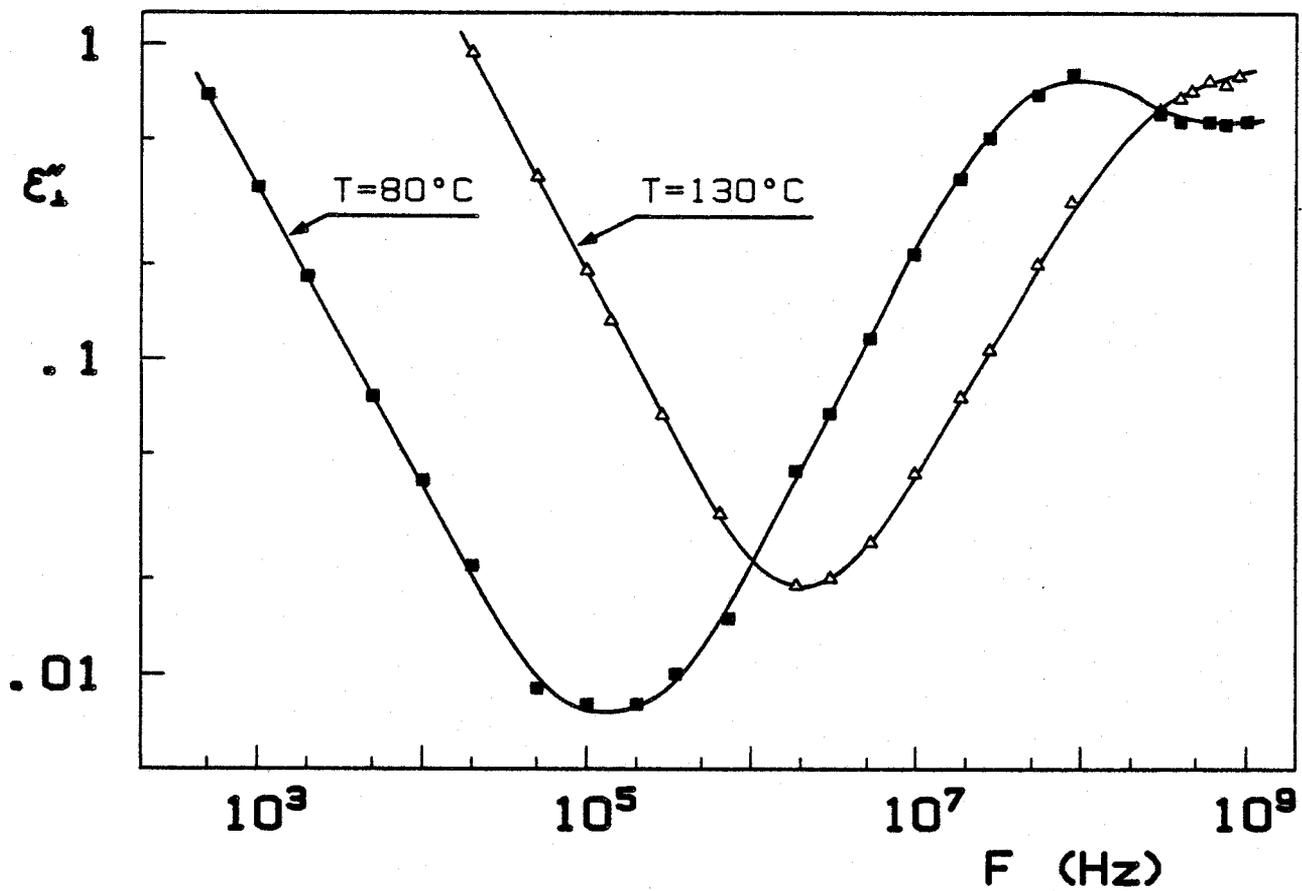
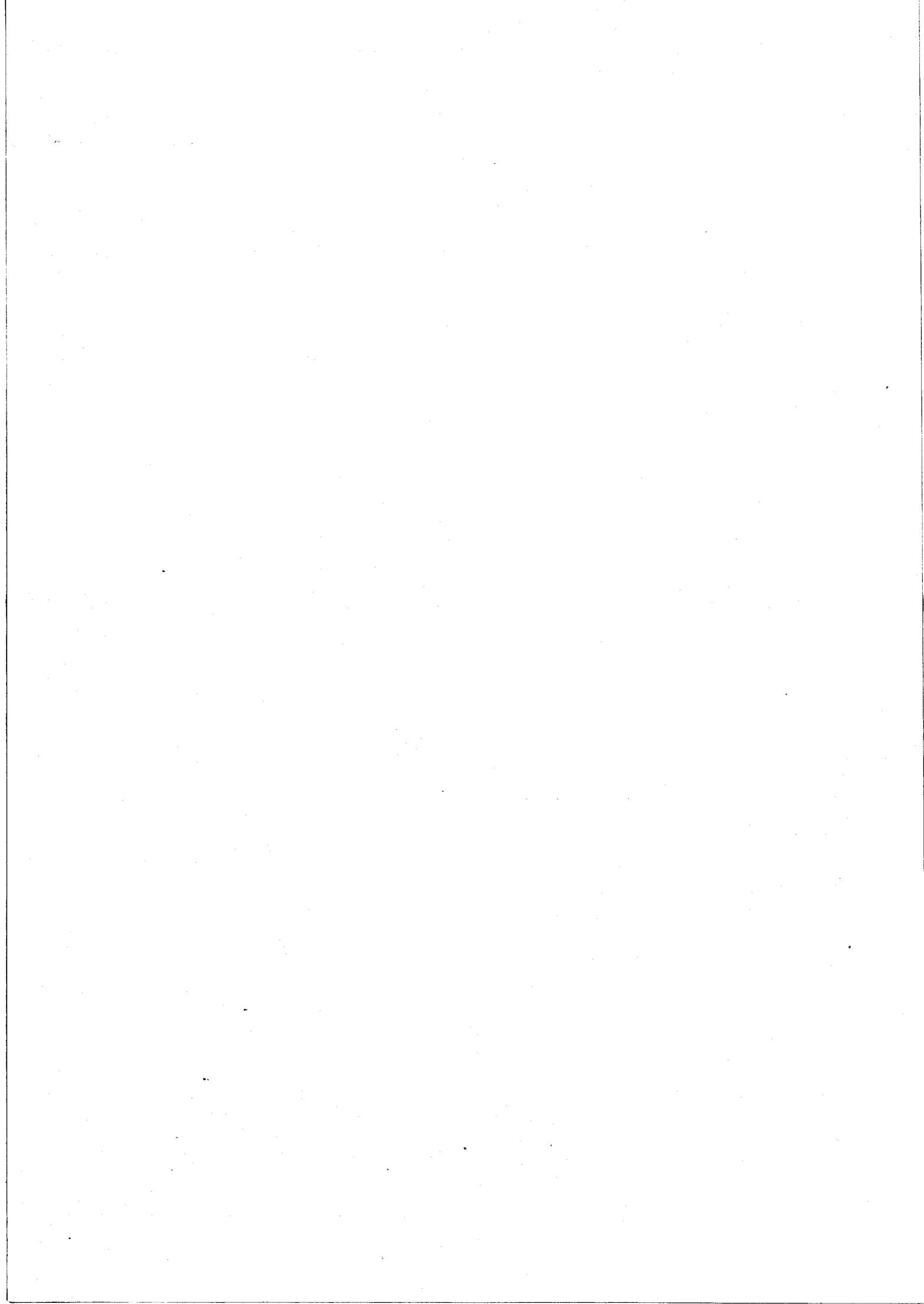


Figure IV-56 - DOBCP

Evolution de ϵ'' en fonction de la fréquence pour les phases S_C et N

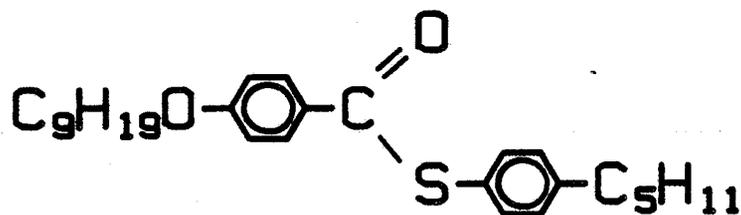


FICHE N°12: 955

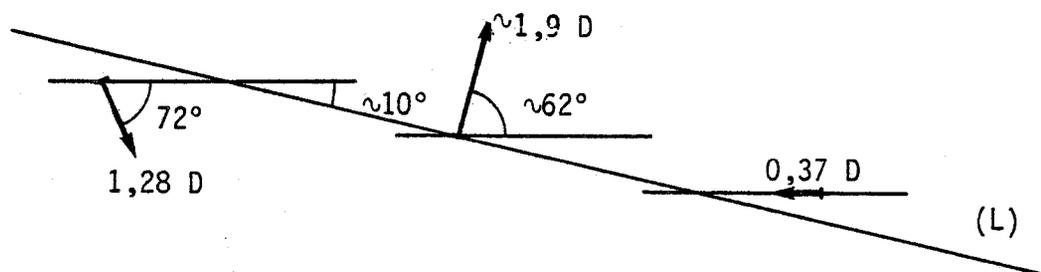
Dénomination de la substance :

4-n-pentylphenyl 4'-nonyloxythiobenzoate [23]

Formule chimique :

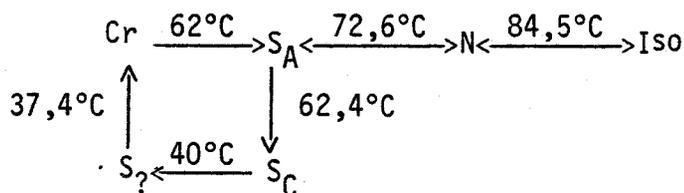


Position et amplitude des moments dipolaires :



Nous avons reporté comme caractéristiques du moment dipolaire du groupement central "COS" celles du groupement "COO" qui lui sont probablement proches^[1].

Séquence de phases et températures de transition :



Provenance : Liquid Crystal Institute-Kent [24]

Liste des résultats expérimentaux présentés :

Courbes donnant l'évolution de la permittivité :

en régime quasi-statique : Figure IV-57

en régime dynamique pour $\vec{E} \parallel \vec{n}$

. phases N, SA, SC : Figure IV-58

Remarque : L'alignement $\vec{E} // \vec{n}$ n'est plus respecté en phase S_C puisque dans cette phase les molécules sont inclinées dans les couches smectiques.

en régime dynamique pour $\vec{E} \perp \vec{n}$

. phase S_A : Figure IV-59

Courbe donnant l'évolution :

de la fréquence critique du domaine d'absorption pour $\vec{E} // \vec{n}$ en fonction de la température : Figure IV-60.

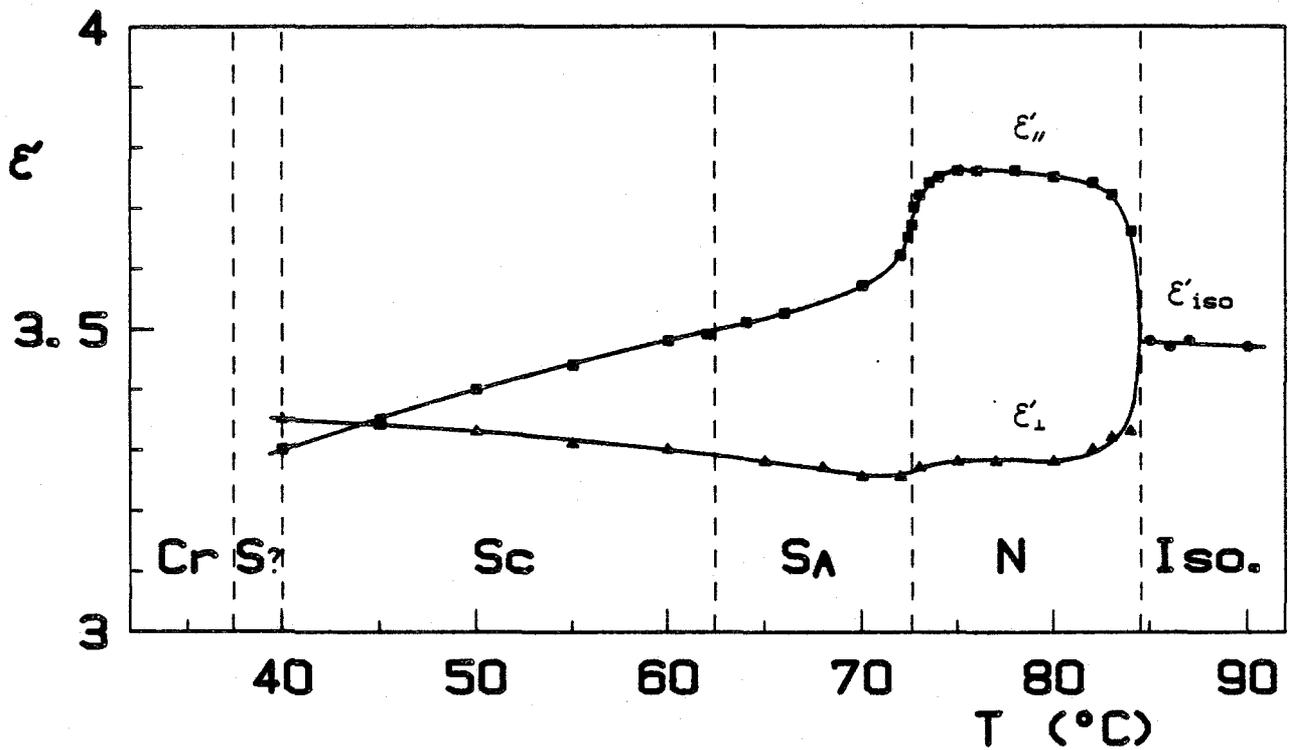
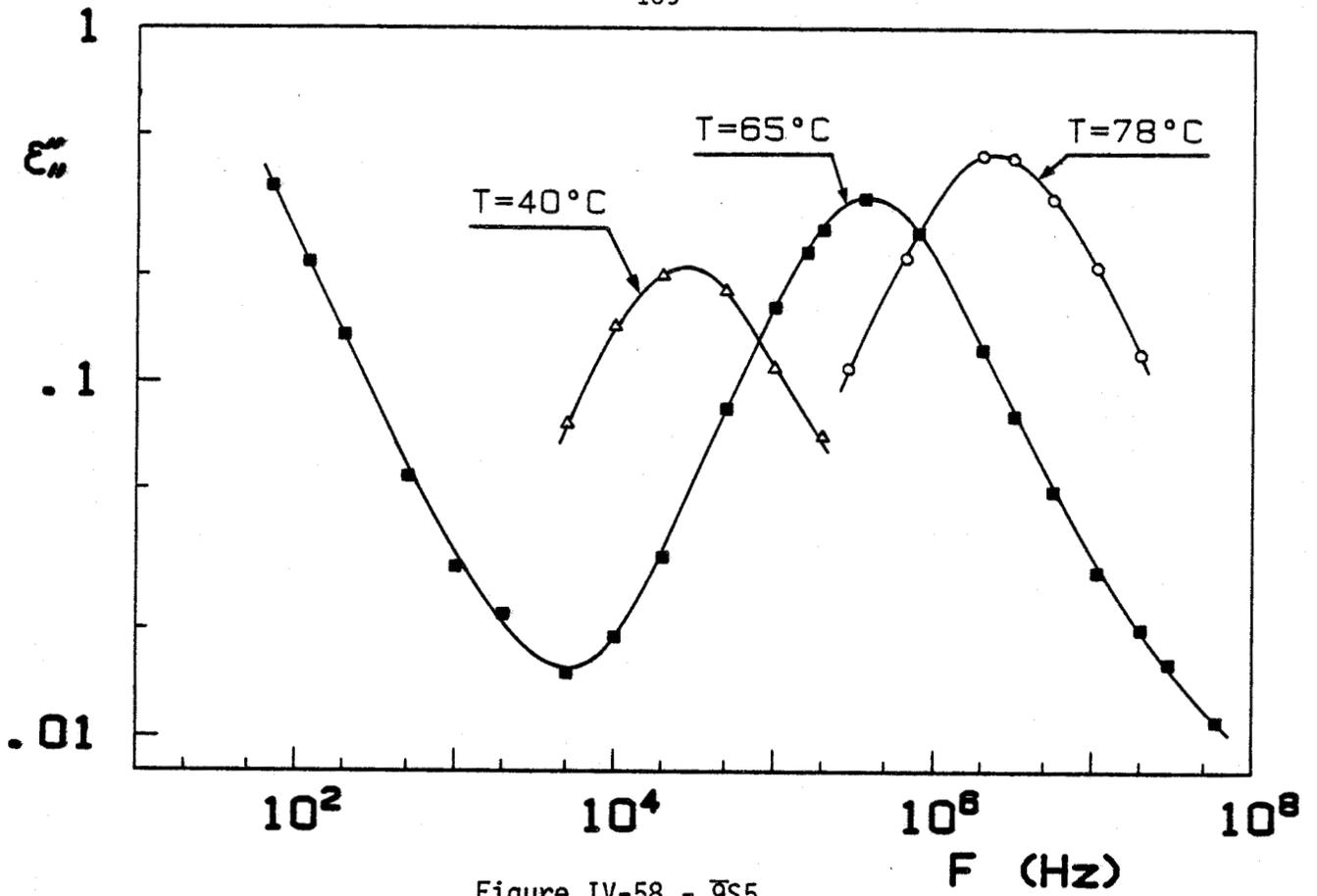
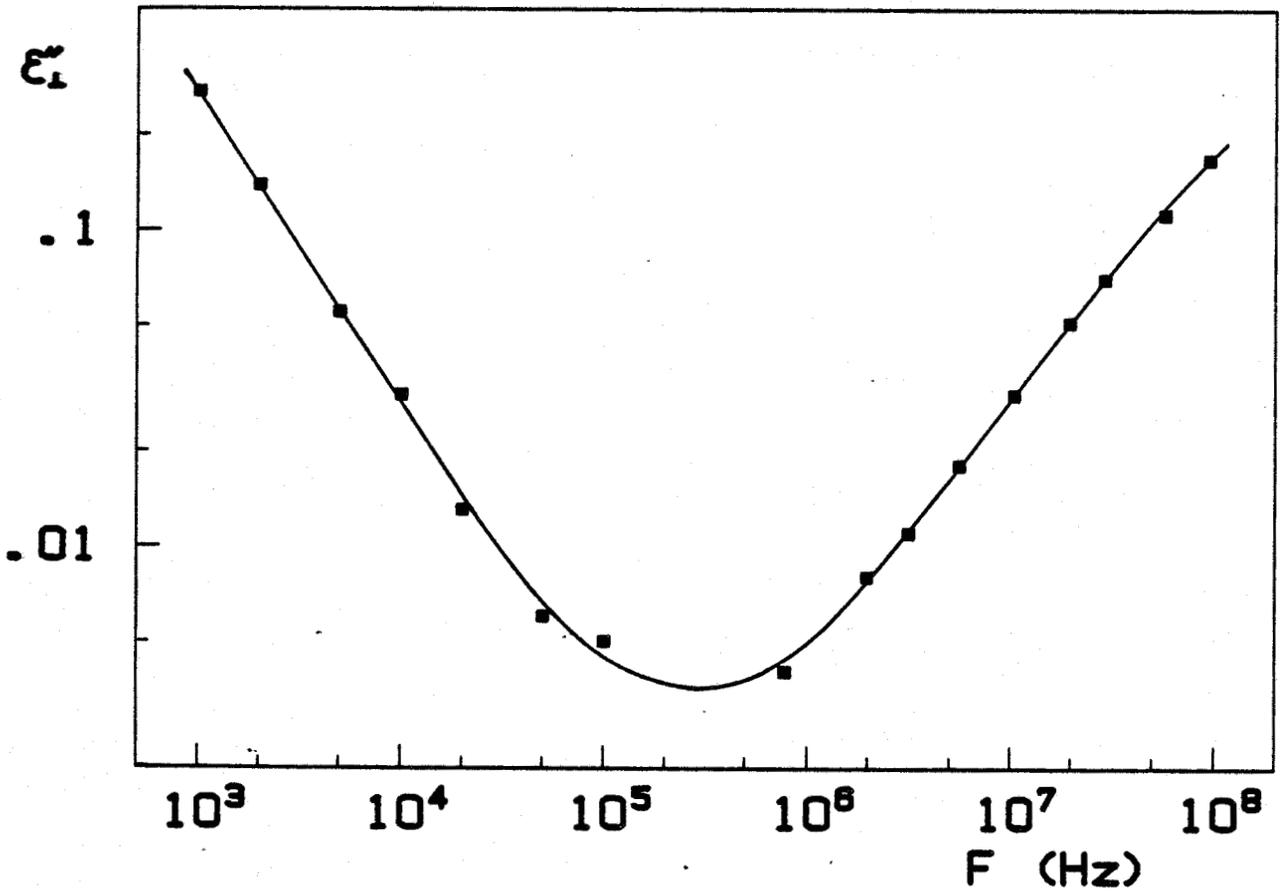


Figure IV-57 - 9S5
Régime quasi-statique



Evolution de $\epsilon''_{||}$ en fonction de la fréquence pour les phases S_C , S_A et N



Evolution de ϵ''_{\perp} en fonction de la fréquence pour la phase S_A à $T = 65^{\circ}\text{C}$

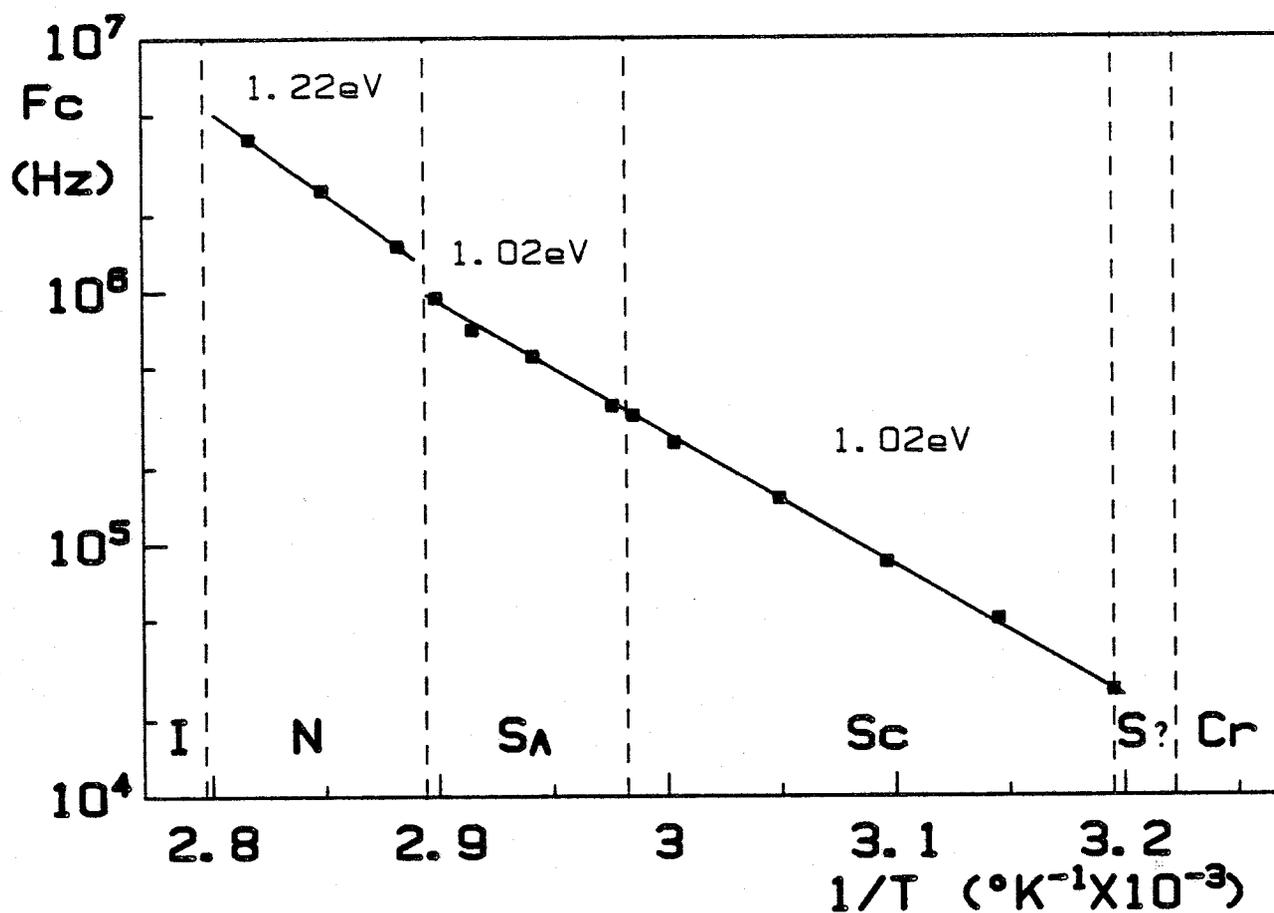


Figure IV-60 - 9S5

Evolution de la fréquence critique du domaine d'absorption pour $\vec{E} // \vec{n}$ en fonction de la température

CHAPITRE V

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES GÉNÉRALES DES CRISTAUX LIQUIDES

Nous donnons dans ce chapitre une analyse de l'ensemble des résultats expérimentaux dans le but de mettre en évidence les propriétés électriques générales des cristaux liquides.

Tout d'abord, nous examinons l'influence de la conductivité sur les spectres diélectriques, puis nous analysons le régime statique des échantillons. Nous présentons ensuite une analyse générale des fonctions de corrélation théoriques en relation avec les différents mouvements moléculaires. Cette analyse nous permet d'interpréter les résultats obtenus dans les deux directions de mesure pour les phases nématique et smectiques excepté la phase S_C . Nous poursuivons cette recherche de caractère commun avec l'étude des informations apportées par le régime dynamique en phase isotrope et avec l'étude à température variable. Cette approche montre que si certaines propriétés sont bien communes à toutes les phases, il existe très souvent des caractéristiques spécifiques à chaque échantillon. L'analyse de ces propriétés particulières est proposée dans le chapitre VI, tandis que l'étude de la Phase S_C est faite dans le chapitre VII.

V-1- PROPRIETES QUASI-STATIQUES

V-1-1- CONDUCTIVITE DES ECHANTILLONS

La conductivité se traduit sur les spectres diélectriques par une valeur constante de ϵ' et une décroissance linéaire de ϵ'' lorsqu'on utilise des échelles logarithmiques. Cette conductivité, dont l'effet se manifeste surtout dans la partie basse fréquence des spectres, évolue dans le même sens que la température dont elle dépend fortement. Les limites extrêmes que nous pouvons déduire de l'ensemble de nos mesures sont :

$$\sigma = 3,5 \cdot 10^{-10} \text{ S.m}^{-1} \text{ (phase } S_G \text{ à } 25^\circ\text{C avec } \vec{E} \perp \vec{n} \text{ pour le 606)}$$

$$\sigma = 2 \cdot 10^{-5} \text{ S.m}^{-1} \text{ (phase } S_{Ad} \text{ à } 85^\circ\text{C avec } \vec{E} \parallel \vec{n} \text{ pour le N70S)}$$

Une valeur plus grande de σ a encore été obtenue pour la phase isotrope à 100°C du N70S : $\sigma = 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$. Ces valeurs se situent donc dans la gamme 10^{-4} - $10^{-10} \text{ S.m}^{-1}$, qui est beaucoup plus étendue que celle mentionnée par d'autres auteurs^[1].

La conductivité est une grandeur anisotrope et nous avons remarqué que de façon générale :

$$\sigma_{\parallel} / \sigma_{\perp} > 1 \text{ pour la phase nématique}$$

$\sigma_{\parallel} / \sigma_{\perp} < 1$ pour les phases smectiques (excepté pour la phase S_C du DOBCP à 80°C : $\sigma_{\parallel} / \sigma_{\perp} = 2,3$). Les limites extrêmes que nous avons obtenues sont :

$$\sigma_{\parallel} / \sigma_{\perp} = 6,8 \text{ pour la phase N à } 70^\circ\text{C du 8C00CB}$$

$$\sigma_{\parallel} / \sigma_{\perp} = 0,03 \text{ pour la phase } S_{A2} \text{ à } 120^\circ\text{C du DB6}$$

L'étude des mécanismes provoquant la conductivité est difficile^[1-3] car la valeur et l'évolution de cette grandeur dépendent d'un grand nombre de paramètres. Elles dépendent en particulier de la nature chimique du produit, des impuretés présentes dans l'échantillon, des réactions éventuelles entre l'échantillon et les électrodes de la cellule de mesure ainsi qu'entre l'échantillon et l'oxygène de l'air ambiant. Par exemple, nous avons remarqué que certains produits dont les caractéristiques, en particulier les températures de transition, évoluaient au cours du temps voyaient leur conductivité augmenter.

Il est donc difficile d'analyser quantitativement les résultats concernant cette grandeur et c'est pourquoi nous avons rarement présenté la zone de conductivité sur les spectres diélectriques. Cette procédure n'introduit pas d'erreur pour l'étude du régime dynamique car aux fréquences considérées l'influence de la conductivité est souvent négligeable.

V-1-2- REGIME STATIQUE

Comme nous l'avons précisé dans le chapitre II, la valeur de la permittivité statique résulte de la superposition de tous les mécanismes de relaxation. L'analyse de ce régime permet d'apporter des informations sur la valeur des composantes du moment dipolaire de la molécule. Une telle analyse portant sur la phase nématique de plusieurs composés a été largement développée^[4]. Cependant la permittivité statique ne peut pas apporter d'informations essentielles sur la dynamique moléculaire. C'est pourquoi, dans ce travail nous ne présentons qu'une analyse qualitative du régime statique. L'intérêt de ce dernier est de nous donner des informations immédiates sur le composé étudié et de nous permettre de préciser dans certains cas l'analyse du régime dynamique.

Les informations immédiates apportées par la permittivité statique sont les suivantes :

a) anisotropie diélectrique

L'anisotropie diélectrique $\Delta\epsilon'$ = $\epsilon'_|| - \epsilon'_\perp$ est une première caractérisation rapide que l'on peut faire sur les cristaux liquides. Ainsi, on note que :

$\Delta\epsilon' > 0$ pour : 8CB-80CB-N70S-8C00CB-DB6-Mélange-9S5

$\Delta\epsilon' < 0$ pour : 606-80P60B-DOBCP

Cette caractérisation présente notamment de l'intérêt pour l'application des substances mésomorphes dans les dispositifs d'affichage.

Lorsque les interactions à courte distance sont faibles, $\Delta\epsilon'$ pour les molécules polaires est directement liée aux valeurs des composantes dipolaires. Ainsi, dans le cas où $\Delta\epsilon' > 0$ la composante longitudinale est supérieure à la composante transversale et inversement.

b) Intéactions à courte distance

L'évolution de la permittivité statique que nous relevons n'est pas décroissante avec la température. Ceci traduit le fait que des interactions à courte distance existent entre les composantes longitudinales ou transversales du moment dipolaire. Ces interactions peuvent provoquer de fortes variations de la permittivité.

On remarque par exemple dans les cas suivants :

. DB6 : $\epsilon'_||$ augmente avec la température dans la phase SA₂
 ϵ'_\perp diminue " " " " " " " "

. Mélange : comportement analogue de $\epsilon'_||$ et ϵ'_\perp avec la température pour les phases SA₂ et S_A

. 7PB5P et PB4A : $\Delta\epsilon'$ change de signe à une température particulière. Nous verrons que ces évolutions peuvent caractériser un ordre antiferroélectrique ou ferroélectrique dans les couches smectiques de certaines phases. L'étude du régime statique en général et les interactions dipôle-dipôle ont été étudiées en particulier par W.H. De Jeu *et al* [5-7]. Des associations moléculaires dues aux interactions entre molécules voisines ont aussi été mises en évidence dans la phase nématique de composés cyanobiphényles par D. Lippens. Une étude de ces produits en dilution dans un solvant a permis de comparer les moments dipolaires des molécules libres et associées et de préciser ainsi le degré d'association moléculaire [8-9].

V-2- PROPRIETES DYNAMIQUES

V-2-1- ETUDE DES DIFFERENTS MOUVEMENTS MOLECULAIRES ET RELATION AVEC LES SPECTRES DIELECTRIQUES

A - Exploitation des fonctions de corrélation

a) Rappel des fonctions de corrélation

Les fonctions d'autocorrélation du moment dipolaire calculées par Nordio, Rigatti et Segrè [10] (Annexe II) sont les suivantes :

$$\begin{aligned}\phi_z(t) &= \phi_{00}^1(t) \cdot \mu_z^2 + \phi_{01}^1(t) \cdot (\mu_x^2 + \mu_y^2) \\ \phi_x(t) &= \phi_{10}^1(t) \cdot \mu_z^2 + \phi_{11}^1(t) \cdot (\mu_x^2 + \mu_y^2)\end{aligned}\tag{V-1}$$

$$\text{avec } \phi_{\ell m}^j(t) = \langle D_{\ell m}^j(0) \cdot D_{\ell m}^{j*}(t) \rangle\tag{V-2}$$

Rappelons que ces auteurs ont montré que les fonctions de corrélation données par la relation V-2 peuvent être écrites sous la forme d'une série d'exponentielles décroissantes. De plus, un calcul numérique des amplitudes de ces différents termes montre que le premier terme de chaque série est prépondérant (Annexe II). Nous pouvons donc écrire avec une très bonne approximation :

$$\begin{aligned}\phi_z(t) &= A_{00}^1 \cdot e^{-t/\tau_{00}^1} \cdot \mu_z^2 + A_{01}^1 \cdot e^{-t/\tau_{01}^1} \cdot (\mu_x^2 + \mu_y^2) \\ \phi_x(t) &= A_{10}^1 \cdot e^{-t/\tau_{10}^1} \cdot \mu_z^2 + A_{11}^1 \cdot e^{-t/\tau_{11}^1} \cdot (\mu_x^2 + \mu_y^2)\end{aligned}\tag{V-3}$$

$$\text{avec } \tau_{\ell m}^k = \frac{-1}{D_{\ell m}^k \cdot \alpha_{\ell m}^k}$$

Dans le cas général où la molécule porte un moment dipolaire résultant non colinéaire avec les axes longitudinal et transversal, ces fonctions de corrélation font apparaître, pour chaque direction de mesure, deux domaines de relaxation. Chacun de ces domaines a des caractéristiques (amplitude, temps caractéristique)

liées aux différents mouvements moléculaires et à l'importance des composantes longitudinale μ_{\parallel} et transversale μ_{\perp} du moment dipolaire,

b) Mouvements moléculaires

Sur la figure V-1 nous avons représenté une molécule qui a un instant donné s'écarte du directeur \vec{n} . Cette molécule, que l'on considère comme une entité rigide est soumise aux mouvements de "basculement", de rotation et de libration:

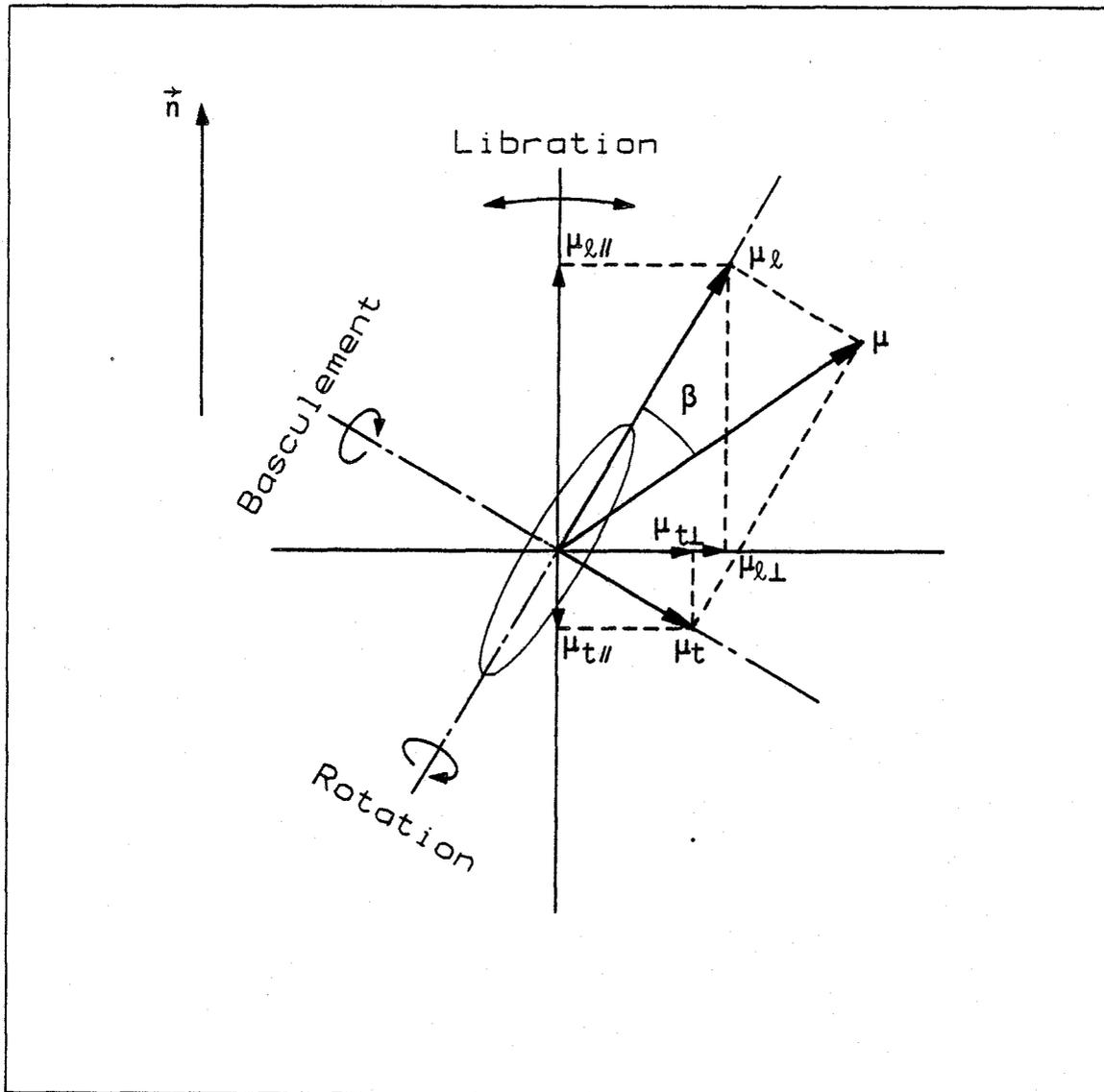


Figure V-1- Mouvements moléculaires.

- Mouvement de "basculement"

La molécule peut tourner autour d'un axe transversal. Il s'agit en fait d'un mouvement de réorientation par dessus la barrière de potentiel nématique ou smectique. Pour éviter toute confusion avec la dénomination des autres mouvements et par raison de simplicité nous appellerons "basculement" ce type de rotation dans la suite de notre travail.

- Mouvement de rotation

Il s'agit d'un mouvement de rotation de la molécule autour de son axe longitudinal.

- Mouvement de libration

Ce mouvement correspond à une rotation partielle de la molécule autour d'un axe transversal de part et d'autre de ses positions d'équilibre définies par les minimums du potentiel nématique ou smectique.

Ces différents mouvements animent la molécule dans le cas général. Nous verrons qu'ils se produisent avec plus ou moins de facilité suivant le type de phase présenté par l'échantillon. En général, chacun de ces mouvements peut être mis en évidence sur les spectres diélectriques par des domaines de relaxation.

c) Interprétation physique

Dans le cas général, la molécule porte un moment dipolaire $\vec{\mu}$ qui fait un angle β avec l'axe longitudinal. Sur la figure V-1 nous avons fait apparaître les composantes μ_{\parallel} et μ_{\perp} ainsi que leurs projections notées $\mu_{\parallel\parallel}$, $\mu_{\perp\parallel}$, $\mu_{\parallel\perp}$, $\mu_{\perp\perp}$ sur les axes parallèle et perpendiculaire à \vec{n} .

Pour interpréter physiquement les domaines de relaxation nous avons regroupé dans les tableaux V-1 et V-2 les situations relatives aux différents mouvements moléculaires. Notre interprétation est basée sur des hypothèses identiques à celles émises par Nordio *et al* dans leur formalisme, à savoir que nous analysons les mouvements monomoléculaires sans faire intervenir de mouvements d'ensemble de molécules.

Dans chaque tableau relatif à une direction de mesure, nous avons séparé les contributions de μ_{\parallel} et de μ_{\perp} . Pour un mouvement moléculaire donné, il n'apparaît un domaine de relaxation diélectrique que si ce mouvement entraîne une variation de la projection, suivant le champ électrique, d'au moins une des deux composantes du moment dipolaire.

DIRECTION DE MESURE $\vec{E} \perp \vec{n}$ (Tableau V-1)

1) Mouvement de basculement

La réorientation de la molécule autour d'un axe transversal est un mécanisme plus lent que la libration ($\tau_{00}^1 > \tau_{10}^1$), aussi durant le temps de résidence dans un minimum du potentiel orientateur, la molécule effectue plusieurs mouvements de libration. De ce fait, le mouvement de basculement de la molécule n'entraîne pas de variation de projection de μ_{\parallel} ayant le temps caractéristique du basculement.

La réorientation de la molécule n'entraîne pas, non plus, de variation de la projection de μ_t sur la direction de \vec{E} .

Ainsi dans le tableau V-1, nous avons représenté la molécule dans une position "moyenne" et aucun domaine de relaxation relatif à ce mouvement n'est observable dans cette situation.

2) Mouvement de rotation

La rotation de la molécule ne fait pas varier la projection de μ_ρ . Par contre la projection de μ_t varie fortement. Nous avons ici encore représenté la molécule dans une position "moyenne". On observe donc un domaine dû à μ_t dont les caractéristiques sont liées aux paramètres de $\Phi_X(t)$:

- . l'amplitude est proportionnelle à A_{11}^1
- . le temps caractéristique vaut τ_{11}^1

3) Mouvement de libration

La molécule est représentée dans une position quelconque. On observe que la composante μ_ρ entraîne un domaine dont les caractéristiques sont également liées aux paramètres de $\Phi_X(t)$:

- . l'amplitude est proportionnelle à A_{10}^1
- . le temps caractéristique vaut τ_{10}^1

La variation de la projection de μ_t est, elle, de très faible amplitude. Elle doit donc entraîner un domaine dont le temps caractéristique est celui de la libration (τ_{10}^1) mais dont l'amplitude est nettement inférieure à A_{11}^1 et A_{10}^1 .

Dans cette direction de mesure, on peut donc observer dans le cas général, essentiellement deux domaines liés aux deux mouvements moléculaires que l'on peut analyser séparément : la rotation et la libration.

DIRECTION DE MESURE $\vec{E} \parallel \vec{n}$ (Tableau V-2)

1) Mouvement de "basculement"

Le basculement de la molécule n'entraîne pas de variation de la projection de μ_t . Par contre la projection de μ_ρ varie fortement. Nous avons représenté ici encore la molécule dans une position "moyenne". On observe donc un domaine dû à μ_ρ dont les caractéristiques sont liées à $\Phi_Z(t)$:

- . l'amplitude est proportionnelle à A_{00}^1
- . le temps caractéristique vaut τ_{00}^1

Il faut remarquer que τ_{00}^1 est nettement supérieur aux autres temps caractéristiques τ_{01}^1 , τ_{10}^1 et τ_{11}^1 (Annexe II). En effet, τ_{00}^1 est lié au mouvement de retournement de la molécule autour de son axe transversal et au temps de résidence de cette

Direction de mesure : $\vec{E} \perp \vec{n}$

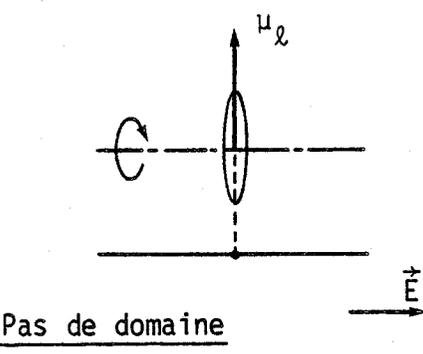
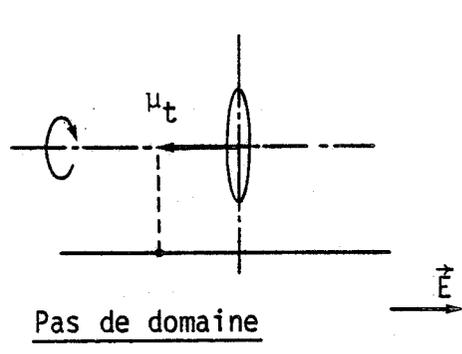
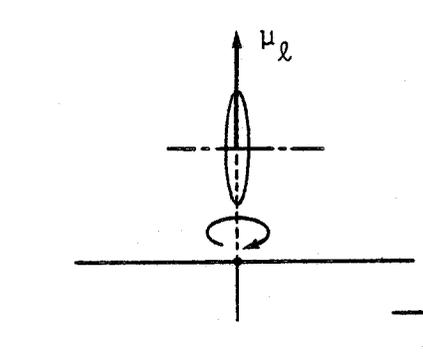
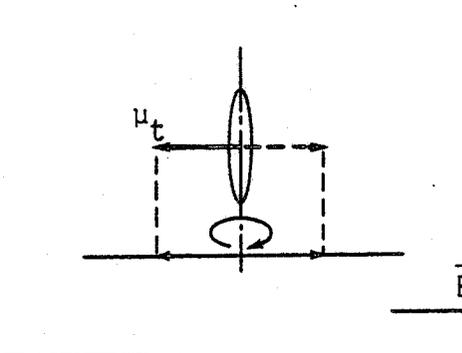
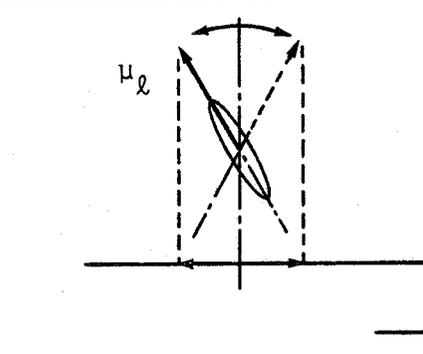
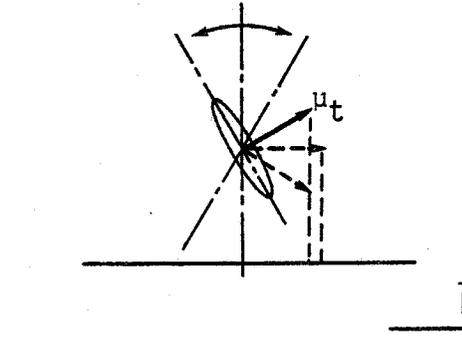
Mécanismes moléculaires	Contribution de μ_ℓ	Contribution de μ_t
"Basculement"	 <p style="text-align: center;"><u>Pas de domaine</u></p>	 <p style="text-align: center;"><u>Pas de domaine</u></p>
Rotation	 <p style="text-align: center;"><u>Pas de domaine</u></p>	 <p style="text-align: center;"><u>Un domaine</u></p> <ul style="list-style-type: none"> . Amplitude : A_{11}^1 . Temps : τ_{11}^1
Libration	 <p style="text-align: center;"><u>Un domaine</u></p> <ul style="list-style-type: none"> . Amplitude : A_{10}^1 . Temps : τ_{10}^1 	 <p style="text-align: center;"><u>Un domaine très petit</u></p> <ul style="list-style-type: none"> . Amplitude $\ll A_{11}^1, A_{10}^1$. Temps : τ_{10}^1

Tableau V-1 : Mouvements moléculaires observés pour la direction $\vec{E} \perp \vec{n}$.

Direction de mesure : $\vec{E} // \vec{n}$

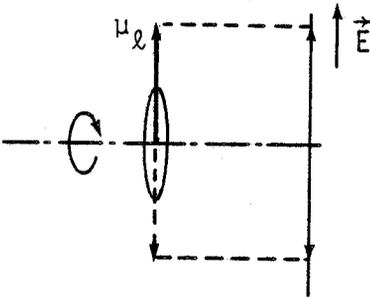
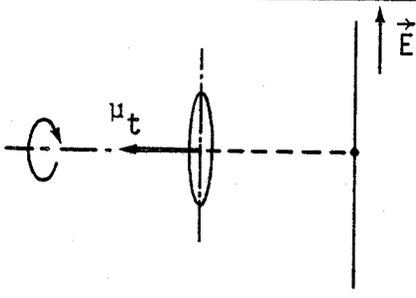
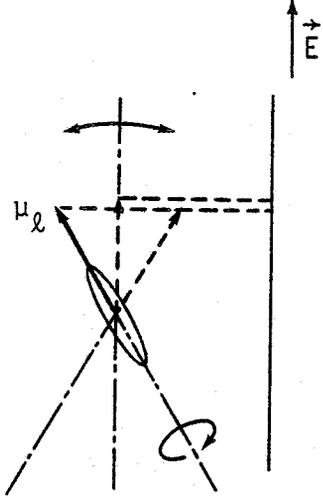
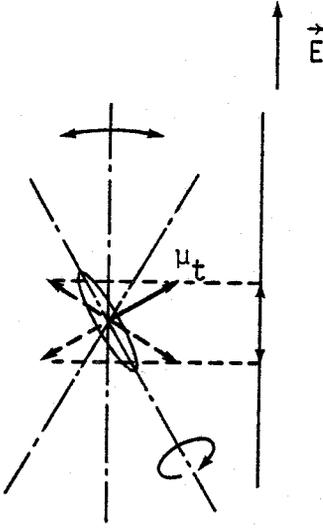
Mécanismes moléculaires	Contribution de μ_ℓ	Contribution de μ_t
"Basculement"	 <p style="margin-top: 10px;"> Un domaine . Amplitude : A_{00}^1 . Temps : τ_{00}^1 </p>	 <p style="margin-top: 10px; text-align: center;"> Pas de domaine </p>
Rotation et Libration	 <p style="margin-top: 10px;"> Un domaine très petit . Amplitude $\ll A_{00}^1, A_{01}^1$. Temps : τ_{10}^1 </p>	 <p style="margin-top: 10px;"> Un domaine . Amplitude : A_{01}^1 . Temps : τ_{01}^1 </p>

Tableau V-2 : Mouvements moléculaires observés pour la direction $\vec{E} // \vec{n}$.

molécule dans son puits de potentiel. Ce mécanisme est donc beaucoup plus lent que les mouvements de rotation et de libration.

De ce fait, le domaine de relaxation correspondant est situé dans une bande de fréquences plus basse que celle des autres domaines.

2) Mouvement de rotation et de libration

Nous avons représenté la molécule dans une position quelconque.

. Contribution de μ_l

Seule la libration de la molécule entraîne une faible variation de la projection de μ_l . Par conséquent, un petit domaine de temps caractéristique τ_{10}^1 et d'amplitude nettement inférieure à celles des domaines caractérisés par les paramètres A_{00}^1 et A_{01}^1 est observable.

. Contribution de μ_t

Pour analyser la contribution de μ_t sous l'influence de la libration et de la rotation, il n'est pas possible de séparer ces deux mouvements. En effet, c'est la libration de la molécule qui est à l'origine de la variation de la projection de μ_t . Cette variation est due à deux effets :

- un effet lié directement à la libration de temps caractéristique τ_{10}^1 ,
- un effet lié à la rotation de μ_t , de temps caractéristique τ_{11}^1 , lorsque la molécule est soumise au mouvement de libration.

Il en résulte un domaine de relaxation de caractéristiques :

- Amplitude proportionnelle à A_{01}^1
- Temps caractéristique : τ_{01}^1

Il faut signaler que pour des molécules allongées ($D_{||}/D_{\perp} > 1$), τ_{01}^1 est toujours plus petit que τ_{10}^1 et τ_{11}^1 . Il est possible d'interpréter qualitativement ce résultat en remarquant que lorsqu'un mécanisme de temps caractéristique τ résulte de la combinaison de deux mécanismes de temps caractéristiques τ_1 et τ_2 , ces différents temps sont reliés dans certains cas approximativement par une relation du type^[11]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{a}{\tau_1} + \frac{b}{\tau_2}$$

Cette interprétation est confortée lorsqu'on examine le diagramme donnant τ_{gm}^1 en fonction de $R_D = D_{||}/D_{\perp}$. On peut en effet distinguer plusieurs cas de géométrie moléculaire depuis les molécules plates jusqu'aux molécules très allongées. Les valeurs de R_D inférieures à l'unité correspondent au cas des molécules plates non abordé dans notre travail. Nous distinguons donc pour $R_D > 1$ les géométries suivantes :

* Molécules très peu allongées

Dans ce cas R_D tend vers 1 et $\tau_{10}^1 < \tau_{11}^1$. On remarque alors que $\tau_{01}^1 \sim \tau_{10}^1$ ce qui indique que la rotation a peu d'influence sur le temps caractéristique final.

* Molécules très allongées

Dans ce cas $R_D \gg 1$ et $\tau_{10}^1 > \tau_{11}^1$. On remarque que si τ_{01}^1 reste toujours inférieur à τ_{11}^1 , l'influence de τ_{10}^1 est d'autant plus petite que R_D est grand. Ceci indique que le temps caractéristique final est surtout lié à celui de la rotation mais il ne peut y avoir égalité car comme on l'a vu, la libration est nécessaire à l'existence de ce domaine.

* Molécules de cristaux liquides

Pour les molécules calamitiques des cristaux liquides, un calcul de R_D a été fait en tenant compte des dimensions moléculaires et l'ordre de grandeur obtenu pour ce paramètre est 4^{[11][12]}. Dans ce cas, on remarque que τ_{11}^1 n'est pas beaucoup plus grand que τ_{10}^1 puisque $\tau_{11}^1/\tau_{10}^1 = 1,36$ et que le temps τ_{01}^1 est environ deux fois plus petit que les temps caractéristiques de rotation et de libration.

B - Analyse générale des résultats expérimentaux en termes de dynamique moléculaire

Nous présentons successivement l'analyse des résultats expérimentaux obtenus dans chacune des deux directions de mesure $\vec{E} \parallel \vec{n}$ et $\vec{E} \perp \vec{n}$. Parmi tous les spectres relevés, nous étudions ici quelques cas typiques.

a) Direction de mesure $\vec{E} \parallel \vec{n}$

Les spectres relevés pour cette direction se classent en trois catégories selon la disposition des dipôles dans la molécule.

1) La composante μ_{\parallel} est nettement plus grande que la composante μ_{\perp}

C'est le cas de molécules portant un moment dipolaire longitudinal important dû par exemple à des groupements de type CN (4,05 D) ou NO₂ (4,01 D). Le spectre relevé est alors presque uniquement caractéristique du mouvement de basculement de la molécule (temps τ_{00}^1). C'est ce que nous observons sur les spectres des produits : 8CB, 80CB, N70S, 8C00CB, DB6 et le mélange.

Le 8CB correspond à un cas extrême puisque $\mu_{\perp} = 0$ pour cette molécule. La figure IV-2 montre les évolutions de ϵ'_{\parallel} et ϵ''_{\parallel} bien caractéristiques d'un mécanisme de type Debye. Celles-ci sont encore mieux mises en évidence en utilisant la représentation de Cole et Cole (figures IV-3 et IV-4) puisque le diagramme obtenu a pratiquement la forme d'un demi cercle centré sur l'axe des ϵ' . Les paramètres qui caractérisent essentiellement ce spectre sont ϵ_s , ϵ_{∞} et F_C . Par exemple, pour la phase S_{Ad} du

8CB à T = 27°C on relève : $\epsilon_s = 13,3$; $\epsilon_\infty = 3$; $F_c = 2,7$ MHz.

Quelle que soit la température dans les phases S_{Ad} et N et pour tous les composés de cette catégorie, excepté pour le mélange que nous étudierons plus particulièrement, le spectre reste pratiquement de type Debye. Seule la partie haute fréquence s'écarte très légèrement du diagramme théorique. Nous étudierons cette particularité dans le chapitre VI.

Lorsque la molécule possède une composante dipolaire transversale μ_t qui reste petite par rapport à μ_z , on observe sur le diagramme $\epsilon'' = f(F)$ un petit domaine situé en haute fréquence caractéristique du mouvement de libration et de rotation de la molécule. C'est le cas du 8C00CB (figure IV-24) pour lequel un domaine de très faible amplitude apparaît vers 500 MHz. Les résultats s'interprètent clairement pour cette catégorie de produits à partir de la fonction de corrélation :

$$\phi_z(t) = A_{00}^1 e^{-t/\tau_{00}^1} \mu_z^2 + A_{01}^1 e^{-t/\tau_{01}^1} (\mu_x^2 + \mu_y^2)$$

pour laquelle on a :

$$\mu_x^2 + \mu_y^2 < \mu_z^2 \quad \text{ou} \quad \mu_x^2 + \mu_y^2 = 0$$

$$A_{01}^1 < A_{00}^1 \quad (\text{Figure A-II-8})$$

2) *La composante μ_t est nettement plus grande que la composante μ_z .*

Seul exemple typique parmi nos produits le PB4A pour lequel μ_z est nul ou beaucoup plus faible que μ_t . En effet, la composante longitudinale dipolaire du groupement central de la molécule compense le moment dipolaire de la chaîne butyle. Sur la figure IV-39 (phase S_B à 80°C), on n'observe pas de domaine lié au basculement de la molécule mais uniquement le domaine lié à la rotation et à la libration de celle-ci. Il faut signaler que les points expérimentaux de ce spectre sont peu précis du fait de la faible valeur de la permittivité mesurée (précision de l'ordre de 20 % pour $\epsilon'' \sim 5.10^{-3}$).

L'amplitude du domaine H.F. est elle aussi faible ($\sim 0,05$) et les mesures sont limitées à 1 GHz car la précision et la sensibilité des appareils de mesure sont insuffisantes au-delà de cette fréquence.

3) *Les composantes μ_z et μ_t sont du même ordre de grandeur*

C'est le cas du 606 et du 7PB5P. Pour ce dernier composé la figure IV-35 montre par exemple pour la phase S_A à 80°C deux domaines dont les caractéristiques sont les suivantes :

- . domaine M.F. : amplitude $\epsilon''_{\max} = 0,25$ et fréquence critique $F_C = 50$ kHz
- . domaine H.F. : $\epsilon''_{\max} = 0,1$ et $F_C = 700$ MHz

Le spectre comporte donc deux phénomènes d'absorption distincts liés, l'un au mouvement de basculement, l'autre au mouvement de rotation et de libration de la molécule.

Conclusion

La conclusion essentielle de cette étude générale pour $\vec{E} // \vec{n}$ est que lorsque $\mu_z \neq 0$, quelles que soient les phases nématique et smectiques, pour les produits purs que nous avons étudiés, le spectre diélectrique comporte un domaine M.F. de type Debye. Par conséquent, le mouvement de basculement de la molécule existe toujours même dans des phases aussi ordonnées que S_B ou S_G . Les informations apportées par cette direction de mesure (amplitude et fréquence critique du domaine de basculement) seront exploitées pour interpréter les résultats obtenus avec $\vec{E} \perp \vec{n}$ et ceux obtenus à température variable. Ce sont des informations fondamentales car elles sont relatives à un mécanisme unique et simple.

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

Dans cette direction de mesure les spectres montrent toujours une distribution des fréquences de relaxation plus ou moins importante. Nous présentons ces résultats sous forme de diagramme de Cole et Cole pour les substances : 8CB, 80CB, N70S et 8C00CB (Figures IV-5, 6, 12, 16, 17, 25 et 26) tandis que nous avons gardé la présentation $\epsilon'' = f(F)$ pour les produits : 606, 7PB5P, PB4A, DB6 et le mélange (Figures IV-32, 36, 40, 44 et 48).

L'interprétation de ces résultats doit être faite à partir de la fonction d'autocorrélation calculée pour cette direction de mesure soit :

$$\phi_x(t) = \phi_{10} \mu_z^2 + \phi_{11} (\mu_x^2 + \mu_y^2)$$

qui comme nous l'avons vu (§V-2-1-A) correspond dans le cas général à deux mécanismes de relaxation de temps caractéristiques voisins : τ_{10}^1 et τ_{11}^1 . Ceci devait donc conduire à un spectre peu distribué. De plus, dans le cas de molécules ne possédant pas de composante dipolaire transversale, la relaxation devrait être liée uniquement au mouvement de libration des molécules. Or, le spectre du 8CB est lui aussi distribué alors que μ_t est nul pour cette molécule.

Conclusion
.....

La conclusion que l'on peut faire à ce stade de l'analyse générale est que pour $\vec{E} \perp \vec{n}$ les spectres diélectriques attestent l'existence d'un domaine de relaxation haute fréquence même pour les phases aussi ordonnées que S_G ou S_E . Dans tous les cas, ce domaine a une forme distribuée qui dépend de l'échantillon étudié. Il apparaît donc nécessaire d'analyser de façon particulière le domaine relevé pour chaque produit.

Les spectres relevés dans la direction de mesure $\vec{E} \parallel \vec{n}$ présentent un caractère plus général mais dans certains cas il apparaît aussi une distribution qu'il convient d'analyser de façon particulière. Ces études spécifiques des différents cas particuliers seront menées dans le chapitre VI.

A partir des relevés de la permittivité dans les deux directions de mesure, il est possible de connaître l'anisotropie diélectrique ($\Delta\epsilon' = \epsilon'_{\parallel} - \epsilon'_{\perp}$) en fonction de la fréquence (anisotropie dynamique). Cette anisotropie peut présenter deux changements de signe qui sont liés à l'existence des domaines apparaissant en basse fréquence et en haute fréquence. Nous avons représenté une telle situation sur la figure V-2.

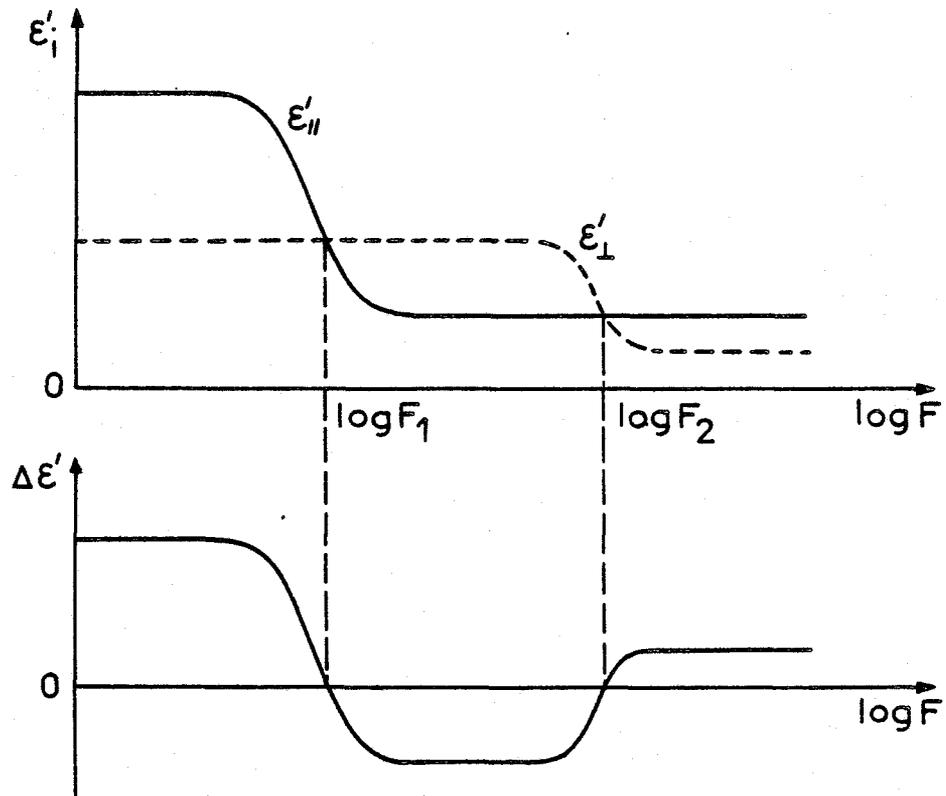


Figure V-2- Allure générale de l'évolution fréquentielle de l'anisotropie diélectrique,

L'anisotropie s'annule une première fois lors de la diminution de la permittivité du domaine B,F. Elle s'annule une deuxième fois lors de la décroissance de la permittivité du domaine H,F. L'anisotropie diélectrique, lorsque la fréquence tend vers l'infini, est toujours positive à cause de la caractéristique de la polarisabilité des molécules considérées. Cette propriété de changement de signe de $\Delta\epsilon'$ est mise à profit dans le fonctionnement de certains systèmes d'affichage^[13].

Nous avons représenté cette évolution de l'anisotropie diélectrique pour les composés 8CB, N705 et 8C00CB sur les figures IV-8, 19 et 28 respectivement pour les phases N et S_{Ad}. L'ordre de grandeur de la fréquence à laquelle le premier changement de signe a lieu est 10 MHz tandis que celui du deuxième changement est 1 GHz.

V-2-2- REGIME DYNAMIQUE EN PHASE ISOTROPE

Nous avons relevé le spectre pour la phase isotrope des trois produits suivants : 8CB, N705 et 8C00CB (Figures IV-7, 18 et 27). Les diagrammes obtenus ont une caractéristique commune à savoir que le spectre est de type Debye dans sa partie basse fréquence tandis qu'une absorption supplémentaire apparaît dans sa partie haute fréquence. Ces résultats sont analogues à ceux déjà obtenus par ailleurs sur la phase isotrope des composés suivants :

4-pentyle-4'-cyanobiphényle et 4-heptyl-4'-cyanobiphényle^[8-9],
1-heptyl-4-cyanophenylcyclohexane,
1-heptyl-4(4'cyanocyclohexyl) cyclohexane,
p-alkyl-p'-cyanobiphenyl (n = 4, 6, 8)^[4].

Pour ces produits, la composante dipolaire longitudinale est nettement plus importante que la composante transversale. Le spectre est alors essentiellement caractéristique du mouvement de rotation de la molécule autour de son axe transversal. Ceci explique la forme de type Debye pour la partie basse fréquence du spectre. Ce mouvement en phase isotrope s'effectue avec des effets stériques différents de ceux existant en phases nématique et smectiques. De plus, la barrière de potentiel liée à l'ordre à grande distance n'existe plus dans cette phase. Ceci explique la fréquence critique apparente élevée des domaines. La partie haute fréquence des diagrammes est liée aux mouvements de rotation autour de l'axe longitudinal de la molécule et aussi probablement à des mouvements intramoléculaires.

V-2-3- ETUDE DU REGIME DYNAMIQUE A TEMPERATURE VARIABLE

Au chapitre II-5, nous avons vu que l'analyse du comportement d'un domaine de relaxation en fonction de la température pouvait être faite en utilisant la loi d'Arrhénius. Si l'on note F_c la fréquence critique du domaine considéré et W l'énergie d'activation apparente, on obtient : $F_c = F_0 \exp(-\frac{W}{kT})$. Mais nous avons

montré aussi que cette loi n'est pas toujours valable. En particulier, elle ne permet pas d'interpréter les résultats expérimentaux lorsque W est élevée ($W \gtrsim 2\text{eV}$) ou que F_0 diffère nettement de 10^{13} Hz. Dans ces conditions, il n'est pas possible d'exploiter ce paramètre en valeur absolue et seules les variations de W aux transitions de phases doivent être prises en compte.

Pour la direction de mesure $\vec{E} \parallel \vec{n}$, les figures IV-9, 20, 29, 33, 37, 45 et 49 donnent les résultats obtenus sur les produits 8CB-N70S-8C00CB-606-7PB5P-DB6 et le mélange. Pour la direction de mesure $\vec{E} \perp \vec{n}$, les figures IV-37 et 41 sont relatives aux produits 7PB5P et PB4A. Toutes ces figures appellent les remarques suivantes :

- Dans chaque phase, les points se situent, aux erreurs expérimentales près, sur une droite dont la pente donne une énergie d'activation apparente.
- Des changements de pente se produisent dans certains cas aux températures de transition de phase.
- Aux transitions de phase, on note dans certains cas une variation brutale de la fréquence critique du domaine de relaxation étudié.

Nous avons rassemblé l'ensemble de ces résultats dans le tableau V-3. Nous remarquons que toutes les énergies, quelle que soit la phase, restent inférieures à 1,52 eV à l'exception de l'énergie mesurée dans la phase nématique du 606 qui présente la valeur très élevée de 4,75 eV.

On note aussi que pour $\vec{E} \parallel \vec{n}$, F_c varie brutalement à la transition S_B-S_A et ceci d'un facteur important puisqu'il est de 6 pour le 7PB5P et de 14 pour le 606.

Nous avons aussi calculé la valeur de F_0 à partir des résultats précédents dans chacune des phases. Il apparaît que dans plusieurs cas F_0 s'écarte nettement de 10^{13} Hz. Ces fortes valeurs sont manifestement absurdes. On obtient en particulier la valeur très importante de $5,1 \cdot 10^{74}$ Hz pour la phase nématique du 606. Cette valeur qui n'a pas de sens physique, ainsi que la forte "énergie d'activation" apparente ne caractérisent pas une phase nématique "normale" du point de vue diélectrique. D'autres auteurs^[14] ont étudié ce produit et ont obtenu des valeurs voisines des nôtres pour "l'énergie d'activation" apparente.

Nous avons contrôlé cet échantillon à la fois en microscopie et en diffraction de rayons X. Toutes les observations et mesures indiquent que la phase nématique est de type classique, que le produit est pur avec une transition de phase S_A-N à $76,1^\circ\text{C}$ nette. Ce composé apparaît anormal en diélectrique parce que la loi d'Arrhénius n'est manifestement pas applicable tout au moins dans sa phase nématique. Il aurait pu être un objet intéressant pour étudier la validité de la loi de Vogel-Fulcher malheureusement le domaine d'existence de la phase nématique est beaucoup trop petit ($3,5^\circ\text{C}$).

Direction de mesure	Produits	Variation brutale de F_c aux transitions	Phases									
			S_E	S_G	S_B	S_{A2}	S_A^*	S_{A1}	S_{Ad}	N	I	
$\vec{E} \parallel \vec{n}$	8CB									0,46	0,67	0,36
	N70S									0,47	0,89	
	8C00CB									0,5 0,69*	0,76	
	606	$S_B - S_A$ (14 kHz - 200 kHz)		1,02	1,07				1,15		"4,75"	0,5
	7PB5P	$S_B - S_A$ (2 kHz - 12 kHz)		1,52	1,52				0,85			
	DB6						0,7				0,43	
	Mélange						0,9	0,72	0,75		0,75	
$\vec{E} \perp \vec{n}$	7PB5P			0,38	0,38				0,38			
	PB4A	$S_E - S_B$ (110 MHz - 450 MHz)	0,62		0,26							

*Valeur obtenue lorsque le produit est en surfusion.

Tableau V-3 : Energies d'activation apparentes (en e.V.) mesurées dans les différentes phases.

Dans l'étude des différentes phases que nous allons présenter dans la suite de notre travail, la phase nématique de ce composé sera mise à part.

L'examen de l'ensemble de ces résultats montre que les énergies mesurées dans des phases identiques de composés différents ont rarement la même valeur. Il montre aussi que dans certains cas la loi d'Arrhénius n'est pas applicable.

Ici encore chaque échantillon présente un caractère particulier et seules les variations d'énergie aux transitions de phase doivent être prises en considération.

V-3- CONCLUSION

L'analyse globale des résultats expérimentaux que nous avons faite dans ce chapitre dans le but de mettre en évidence les caractères généraux des informations apportées par la relaxation diélectrique appelle les commentaires suivants.

Il faut tout d'abord souligner que les mécanismes monomoléculaires décrits par le formalisme de Nordio *et al* sont présents dans tous les cas. Ceci constitue donc un caractère général de la dynamique moléculaire dans ces cristaux liquides.

Il faut remarquer ensuite que dans la direction de mesure $\vec{E} \parallel \vec{n}$ le domaine basse fréquence lié au mouvement de réorientation des molécules autour de leur axe transversal est de type Debye pour tous les échantillons purs. Cette information est fondamentale car elle est relative à un mécanisme simple et précis.

Les autres informations liées à la dynamique moléculaire présentent des caractères de spécificité pour chaque échantillon. En effet, les domaines haute fréquence, liés aux mouvements de libration et de rotation, relevés dans les directions de mesure $\vec{E} \parallel \vec{n}$ ou $\vec{E} \perp \vec{n}$, présentent une distribution des fréquences de relaxation qui confère un caractère particulier à chaque spectre. L'énergie d'activation apparente mesurée dans chaque phase est elle aussi dépendante de l'échantillon considéré.

Il apparaît donc que chaque composé se présente comme un cas particulier. De ce fait, pour interpréter les résultats expérimentaux, avec l'objectif de souligner les informations apportées par la relaxation diélectrique, il est nécessaire d'étudier chaque cas avec des méthodes d'analyse particulières.

Ce travail fait l'objet des chapitres VI et VII dans lesquels nous analysons de façon spécifique les spectres diélectriques d'un certain nombre d'échantillons.

CHAPITRE VI

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES PARTICULIÈRES DES PHASES SMECTIQUES A, B, G ET E.

Nous présentons dans ce chapitre une étude systématique des propriétés particulières présentées par la relaxation diélectrique sur les phases smectiques de type Ad, A₁, A₂, \tilde{A} , B, G et E.

Nous analysons tout d'abord les spectres diélectriques relevés dans les deux directions de mesure sur les phases S_{Ad} et N de composés cyanobiphényles. Nous mettons en évidence des phénomènes d'absorption supplémentaires à ceux prévus par le formalisme de Nordio *et al* et nous proposons une interprétation dans chaque cas. Nous proposons aussi un modèle simple pour interpréter en partie les variations d'énergie d'activation apparente relevées à la transition S_{Ad}-N pour $\vec{E} \parallel \vec{n}$.

Nous analysons ensuite les résultats particuliers obtenus pour cette direction de mesure dans le cas de la phase S_{A₂} du Mélange. Enfin, nous montrons que l'étude de l'évolution de la fréquence critique des domaines de relaxation liés aux mouvements de basculement et de libration-rotation apporte aussi des informations sur la dynamique moléculaire des phases S_{A₁}, S_{A₂} et S_{A₂} ainsi que sur celle des phases plus ordonnées comme les phases S_B, S_G et S_E.

VI-1- ETUDE DE LA PHASE S_{Ad} DE DEUX COMPOSES CYANOBIPHENYLES

VI-1-1- INTRODUCTION

Les résultats obtenus sur les quatre matériaux : 8CB, 80CB, N70S et 8C00CB nous permettent d'étudier la phase S_{Ad} et de comparer les informations fournies par cette phase à celles de la phase nématique.

Le rapport d/λ qui caractérise la phase S_{Ad} de ces produits est de l'ordre de 1,4. Cette valeur, déjà connue pour le 8CB et le 80CB^[1] a été obtenue dans le cas du N70S et du 8C00CB par Mme Levelut à partir de la mesure de l'épaisseur de couches effectuée en diffraction de rayons X et de l'estimation de la longueur moléculaire (Dreiding Stereomodels)^[2].

Les spectres diélectriques de ces produits présentent des domaines de relaxation caractéristiques des mouvements moléculaires étudiés, à l'aide du formalisme de Nordio *et al*, dans le chapitre V. Cependant, en plus de ces propriétés générales, les résultats expérimentaux mettent en évidence des particularités. On note d'une part des zones d'absorption supplémentaire dans les spectres pour les directions de mesure $\vec{E} // \vec{n}$ et $\vec{E} \perp \vec{n}$. Dans le premier cas, il existe dans la partie haute fréquence du diagramme un phénomène d'absorption de faible amplitude. Dans le deuxième cas, les spectres présentent une distribution assez importante de temps de relaxation. On note d'autre part des variations de la fréquence critique apparente du domaine lié au basculement des molécules à la transition S_{Ad} -N. Nous allons analyser successivement et de façon spécifique chacun de ces résultats particuliers.

VI-1-2- ETUDE DE LA RELAXATION SUPPLEMENTAIRE POUR $\vec{E} // \vec{n}$

Il apparaît pour ces produits comme pour la plupart des composés étudiés une zone d'absorption supplémentaire, de très faible amplitude, située dans la partie haute fréquence ($F > 100$ MHz) du diagramme $\epsilon'' = f(F)$. Cette absorption, bien mise en évidence grâce aux échelles logarithmiques (figures IV-2 et 24) n'est pas ou presque pas visible sur la représentation de Cole et Cole. Cet effet a aussi été observé dans la phase nématique du 7CB et du 70CB par d'autres auteurs qui suggèrent que ce phénomène d'absorption pourrait être dû à des mécanismes de réorientations partielles de molécules au sein de groupements moléculaires^[3]. Ils précisent toutefois que cette interprétation n'est pas la seule possible et qu'en fait l'origine de cette absorption haute fréquence n'est pas clairement établie.

Dans le cas où la molécule présente une composante dipolaire transversale μ_t non nulle, cette absorption s'explique par la contribution du terme $\Phi_{01}(t)$ dans les relations A-II-14. Par contre, dans le cas où $\mu_t = 0$ (7CB et 8CB) l'interpré-

tation est plus difficile. Il est possible cependant de proposer deux explications à ce phénomène.

Premièrement, il faut rappeler que le terme $\Phi_{00}(t)$ dans les relations A-II-14 s'écrit sous la forme d'une série d'exponentielles décroissantes :

$$\Phi_{00}(t) = \sum_k A_{00}^k \exp\left(-\frac{t}{\tau_{00}^k}\right)$$

Les paramètres A_{00}^1 et τ_{00}^1 constituent les caractéristiques principales du domaine relevé. Une estimation numérique des paramètres de rang juste supérieur ($k = 3$) qui interviennent dans cette série avec $\langle P_2 \rangle \sim 0,6$ montre que :

$$\frac{A_{00}^3}{A_{00}^1} \sim 1,4 \cdot 10^{-2}$$

$$\frac{\alpha_{00}^3}{\alpha_{00}^1} = \frac{\tau_{00}^1}{\tau_{00}^3} \sim 60$$

Le terme $A_{00}^3 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{00}^3}\right)$ doit donc apporter une absorption supplémentaire dans la partie haute fréquence du domaine principal. Toutefois, les valeurs numériques montrent que l'amplitude et la fréquence critique de ce petit domaine théorique sont trop faibles pour expliquer le phénomène observé expérimentalement. La contribution de ce domaine est négligeable aussi il est nécessaire de proposer une autre interprétation.

La deuxième explication peut être fondée sur l'examen du régime dynamique en phase isotrope. Les figures IV-7-18 et 27 mettent aussi en évidence une zone d'absorption supplémentaire située dans la partie haute fréquence du spectre. Nous avons signalé au chapitre V-2-2 que cette partie était due au mouvement de rotation de la molécule autour de son axe longitudinal et aussi probablement à des mouvements intramoléculaires. Nous pouvons remarquer que ces zones d'absorption supplémentaires pour $\vec{E} // \vec{n}$ et pour la phase isotrope sont situées dans une même bande de fréquences. Par conséquent, si des mouvements intramoléculaires participent à la relaxation en phase isotrope ils doivent aussi participer à la relaxation en phase nématique ou smectique. Cette deuxième explication nous semble donc la plus vraisemblable. Il est difficile de chiffrer l'importance de ce mécanisme, mais nous pouvons noter qu'il doit être responsable, dans tous les spectres diélectriques, d'une zone d'absorption en haute fréquence.

VI-1-3- ETUDE DE LA RELAXATION SUPPLEMENTAIRE POUR $\vec{E} \perp \vec{n}$

Pour cette direction de mesure, les spectres sont caractérisés par une distribution assez importante des temps de relaxation comme le montrent les figures IV-5-6-12-16-17-25 et 26. Parmi les quatre substances étudiées qui pré-

sentent une phase S_{Ad} , nous avons analysé de façon détaillée les diagrammes de Cole et Cole des deux composés : 8CB et 8C00CB. Nous avons en effet disposé de suffisamment de produit pour relever le spectre complet qui s'étend jusqu'à plus de 23 GHz. En fait, nous avons analysé les résultats en deux temps. Tout d'abord, nous avons effectué une étude préliminaire des diagrammes à l'aide de méthodes numériques de décomposition. Celles-ci ont pour objet de déterminer si le spectre expérimental peut être caractérisé par la superposition d'un nombre fini de domaines élémentaires non distribués. Ensuite, nous avons effectué une analyse plus fine à l'aide du formalisme théorique.

A - ETUDE PRELIMINAIRE

L'étude préliminaire de la distribution des temps de relaxation a été effectuée par deux méthodes numériques de décomposition. Le principe de ces méthodes, présenté au chapitre II-3, consiste à écrire la permittivité complexe sous la forme :

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \sum_{i=1}^N \frac{\Delta_i}{1+j\omega\tau_i} \quad (\text{VI-1})$$

Dans cette expression ϵ^* résulte de la superposition de N domaines élémentaires dont les paramètres Δ_i et τ_i caractérisent l'amplitude et le temps caractéristique de chacun d'eux. Le traitement numérique, après un processus d'itérations, fournit les valeurs des Δ_i et τ_i qui donnent la meilleure approche possible du spectre expérimental.

Dans le cas du 8CB, nous avons utilisé la méthode mise au point à Lille. La figure VI-1 montre que trois domaines peuvent être à l'origine de l'absorption observée que ce soit pour la phase S_{Ad} ou pour la phase N. Nous remarquons que l'accord entre les points calculés et les points expérimentaux est bon sur toute l'étendue des diagrammes.

Le spectre du 8C00CB a été analysé par une méthode mise au point au laboratoire de spectrométrie temporelle et fréquentielle de Bordeaux^(*). La figure VI-2 montre que quatre domaines pour la phase N et cinq domaines pour la phase S_{Ad} peuvent être à l'origine de l'absorption observée. Il faut remarquer que l'accord entre les points calculés et les points expérimentaux est moins bon que dans le cas du 8CB surtout pour la partie haute fréquence des spectres. Il faut signaler que pour cette partie, les points expérimentaux relatifs aux fréquences supérieures à 1 GHz sont entachés d'une erreur plus importante (de l'ordre de 10 % sur ϵ'') que celle liée aux points en basse et moyenne fréquence. Nous avons reporté les caractéristiques de ces domaines pour les deux produits dans le tableau VI-1.

(*) Nous remercions Y. Dutuit d'avoir effectué cette étude.

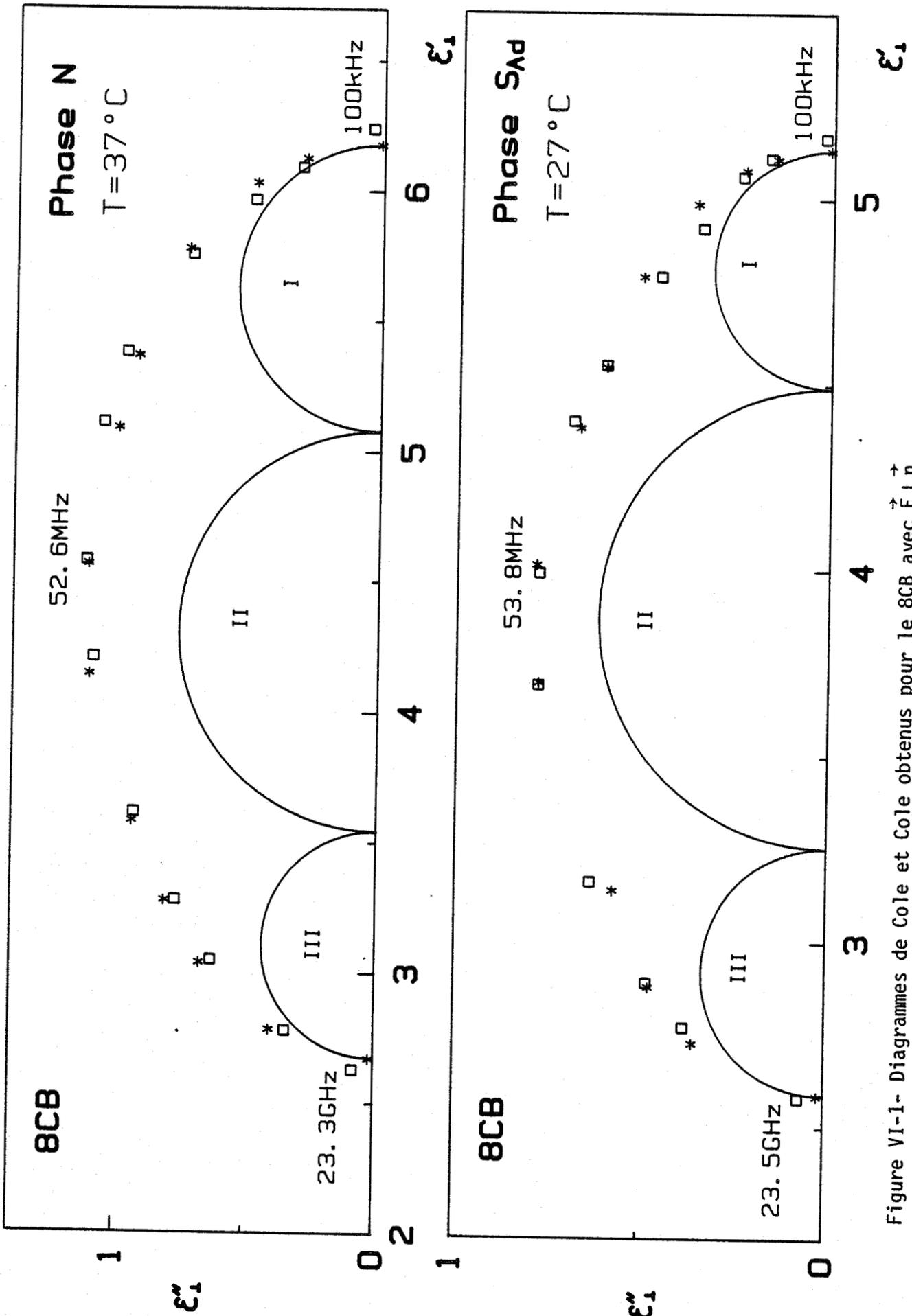


Figure VI-1- Diagrammes de Cole et Cole obtenus pour le 8CB avec \vec{E}_{1n}
□: points expérimentaux *: points calculés

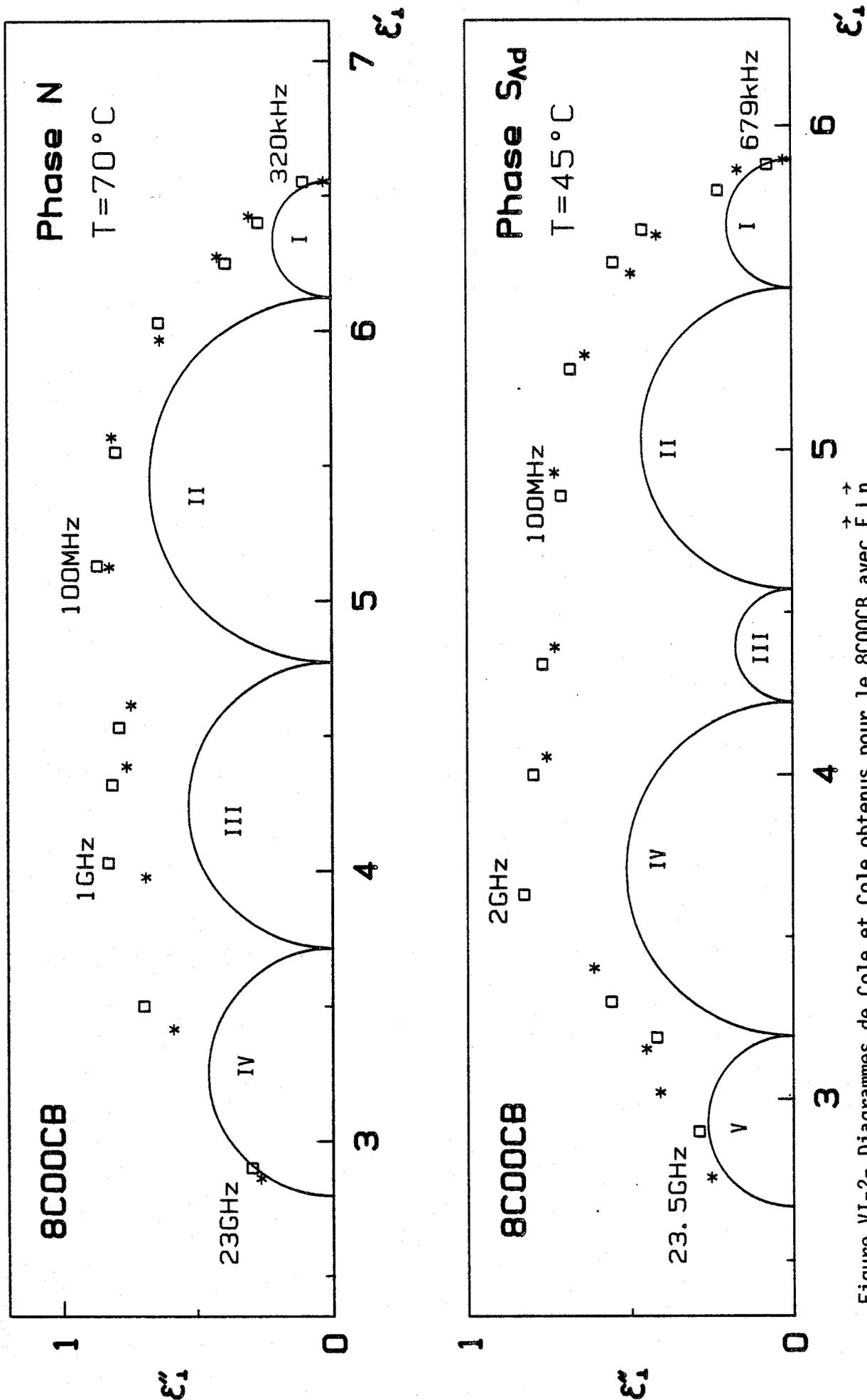


Figure VI-2- Diagrammes de Cole et Cole obtenus pour le 8C00CB avec $\vec{E} \perp n$
 □: points expérimentaux *: points calculés

Produit	8CB				8C00CB			
	N		S _{Ad}		N		S _{Ad}	
Domaine	Δ _i	F _i	Δ _i	F _i	Δ _i	F _i	Δ _i	F _i
I	1,101	12,85	0,641	9,665	0,431	7,584	0,396	17,55
II	1,534	69,67	1,238	66,31	1,351	62,5	0,928	85,37
III	0,87	369,6	0,667	504,8	1,058	601	0,349	309,5
IV	-	-	-	-	0,916	6,499	1,028	1039
V	-	-	-	-	-	-	0,528	10628

Tableau VI-1 : Caractéristiques des domaines élémentaires
(les fréquences F_i sont données en MHz)

Cette étude montre que dans tous les cas le formalisme théorique de Nordio *et al* est insuffisant pour expliquer les résultats expérimentaux. En particulier, rappelons que dans le cas du 8CB, le formalisme ne prévoit qu'un seul domaine de relaxation. Il est donc nécessaire d'effectuer une analyse plus fine de ces spectres.

B - ANALYSE A PARTIR DU FORMALISME THEORIQUE

a) Méthode d'analyse

Nous avons vu au chapitre II-4 qu'il est possible de relier la permittivité complexe à la fonction d'autocorrélation dipolaire par l'équation :

$$(\epsilon_i^* - \epsilon_{i\infty}) (2\epsilon_i^* + \epsilon_{i\infty}) / \epsilon_i^* = [(\epsilon_{iS} - \epsilon_{i\infty})(2\epsilon_{iS} + \epsilon_{i\infty}) / \epsilon_{iS}] \int [-\dot{\Phi}(t)] \quad (VI-2)$$

avec $i = //$ ou \perp suivant la direction de mesure.

L'analyse des spectres diélectriques très distribués au moyen de cette relation est difficile. En fait, dans ce cas la fonction de corrélation est la somme de plusieurs termes et l'examen de cette formule montre que la contribution de ceux-ci sur la permittivité complexe n'est pas une simple superposition linéaire. Wacrenier a montré que l'analyse des résultats expérimentaux est facilitée en introduisant un tenseur intermédiaire ϵ_F^* appelé "permittivité fictive"^[4-6].

De façon à simplifier les notations, nous utilisons les expressions relatives aux diélectriques isotropes, l'extension au cas des diélectriques anisotropes est très simple.

Si dans la relation (VI-2) on utilise l'expression :

$$\epsilon_F^* = \epsilon_F' - j \epsilon_F'' = \epsilon_\infty + (\epsilon^* - \epsilon_\infty)(2\epsilon^* + \epsilon_\infty)/2 \epsilon^* \quad (VI-3)$$

qui donne :

$$\epsilon_F' = \frac{\epsilon_\infty}{2} + \epsilon' \left[1 - \frac{\epsilon_\infty^2}{2(\epsilon'^2 + \epsilon''^2)} \right] \quad \text{et} \quad \epsilon_F'' = \epsilon'' \left[1 + \frac{\epsilon_\infty^2}{2(\epsilon'^2 + \epsilon''^2)} \right] \quad (VI-4)$$

on obtient :

$$\epsilon_F^* = \epsilon_F' - j \epsilon_F'' = \epsilon_\infty + \left[(\epsilon_S - \epsilon_\infty)(2\epsilon_S + \epsilon_\infty)/2\epsilon_S \right] \mathcal{L} \left[-\dot{\Phi}(t) \right] \quad (VI-5)$$

En particulier, lorsque la fonction d'autocorrélation est la somme de fonctions exponentielles décroissantes du type :

$$\Phi(t) = \sum_k A_k \exp\left(-\frac{t}{\tau_k}\right) \quad (VI-6)$$

caractérisées par les paramètres τ_k et A_k avec $\sum_k A_k = 1$, la permittivité fictive peut s'écrire :

$$\epsilon_F^* = \epsilon_F' - j \epsilon_F'' = \epsilon_\infty + \sum_k \frac{\delta_k}{1 + j\omega\tau_k} \quad (VI-7)$$

où δ_k , indépendant de la fréquence, est défini par :

$$\delta_k = \left[(\epsilon_S - \epsilon_\infty)(2\epsilon_S + \epsilon_\infty)/2\epsilon_S \right] \cdot A_k \quad (VI-8)$$

Nous remarquons que les contributions des différents termes de la fonction d'autocorrélation à la permittivité fictive s'ajoutent linéairement. En fait, dans ce cas, cette dernière grandeur résulte de la superposition de plusieurs domaines de type Debye.

Finalement, la méthode d'analyse consiste, à partir des valeurs expérimentales ϵ_S et ϵ_∞ et des fonctions de corrélations théoriques, à calculer un spectre par l'intermédiaire des grandeurs fictives, qui se rapproche le plus possible du spectre expérimental. Il s'agit donc d'une méthode de recombinaison à partir d'un modèle théorique. Dans ce travail, nous présentons les différents spectres simulés et nous les comparons aux spectres expérimentaux. La comparaison entre le point calculé et le point expérimental correspondant peut se faire pour chaque fréquence en considérant soit les permittivités ϵ^* soit les "permittivités fictives" ϵ_F^* .

b) Etude du 8CB^[7]

La molécule du 8CB ne possédant pas de composante dipolaire transversale, les expressions des fonctions de corrélation à utiliser sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \phi_z(t) &= A_{00}^1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{00}^1}\right) \mu_z^2 \\ \phi_x(t) &= \left[A_{10}^1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{10}^1}\right) + A_{10}^3 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{10}^3}\right) \right] \mu_z^2 \end{aligned} \tag{VI-9}$$

avec
$$\tau_{\ell m}^k = -\frac{1}{D_{\perp} \cdot \alpha_{\ell m}^k} \tag{VI-10}$$

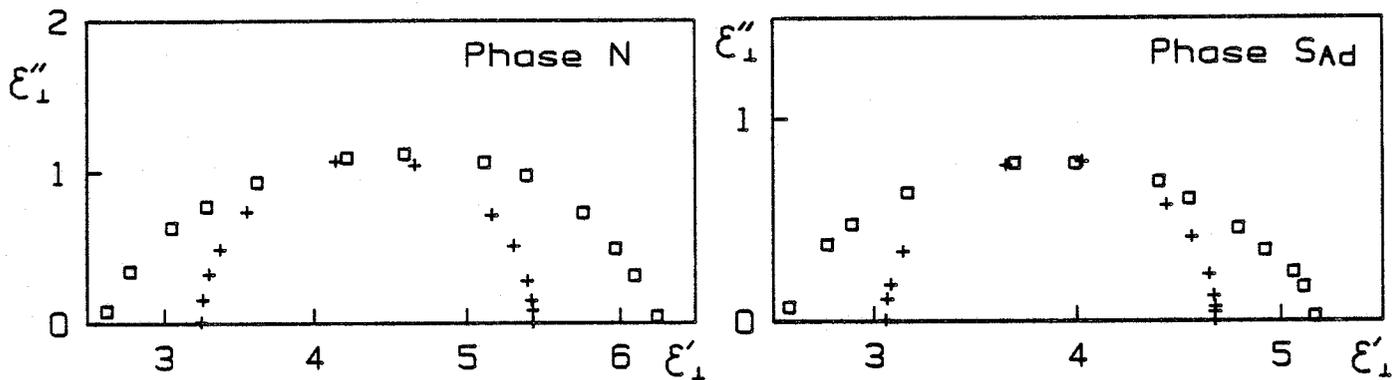
Les temps de relaxation $\tau_{\ell m}^k$ des différents domaines sont donc inversement proportionnels aux paramètres $\alpha_{\ell m}^k$. Par conséquent, les fréquences critiques $F_{\ell m}^k$ de ces domaines sont proportionnelles aux $\alpha_{\ell m}^k$.

Nous tenons compte du terme A_{10}^3 car pour $\langle P_2 \rangle$ de l'ordre de 0,6, il vaut environ le dixième de A_{10}^1 (figures A-II-8 et A-II-9), tous les autres termes des séries A_{00}^k et A_{10}^k sont négligeables.

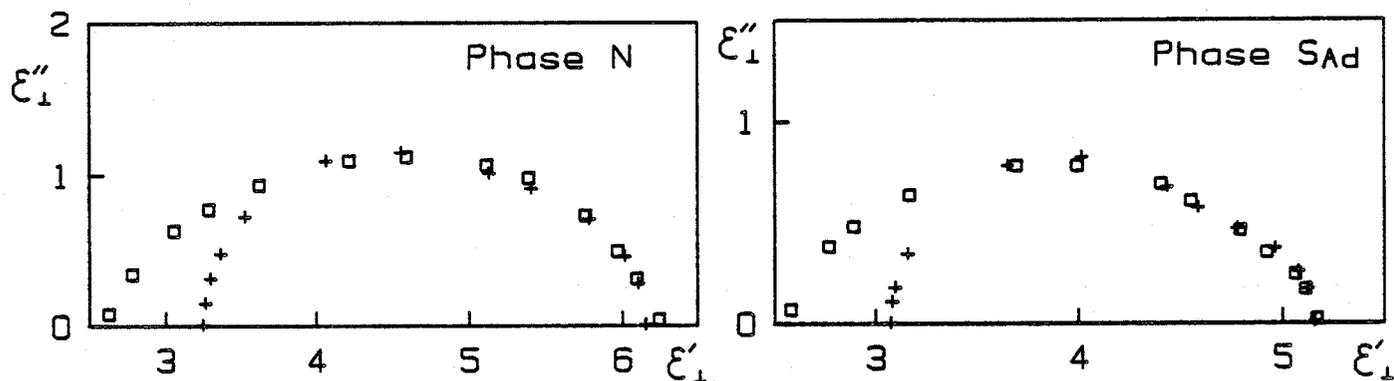
La direction de mesure $\vec{E} // \vec{n}$ donne de façon précise la fréquence critique F_{00}^1 du domaine lié au basculement des molécules. Pour un paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ donné, à partir des courbes théoriques, on déduit la valeur de α_{00}^1 , α_{10}^1 et α_{10}^3 ainsi que celle des amplitudes théoriques $A_{\ell m}^k$ correspondantes. Puisque F_{00}^1 est proportionnelle à α_{00}^1 on obtient directement la valeur de F_{10}^1 et F_{10}^3 . Ces paramètres caractérisent le mécanisme de libration des molécules.

Donc, le seul paramètre ajustable qui intervient dans la recombinaison est $\langle P_2 \rangle$ que l'on peut faire varier de manière à approcher le mieux possible le spectre expérimental. Les essais montrent que cette approche n'est possible que partiellement en introduisant des permittivités statique (ϵ_s) et infini (ϵ_{∞}) très différentes des permittivités expérimentales. La figure VI-3-a montre la meilleure approche obtenue dans les phases N et S_{Ad}. On remarque que l'accord est bon uniquement pour les fréquences intermédiaires du spectre. Ceci indique que l'absorption relevée ne peut pas être interprétée par un seul mécanisme de relaxation. Ce résultat confirme celui obtenu par la méthode de décomposition utilisée précédemment.

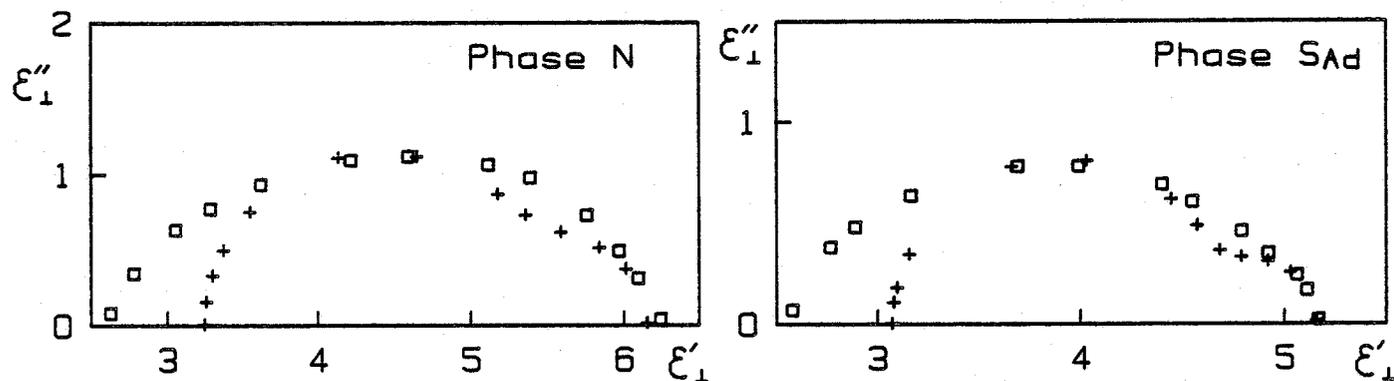
Il est donc nécessaire de faire appel à d'autres hypothèses pour interpréter l'absorption qui apparaît dans les parties basse fréquence et haute fréquence du spectre. Nous allons tout d'abord étudier les mécanismes susceptibles d'expliquer la partie B.F. puis ceux qui pourraient être responsables de la partie H.F.



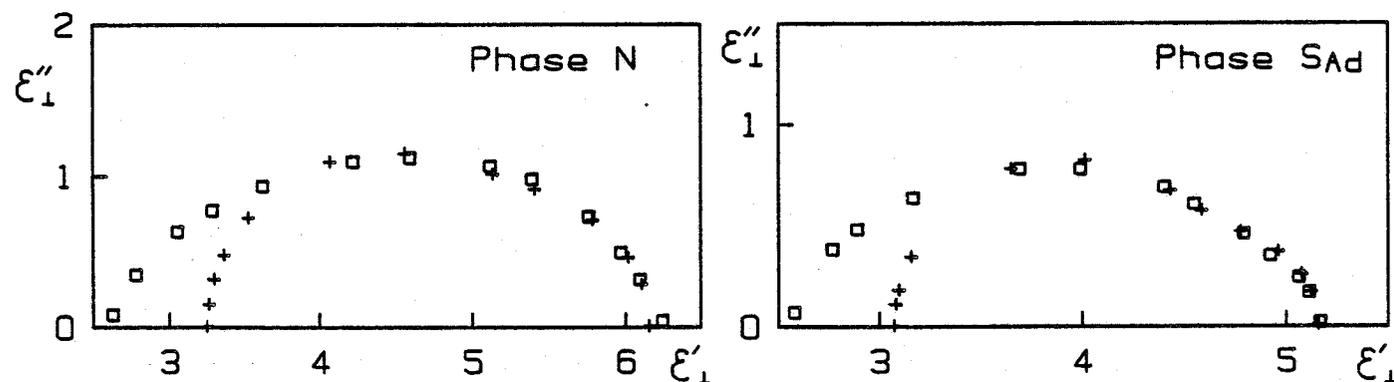
a) aucune hypothèse supplémentaire à celle de la théorie initiale.



b) Existence d'un angle β



c) Existence d'une déformation permanente



d) Existence d'un défaut d'orientation à temps de corrélation faible

Figure VI-3- Simulations obtenues pour le 8CB selon les diverses hypothèses (\square : points expérimentaux ; +: points calculés).

1) Interprétation de l'absorption dans la partie basse fréquence

Plusieurs hypothèses peuvent être proposées pour expliquer l'absorption relevée en basse fréquence. Tout d'abord, signalons que Fuller et Luckhurst ont envisagé un modèle qui fait intervenir un angle entre la direction du moment dipolaire et l'axe longitudinal de la molécule^[8]. D'après ce modèle, l'absorption B.F. est donc liée au mouvement de rotation des molécules autour de leur axe longitudinal. Ce mouvement a, en effet, un temps caractéristique plus important que celui de la libration pour des molécules de forme pas trop allongée (figure A-II-6).

Il est aussi possible de proposer une autre hypothèse en remarquant que cette absorption B.F. est située dans une bande de fréquences proche de celle du domaine observé pour $\vec{E} // \vec{n}$. On peut donc supposer que cette zone d'absorption est liée au mouvement de basculement des molécules au-dessus de la barrière de potentiel nématique ou smectique. Cependant, ce mouvement ne peut être observé dans la direction $\vec{E} \perp \vec{n}$ que si l'axe moléculaire s'écarte du directeur \vec{n} pendant un temps voisin ou supérieur au temps de résidence d'une molécule dans sa position d'équilibre. Un tel mécanisme peut apparaître à la suite d'un défaut d'orientation moléculaire.

Nous allons analyser de façon détaillée ces deux hypothèses et vérifier qu'elles n'entraînent pas de contradictions avec les résultats expérimentaux.

Existence d'un angle β

Le moment dipolaire de la molécule est constitué essentiellement par la liaison CN qui est rigide. Pour expliquer l'existence d'un angle β entre ce moment dipolaire et l'axe moléculaire, il faut faire intervenir un mouvement intramoléculaire de la chaîne alkyle. Toutefois, ce mécanisme, qui reste à préciser, doit avoir un temps de corrélation plus grand que le temps caractéristique de rotation de la molécule autour de son axe longitudinal. Cette hypothèse ne semble pas très réaliste. Nous avons cependant effectué une recombinaison en utilisant les fonctions d'autocorrélation :

$$\Phi_z(t) = A_{00}^1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{00}^1}\right) \mu_z^2$$

(VI-11)

$$\Phi_x(t) = \left[A_{10}^1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{10}^1}\right) + A_{10}^3 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{10}^3}\right) \right] \mu_z^2 + A_{11}^1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{11}^1}\right) (\mu_x^2 + \mu_y^2)$$

Dans ces expressions, les composantes du moment dipolaire sont reliées à l'angle β par la relation :

$$\text{tg}^2 \beta = \frac{\mu_x^2 + \mu_y^2}{\mu_z^2}$$

Il faut remarquer que τ_{11}^{-1} dépend du paramètre R_D qui est le rapport des coefficients de diffusion $D_{||}/D_{\perp}$ (figure A-II-6). Les paramètres indépendants qui interviennent dans ce modèle sont donc $\langle P_2 \rangle$, β et $R_D = D_{||}/D_{\perp}$. Ils sont ajustés de façon à obtenir, comme précédemment, le meilleur accord possible entre le spectre calculé et le spectre expérimental (figure VI-3-b). Nous avons porté dans le tableau VI-2 la valeur des paramètres obtenus.

Phase	$\langle P_2 \rangle$	β	R_D
N(37°C)	0,49	23°	0,4
S _{Ad} (27°C)	0,57	18,2°	0,38

Tableau VI-2 : Paramètres obtenus avec l'influence d'un angle β .

On note un accord correct en basse fréquence. Cependant, pour aboutir à ce résultat, il est nécessaire d'adopter une valeur faible ($\sim 0,4$) pour R_D , ce qui est en contradiction avec la forme allongée des molécules. Des résultats voisins ont été obtenus par Fuller et Luckhurst^[8].

La valeur trop faible pour R_D ainsi que la remarque faite plus haut concernant le temps de corrélation du mouvement intramoléculaire rendent peu probable l'hypothèse d'une relaxation B.F. due à l'angle β si celui-ci existe. Il est donc nécessaire d'examiner la deuxième hypothèse liée à un défaut d'orientation de l'échantillon.

Existence d'un défaut d'orientation

Dans ce cas, nous considérons que le moment dipolaire reste colinéaire à l'axe moléculaire.

Nous avons signalé que le mouvement de basculement des molécules pouvait être responsable d'une absorption B.F. à condition que l'axe moléculaire s'écarte de \hat{n} pendant un temps voisin ou supérieur au temps de résidence τ_R d'une molécule dans sa position d'équilibre. Par conséquent, l'axe de symétrie du pseudo-potentiel auquel une molécule est soumise, doit s'écarter du directeur pendant un temps du même ordre de grandeur ou plus grand que τ_R . Ceci peut être la conséquence de plusieurs mécanismes :

- i) un mauvais alignement de l'échantillon qui crée une déformation permanente de l'orientation moléculaire (effets de parois par exemple),
- ii) des fluctuations hydrodynamiques de l'orientation du directeur,
- iii) des mouvements collectifs entraînant des fluctuations d'orientation de groupes moléculaires de petite taille et de temps de corrélation comparable ou plus grand que τ_R .

Nous allons analyser chacun de ces trois mécanismes susceptibles à priori d'expliquer une absorption haute fréquence.

. Existence d'un mauvais alignement de l'échantillon

Un mauvais alignement moléculaire peut provenir par exemple de l'influence des parois de la cellule. Dans ce cas, le défaut d'orientation doit être considéré comme permanent et peut être analysé en utilisant les relations A-III-3. Dans ces équations, les valeurs moyennes des fonctions trigonométriques sont facilement obtenues :

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \cos^2 \theta$$

$$\langle \cos^2 \phi \cdot \sin^2 \theta \rangle = \langle \sin^2 \phi \cdot \sin^2 \theta \rangle = \frac{\sin^2 \theta}{2}$$

Les fonctions de corrélation s'écrivent donc :

$$\Phi_{z'}(t) = \left\{ \cos^2 \theta \cdot A_{00}^1 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{00}^1}\right) + \sin^2 \theta \left[A_{10}^1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{10}^1}\right) + A_{10}^3 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{10}^3}\right) \right] \right\} \mu_z^2 \quad (\text{VI-12-1})$$

$$\Phi_{x'}(t) = \left\{ \frac{\sin^2 \theta}{2} \cdot A_{00}^1 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{00}^1}\right) + \left(1 - \frac{\sin^2 \theta}{2}\right) \left[A_{10}^1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{10}^1}\right) + A_{10}^3 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{10}^3}\right) \right] \right\} \mu_z^2 \quad (\text{VI-12-2})$$

Dans la relation (VI-12-1) les termes A_{10}^k sont beaucoup plus petits que A_{00}^1 . Ils apportent donc une contribution négligeable à la relaxation pour $\vec{E} \parallel \vec{n}$. Pour cette direction, on peut donc écrire :

$$\Phi_{z'}(t) = \cos^2 \theta \cdot A_{00}^1 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{00}^1}\right) \cdot \mu_z^2$$

Cette relation montre que le domaine correspondant pour $\vec{E} \parallel \vec{n}$ est de type Debye ce qui est en accord avec l'expérience. Dans la relation (VI-12-2) qui décrit les phénomènes observés pour $\vec{E} \parallel \vec{n}$, le premier terme est lié à un mécanisme de relaxation basse fréquence et les deux derniers termes sont relatifs au mouvement de libration. Pour la reconstitution du spectre expérimental, il y a donc deux paramètres indépendants : $\langle P_2 \rangle$ et θ . Sur la figure VI-3-c qui correspond à la meilleure approche possible, on constate que l'accord n'est pas très bon en basse fréquence. Par conséquent, ce mécanisme ne permet pas d'expliquer le spectre expérimental et cette hypothèse doit être abandonnée.

. Existence d'un défaut d'orientation à temps de corrélation court

Les résultats précédents montrent que, pour interpréter l'absorption basse fréquence du spectre expérimental, il faut supposer l'existence d'un mécanisme produisant un défaut d'orientation dont le temps de corrélation est du même ordre de grandeur que le temps de réorientation dipolaire τ_R . Ce mécanisme peut être lié à l'existence de mouvements collectifs conduisant à la formation de petits groupes de molécules ayant un temps de vie fini noté τ . La formation de ces groupes peut être liée à l'existence d'interactions à courte distance provoquant l'association de molécules voisines. De telles associations ont déjà été citées par ailleurs [11][1][12-14].

Dans l'annexe IV, nous montrons que dans ce cas les fonctions de corrélation peuvent s'écrire sous la forme suivante :

$$\Phi_z(t) = A_{00}^1 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{00}^1}\right) \mu_z^2 \quad (\text{VI-13-1})$$

$$\Phi_x(t) = \left\{ \frac{\sin^2 \theta}{2} \cdot A_{00}^1 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + \frac{1+\cos^2 \theta}{2} \left[A_{10}^1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{10}^1}\right) + A_{10}^3 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{10}^3}\right) \right] \right\} \mu_z^2 \quad (\text{VI-13-2})$$

L'angle θ caractérise le défaut d'orientation et le temps τ' est donné par l'expression :

$$\frac{1}{\tau'} = \frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_{00}^1} \quad (\text{VI-14})$$

où τ est le temps de corrélation du défaut local d'orientation.

La relation (VI-13-1) décrit un mécanisme de type Debye, ce qui est en accord avec l'expérience.

Les paramètres indépendants qui interviennent dans la relation (VI-13-2) sont : $\langle P_2 \rangle$, θ et τ . Ici encore, ces paramètres peuvent être ajustés de manière à obtenir le meilleur accord possible avec le spectre expérimental (figure VI-3-d). L'accord final est similaire à celui obtenu avec la première hypothèse (existence d'un angle β). Ceci s'explique aisément puisque dans les deux cas, le nombre de paramètres ajustables est identique.

Nous remarquons que l'accord est très bon pour tous les points situés en basse et moyenne fréquence. La détermination numérique de τ' en utilisant la relation (VI-14) permet d'obtenir le temps de corrélation τ des mouvements collectifs. La valeur de θ peut aussi être déduite de la recombinaison. Nous donnons dans le tableau VI-3 la valeur de ces paramètres.

Phase	τ_R (ns)	τ (ns)	θ
N (37°C)	26,5	24,1	30°
S _{Ad} (27°C)	53	40,8	22°

Tableau VI-3- Paramètres obtenus avec l'influence de mouvements collectifs.

Ces résultats montrent que l'absorption en basse fréquence peut être interprétée de façon satisfaisante en admettant l'existence de mouvements collectifs dont le temps de corrélation est du même ordre de grandeur que τ_R .

L'origine de ces mouvements collectifs peut être liée à l'existence de fluctuations hydrodynamiques.

. Existence de fluctuations hydrodynamiques

Différents auteurs ont étudié ces fluctuations qui affectent l'orientation du directeur \vec{n} dans les cristaux liquides^[9-10]. Ils ont montré que celles-ci sont caractérisées par des modes qui présentent, dans un cristal liquide nématique, un temps de relaxation τ :

$$\delta_n(q,t) = \delta_n(q,0) e^{-\frac{t}{\tau}}$$

$$\tau = \frac{\eta}{K \cdot q^2}$$

où:

q est un vecteur d'onde

η est une viscosité

K est une constante élastique

Compte tenu de la taille de l'échantillon et de celle de la molécule, l'ordre de grandeur du carré de l'amplitude des fluctuations est donné par l'expression^[9]:

$$\langle \delta_n(r)^2 \rangle = \int_{1/L}^{1/m} 8\pi \frac{L^3}{V} \cdot \frac{kT}{K} \cdot dq \sim 8\pi \frac{kT}{mK}$$

où:

L et m sont respectivement les tailles de l'échantillon et de la molécule

V est le volume de l'échantillon

k est la constante de Boltzmann

L'amplitude totale des fluctuations angulaires donnée par cette relation vaut approximativement un radian. Elle est de l'ordre de grandeur de celle donnée par le paramètre d'ordre.

Les modes dont le temps caractéristique τ est supérieur ou égal au temps τ_{00}^1 de basculement de la molécule introduisent des déformations de l'orientation permettant l'observation d'un domaine, lié au basculement, dans la direction $E \perp \vec{n}$. Il est possible de faire une estimation de la contribution de ces modes. En effet, si pour notre échantillon, on considère les modes de fréquences inférieures à 1MHz, on

obtient la valeur limite supérieure de q pour ces modes:

$$q_c \sim \frac{K \cdot \tau_{00}^1}{\eta} \sim \frac{1}{300} \text{ \AA}^{-1}$$

Compte tenu d'une longueur moléculaire d'environ 300⁰Å, on déduit la valeur maximale de q:

$$q_M \sim \frac{1}{m} \sim \frac{1}{30} \text{ \AA}^{-1}$$

Par conséquent la contribution des modes tels que $q < q_c$ est de l'ordre de $\frac{1}{10}$ de la contribution totale des fluctuations.

Dans ces conditions, on peut calculer l'amplitude du domaine de relaxation observé. On trouve un ordre de grandeur compatible avec celui trouvé expérimentalement. Le temps caractéristique de ce domaine n'est pas égal à τ_{00}^1 du fait de la multiplicité des modes et de leur couplage avec le mouvement de basculement. En fait, ce domaine est distribué et son temps caractéristique apparent est inférieur à τ_{00}^1 .

Bien que cette étude de la contribution des modes hydrodynamiques ne porte que sur des ordres de grandeurs, elle montre que ces mécanismes peuvent être responsables de l'absorption basse fréquence observée.

2) Interprétation de l'absorption dans la partie haute fréquence

On observe sur la figure VI-3d qu'un écart important demeure entre les points calculés et les points expérimentaux en haute fréquence. Il existe donc une absorption supplémentaire qui a aussi été mise en évidence par la méthode de décomposition numérique. Comme nous n'avons aucune information précise sur l'origine des mécanismes responsables de cette absorption, nous l'avons caractérisée, dans un premier temps par un seul domaine de type Debye dont l'amplitude est directement fixée par les résultats précédents. La fréquence critique peut être ajustée de façon à obtenir le meilleur accord possible avec le spectre expérimental (figure VI-4). On constate qu'il est possible d'obtenir un très bon accord entre les points calculés et les points expérimentaux. Les écarts restent inférieurs à 10 % pour ϵ'' et 5 % pour ϵ' pour toutes les fréquences. L'ensemble des paramètres ainsi obtenus par cette recombinaison est rassemblé dans le tableau VI-3.

Phase	<P2>	Absorption B.F.		Absorption M.F.	Absorption H.F.
		FcI (MHz)	θ	FcII (MHz)	FcIII (MHz)
N (37°C)	0,49	12,6	30°	73	400
S _{Ad} (27°C)	0,57	6,9	22°	66,3	650

Tableau VI-3- Ensemble des paramètres donné par la recombinaison pour le 8CB.

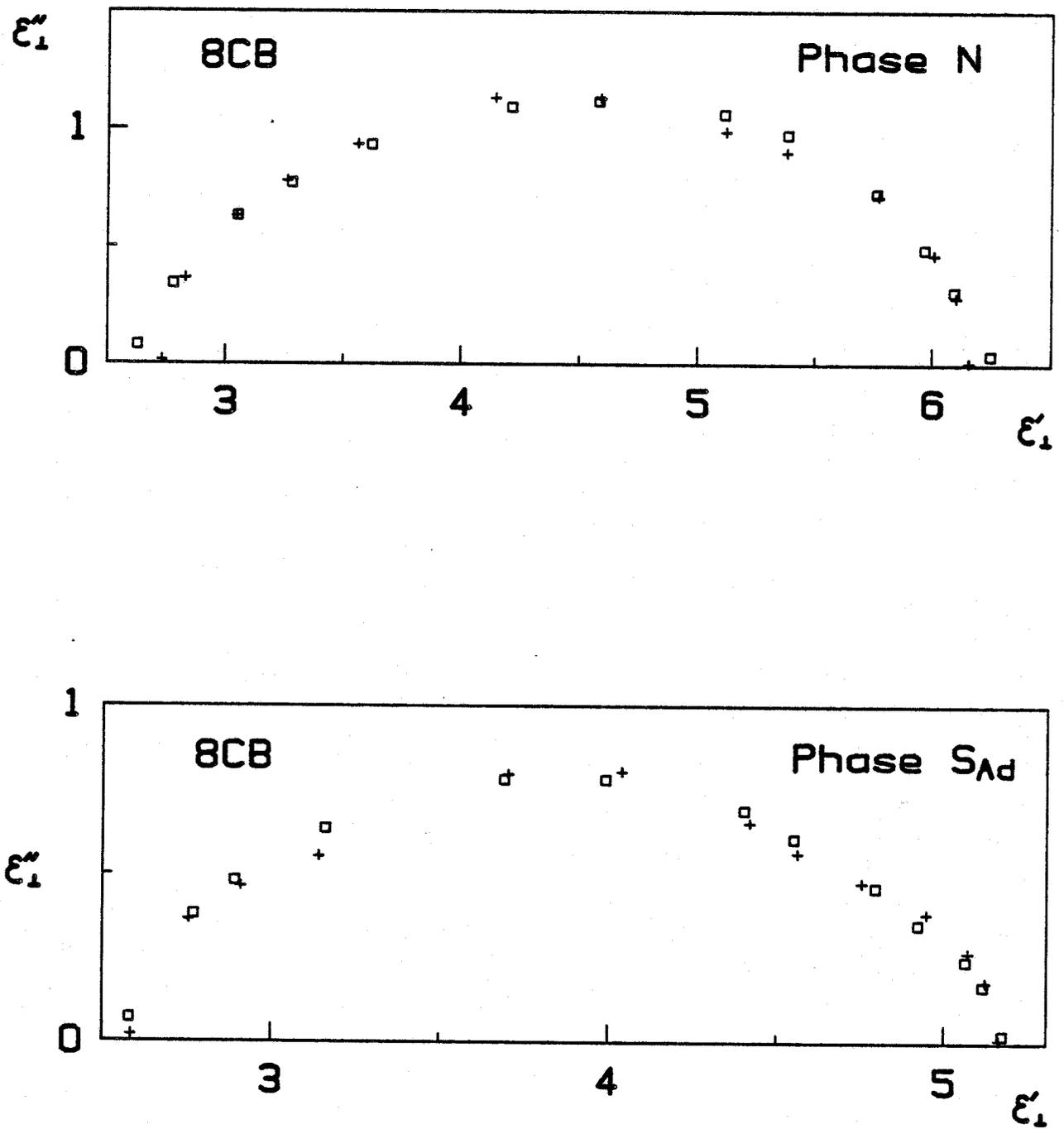


Figure VI-4- Comparaison du spectre calculé avec le spectre expérimental du 8CB

\square : points expérimentaux ;
 $+$: points calculés.

La figure VI-5 montre, dans le plan des permittivités fictives, l'importance des différents domaines élémentaires. On remarque que le domaine qui caractérise l'absorption haute fréquence a une amplitude importante.

Il est possible de proposer diverses interprétations de cette absorption en faisant intervenir des mécanismes moléculaires rapides. On peut tout d'abord noter que le domaine H.F. est situé dans une bande de fréquences proche de celle correspondant à l'absorption supplémentaire H.F. qui apparaît dans le spectre du régime isotrope (figure IV-7). Nous avons vu dans le chapitre V-2-2 que cette absorption pouvait être expliquée en partie par l'existence de mouvements intramoléculaires. Ceux-ci participent à la relaxation dans toutes les phases et dans les deux directions de mesure. Ainsi, nous avons signalé leur contribution pour $\vec{E} \parallel \vec{n}$ au début de ce chapitre et ils doivent aussi intervenir pour $\vec{E} \perp \vec{n}$. Parmi les mouvements intramoléculaires susceptibles de participer à la relaxation on peut distinguer les mouvements de la liaison CN et ceux de la chaîne alkyle. Etant donné la forte valeur du moment dipolaire de la liaison CN, tout mécanisme intramoléculaire impliquant cette liaison doit être pris en considération. Decoster a montré l'existence d'un mode de vibration de cette liaison dans la gamme 600-6000 Ghz en étudiant une série de composés cyanobiphényles en Infra Rouge Lointain^[15]. Ce mécanisme est donc situé dans une bande de fréquences très élevée par rapport à celle du spectre étudié.

Il faut ensuite remarquer que la chaîne alkyle qui porte un moment dipolaire de faible amplitude peut tourner autour de l'axe longitudinal de la molécule. Ce mouvement, rapide dans l'échelle des temps considérée, provoque la réorientation de la composante transversale du moment dipolaire de cette chaîne et entraîne une absorption en haute fréquence. Cependant, une estimation numérique montre que l'amplitude du domaine d'absorption lié à un tel mécanisme est beaucoup plus petite que celle du domaine H.F. obtenu avec la simulation. De ce fait, ce mécanisme, à lui seul ne peut expliquer ce domaine bien qu'il participe probablement à l'absorption H.F.

Enfin, il est possible de faire intervenir l'existence d'un angle entre le moment dipolaire et l'axe moléculaire. Nous avons vu que cette hypothèse, proposée par Luckhurst, ne permettait pas d'expliquer le domaine B.F. du spectre. Par contre, elle pourrait expliquer le domaine H.F. étant donné la forte valeur du moment dipolaire porté par la liaison CN. En effet, on peut envisager une déformation rapide de la molécule qui entraîne des fluctuations du moment dipolaire autour de l'axe moléculaire moyen. Ce mécanisme provoque l'apparition d'un moment dipolaire transversal dont l'amplitude et le rythme des fluctuations caractérisent le domaine H.F. L'hypothèse de l'existence d'un angle β qui avait été rejetée lors de l'étude de la partie B.F. du spectre peut être prise en considération pour la partie H.F.

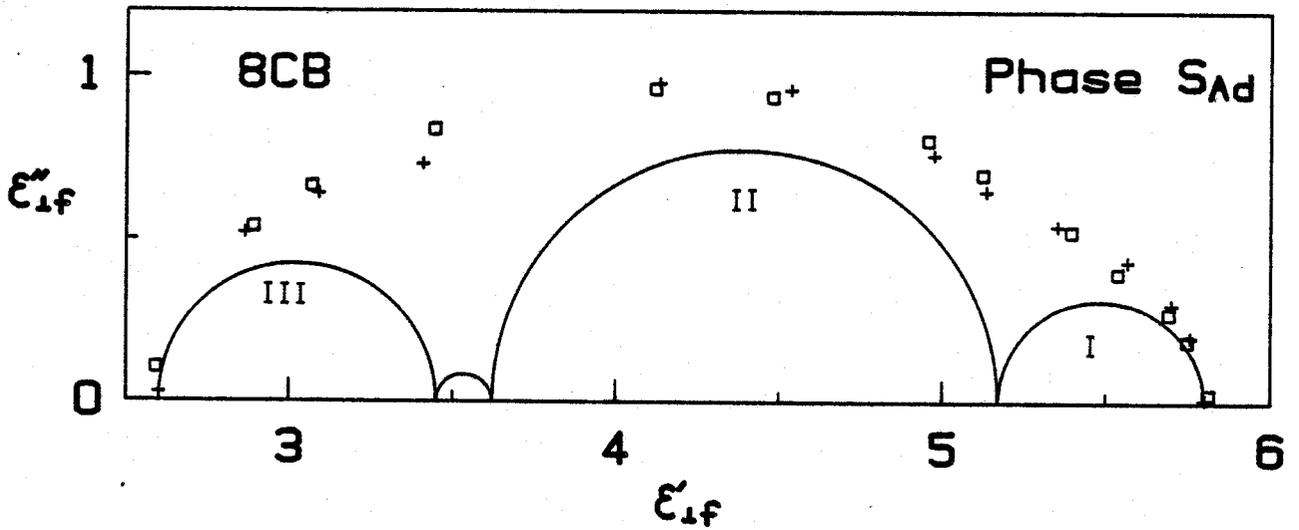
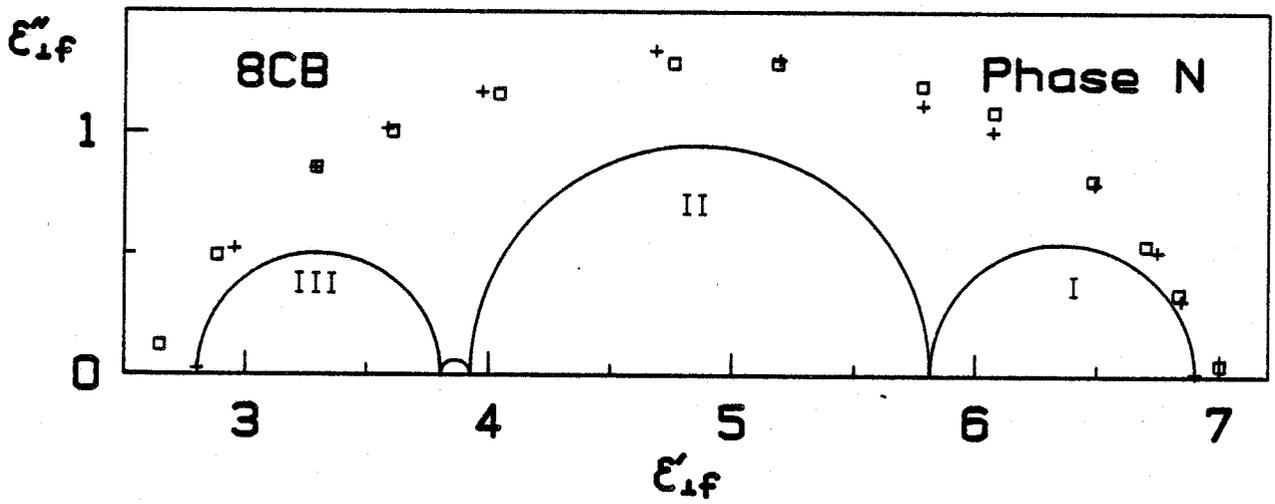


Figure VI-5- Domaines élémentaires intervenant dans la recombinaison du spectre du 8CB

□: points expérimentaux ; +: points calculés.

En résumé, le spectre diélectrique relevé pour $\vec{E} \perp \vec{n}$ peut être expliqué par la superposition de trois domaines élémentaires. Le domaine M.F. lié au mouvement de libration des molécules est expliqué par le formalisme théorique de Nordio *et al.* C'est une caractéristique générale de la relaxation dans les cristaux liquides. Par contre, les domaines B.F. et H.F. sont des caractéristiques particulières. Nous avons montré que le domaine B.F. pouvait être lié à l'existence de fluctuations hydrodynamiques tandis que le domaine H.F. résulte probablement de l'influence de divers mécanismes. Nous avons suggéré que des mouvements intramoléculaires de la chaîne alkyle et qu'une fluctuation de déformation de la molécule pouvaient être impliqués dans cette relaxation en haute fréquence.

Cette analyse des spectres du 8CB nous a permis d'obtenir divers paramètres caractérisant ce composé. Le tableau VI-3 montre en particulier que le paramètre d'ordre obtenu est très voisin de celui donné par la courbe théorique de Maier et Saupe [16] ou par des résultats fournis par d'autres auteurs [17].

Signalons enfin qu'une analyse analogue effectuée sur le pentyle et sur l'heptyle cyanobiphényle qui présentent uniquement une phase nématique a donné des résultats analogues [7]. Ces études mettent donc en évidence un comportement identique de la relaxation pour les phases N et S_{Ad} des composés de la famille des alkyle cyanobiphényles.

c) Etude du 8C00CB [18]

Contrairement à la molécule du 8CB, celle du 8C00CB présente une composante dipolaire transversale qui est due au moment dipolaire porté par la liaison ester. Le moment dipolaire total résultant vaut environ 3,8 D et fait un angle de l'ordre de 25° avec l'axe de la liaison CN.

Du fait de la présence de cette composante μ_t , on peut s'attendre à des effets supplémentaires encore plus variés et plus compliqués que dans le cas précédent.

La méthode utilisée pour l'analyse du spectre est identique à celle adoptée pour le 8CB aussi nous n'en détaillons pas les différentes étapes. Il faut simplement signaler que l'existence de μ_t entraîne dans les relations (VI-9) un terme supplémentaire lié à la rotation des molécules. Pour la direction $\vec{E} \perp \vec{n}$, la fonction d'auto-corrélation s'écrit :

$$\Phi_x(t) = \left[A_{10}^1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{10}}\right) + A_{10}^3 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{10}^3}\right) \right] \mu_z^2 + A_{11}^1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{11}}\right) \cdot (\mu_x^2 + \mu_y^2)$$

(VI-15)

La figure VI-6 montre la meilleure approche du spectre expérimental que nous avons obtenu et la figure VI-7 indique, dans le plan des permittivités fictives, les différents domaines qui interviennent. L'absorption supplémentaire basse fréquence a une amplitude assez faible. Elle peut être interprétée par un défaut d'alignement de l'échantillon.

Les parties basse et moyenne fréquence ont été calculées à l'aide de notre méthode en ajustant les trois paramètres : $\langle P_2 \rangle$, R_D et θ .

La partie haute fréquence du spectre présente une absorption plus étendue que dans le cas du 8CB et il a été nécessaire d'introduire deux domaines élémentaires pour la simuler. Il subsiste encore des écarts importants entre les points calculés et les points expérimentaux aussi les résultats présentés pour cette partie sont uniquement qualitatifs. Ils montrent cependant qu'il existe une forte absorption, comportant au moins deux domaines élémentaires dans cette partie H.F., ce qui confirme l'analyse initiale effectuée à l'aide de la méthode numérique de décomposition.

Le tableau VI-4 regroupe l'ensemble des paramètres obtenus.

		Domaine B.F.		Domaines M.F.		Domaines H.F.	
Phase	$\langle P_2 \rangle$	R_D	θ	F_{CI} (MHz)	F_{CII} (MHz)	F_{CIII} (MHz)	F_{CIV} (GHz)
N (70°C)	0,5	3	20°	22,3	78,9	900	12
S_{Ad} (45°C)	0,65	3	10°	14,5	81,9	900	15

Tableau VI-4- Ensemble des paramètres donné par la recombinaison pour le 8C00CB

L'examen de ce tableau montre que notre méthode permet d'obtenir une valeur de paramètre d'ordre en accord avec des études générales^[16-17]. De plus, dans ce cas elle donne une valeur du rapport des coefficients de diffusion compatible avec la forme allongée des molécules^[19].

En conclusion, l'analyse de ces spectres met en évidence deux domaines de fréquences critiques F_{CI} et F_{CII} liées respectivement aux fréquences caractéristiques de rotation et de libration des molécules. C'est là encore une caractéristique générale de la relaxation dans les cristaux liquides. De plus, l'analyse montre l'existence de domaines B.F. et H.F. qui sont des caractéristiques particulières. Le domaine B.F. de faible amplitude peut être lié à un défaut d'alignement de l'échantillon. Les domaines H.F. indiquent que plusieurs mécanismes sont responsables de l'absorption.

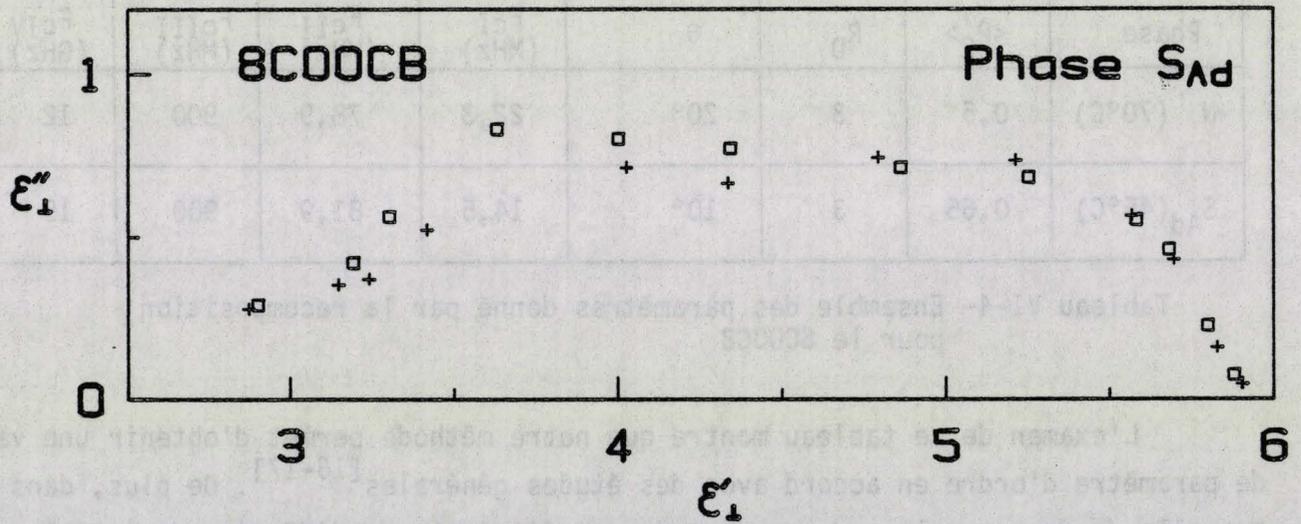
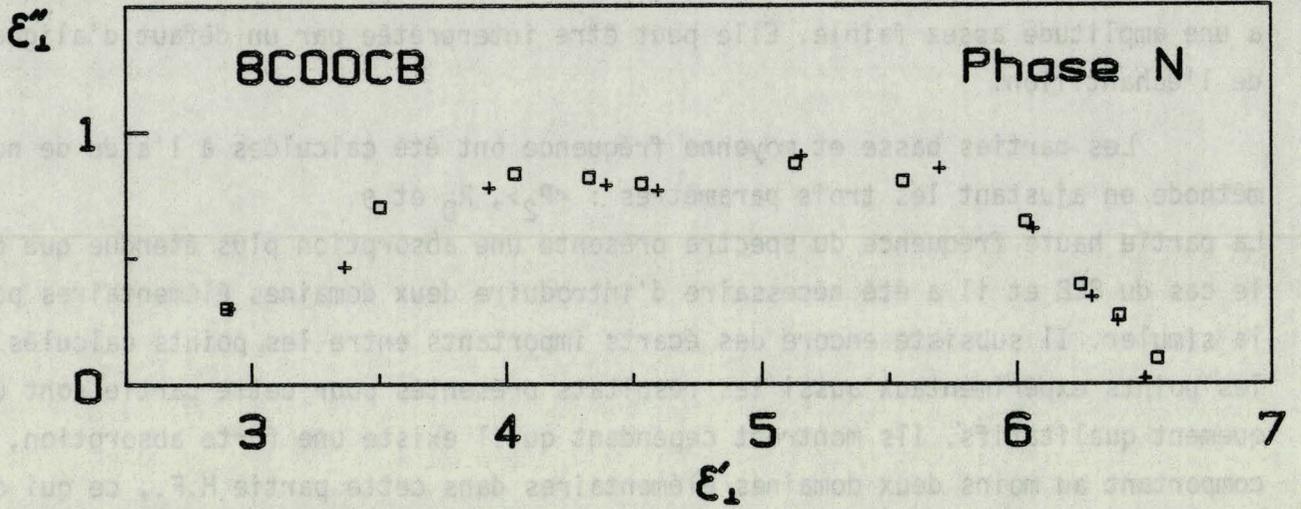


Figure VI-6- Comparaison entre le spectre calculé et le spectre expérimental pour le 8COOCB

□ : points expérimentaux ; + : points calculés.

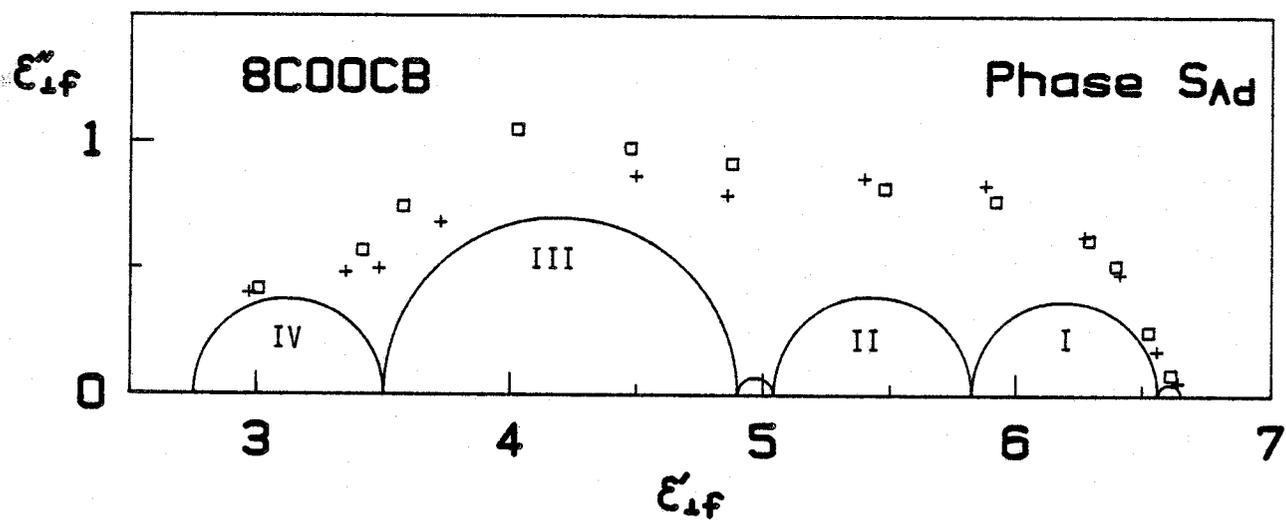
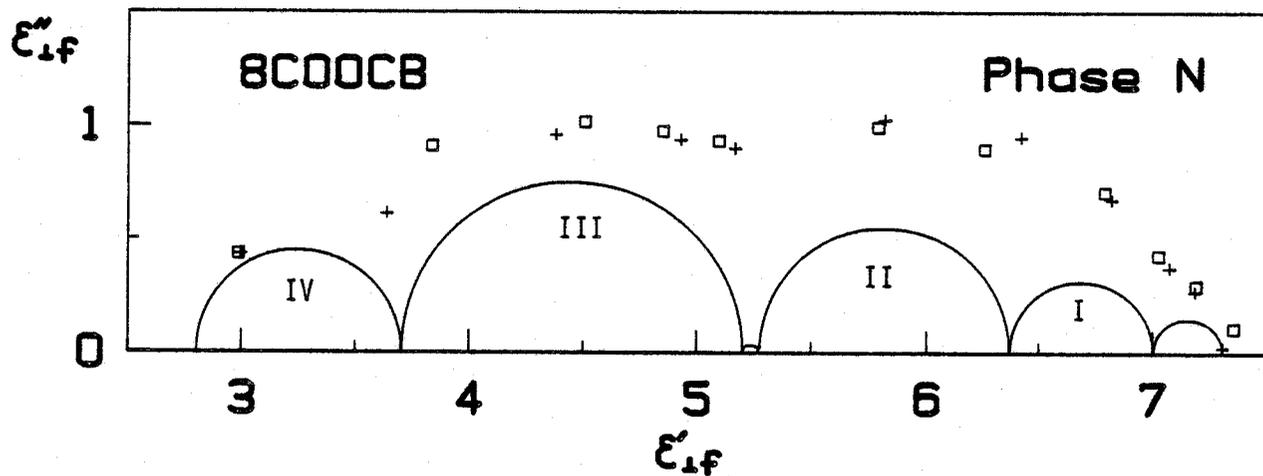


Figure VI-7- Domaines élémentaires intervenant dans la recombinaison du spectre pour le 8C00CB

□: points expérimentaux ; +: points calculés.

Comme pour le 8CB, il est probable que des mouvements intramoléculaires contribuent à cette relaxation H.F. Ceci est confirmé par la présence d'une absorption supplémentaire en haute fréquence pour le spectre relevé en phase isotrope (figure IV-27). En particulier, dans cette bande de fréquences, une partie de la relaxation H.F. est probablement due à des mécanismes de rotation et de libration des moments dipolaires attachés aux différentes parties de la molécule^[20] et notamment à la chaîne nonanoate.

VI-1-4- ETUDE DES VARIATIONS D'ENERGIE D'ACTIVATION APPARENTE POUR $\vec{E} // \vec{n}$

La valeur de l'énergie d'activation apparente mesurée dans la phase nématique des composés 8CB, N70S et 8C00CB (Tableau V-3) est du même ordre de grandeur que celle trouvée par d'autres auteurs sur divers produits^[20-23]. Nous remarquons sur les figures IV-9-20 et 29 qu'il y a continuité dans l'évolution de la fréquence critique du domaine lié au basculement des molécules à la transition $S_{Ad}-N$. Cependant l'examen de ces figures et du tableau montre une variation de l'énergie d'activation apparente W à la transition $S_{Ad}-N$ ainsi qu'un changement de W dans la phase S_{Ad} en basse température pour le 8C00CB.

a) Variation de l'énergie d'activation apparente à la transition $S_{Ad}-N$

Nous remarquons pour les trois produits étudiés que la variation de W s'effectue dans le même sens :

$$W_{S_{Ad}} < W_N$$

Cette caractéristique peut être interprétée, tout au moins partiellement, en analysant l'influence de l'ordre particulier qui existe dans la phase S_{Ad} sur la relaxation diélectrique.

L'existence d'un ordre antiferroélectrique dans les structures bicouches ou partiellement bicouches^[24-25] montre que les forces d'interactions appliquées sur les dipôles de chaque molécule tendent à les orienter selon une direction préférentielle. Nous supposons, en première approximation, que ces forces dérivent d'un potentiel et de ce fait, pour chaque molécule, celui-ci est différent dans chacune des deux directions préférentielles. La forme du potentiel orientateur pour une structure smectique partiellement bicouche est donc dissymétrique contrairement au cas de la phase nématique.

Nous avons représenté l'allure de ce potentiel sur la figure VI-8.

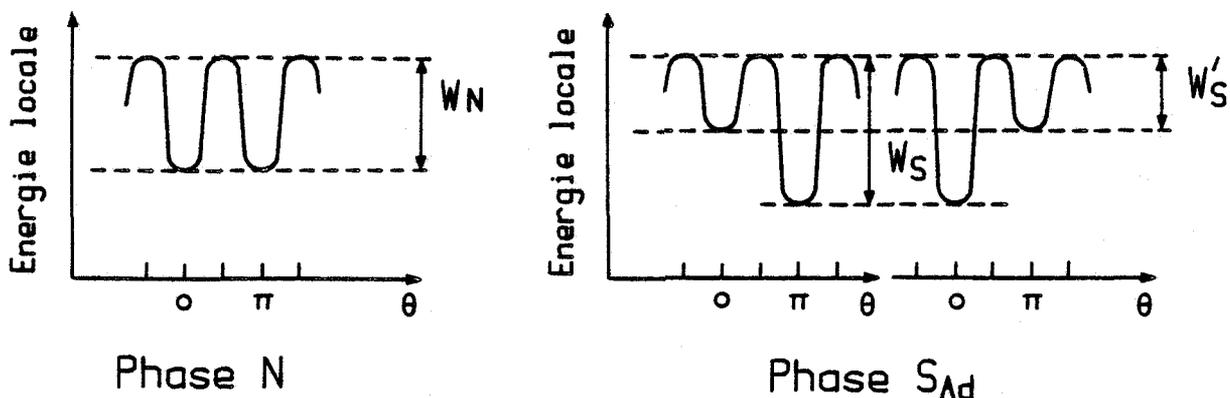


Figure VI-8- Formes de potentiel dans les phases N et S_{Ad}

La théorie de la relaxation diélectrique montre que, dans le cas de formes de potentiel nettement dissymétriques, l'énergie d'activation du mécanisme de relaxation provenant du mouvement de la molécule par-dessus les barrières de potentiel est liée à la barrière de plus faible hauteur (W'_S dans le cas de la figure VI-8)^[26]. Cette analyse, que nous avons rappelée brièvement dans l'annexe V, peut alors expliquer la variation d'énergie d'activation apparente à la transition S_{Ad} -N. Cette variation semble ainsi provenir de la déformation du potentiel "vu" par une molécule. Ce mécanisme permet de rendre compte de la diminution de l'énergie d'activation observée sur certaines phases S_{Ad} et notamment sur les résultats relatifs au 80CB obtenus par d'autres auteurs^[27-28].

Toutefois, cette interprétation n'est que partielle car il faut signaler que pour le p-nitrile benzylidène p-octyloxyaniline, Galerne^[22] n'a pas observé de variation de W ($W = 0,75$ eV) à la transition N- S_{Ad} bien que la phase smectique de ce produit présente un rapport $d/\ell = 1,4$ ^[1] identique à celui de nos produits. Pour cet échantillon particulier, il faut supposer que des interactions supplémentaires interviennent. Celles-ci peuvent avoir pour effet, comme nous allons le voir dans le cas de la structure bicouche, d'augmenter la barrière de potentiel W'_S .

b) Variation de l'énergie d'activation apparente dans la phase S_{Ad} du 800CB

La figure IV-29 montre une variation de l'énergie d'activation lorsque la température est inférieure à 25°C puisqu'elle passe de 0,5 eV à 0,69 eV. Il y a donc augmentation de l'énergie pour les températures correspondant à la phase S_{Ad} en état de surfusion. Une étude aux rayons X a montré que dans cette gamme de températures il y a formation de groupes cybotactiques monomoléculaires de structure S_C dans la phase S_{Ad} ^[2]. L'étendue des groupes est de l'ordre de 500 molécules et l'angle d'inclinaison des molécules est d'environ 35°.

L'augmentation d'énergie d'activation pour cette phase particulière peut s'expliquer à l'aide de l'analyse proposée ci-dessus. En effet, pour ces groupes cybotactiques monomoléculaires, le potentiel "vu" par chaque molécule est de nouveau symétrique. Il semble donc raisonnable de trouver une valeur d'énergie comprise entre celle de la phase N et celle de la phase S_{Ad} .

VI-2- ETUDE DES PHASES S_{A1} , S_{A2} ET DE L'ANTIPHASE S_A^v

VI-2-1- INTRODUCTION

L'étude du DB6 et du Mélange (40 % de DB6 dans du C5 Stilbène) permet d'obtenir des informations sur les phases S_{A1} et S_{A2} ainsi que sur l'antiphase S_A^v . Ce polymorphisme a été précisé grâce à des études en diffraction de rayons X sur le DB6 [29] et sur un mélange voisin du nôtre : DB5 (54 %) et C5 Stilbène [30].

Les résultats expérimentaux appellent les remarques suivantes. D'une part, dans tous les cas les domaines liés aux caractéristiques générales des cristaux liquides (bas-culement, rotation et libration) sont présents dans les spectres diélectriques.

D'autre part, des caractéristiques particulières sont mises en évidence dans la direction de mesure $\vec{E} // \vec{n}$. Elles sont de deux types :

- i) existence d'une absorption basse fréquence supplémentaire pour le Mélange,
 - ii) variation de l'énergie d'activation apparente à certaines transitions de phase.
- Nous examinons dans ce qui suit successivement ces deux points particuliers.

VI-2-2- ETUDE DE L'ABSORPTION BASSE FREQUENCE SUPPLEMENTAIRE POUR LE MELANGE DANS LA DIRECTION $\vec{E} // \vec{n}$

La figure IV-47 montre que pour les phases N et S_{A1} , le diagramme d'absorption est pratiquement de type Debye mais que pour l'antiphase et la phase S_{A2} sa forme s'écarte de celle d'un demi-cercle. Il apparaît donc une distribution des temps de relaxation dans ces deux phases.

L'écart du diagramme relevé par rapport à un domaine de type Debye peut être chiffré en supposant, dans un premier temps, que la forme de l'absorption correspond à une distribution de Cole et Cole des temps de relaxation (voir chapitre II-3).

Dans ce cas, la permittivité complexe est donnée par l'expression :

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (j\omega \tau_0)^{1-\alpha}} \quad (\text{VI-16})$$

Dans cette relation, ϵ_s et ϵ_∞ sont les permittivités aux fréquences nulle et infinie tandis que le paramètre α caractérise l'importance de la distribution. Pour un domaine de type Debye, α est nul.

La figure VI-9 montre que pour une valeur de α comprise entre 0 et 1, le diagramme se présente sous la forme d'un arc de cercle dont le centre est situé en dessous de l'axe des abscisses en un point qui dépend de α .

Nous avons appliqué la relation (VI-16) aux quatre spectres de la figure IV-47 et nous avons porté dans le tableau VI-5 la valeur de α obtenue dans chaque cas.

Phase	N(158°C)	S _{A1} (150°C)	S _A (120°C)	S _{A2} (97°C)
α	0,021	0,041	0,09	0,14

Tableau VI-5- Valeur du paramètre de distribution α

L'examen de ce tableau montre que la distribution est d'autant plus grande que la température est basse. De plus, on peut remarquer sur la figure IV-47 que pour l'antiphase et surtout pour la phase S_{A2} le domaine relevé s'écarte de la distribution de Cole et Cole. On peut donc supposer que cette distribution résulte de la superposition d'un nombre fini de domaines élémentaires.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons dans un deuxième temps, appliqué au spectre relevé à 97°C la méthode numérique de décomposition que nous avons déjà utilisée au paragraphe VI-1-3 dans le cas du 8CB. Les résultats, donnés sur la figure VI-10, indiquent que l'absorption peut provenir de la superposition de deux domaines de type Debye. On remarque que l'accord avec le spectre expérimental est très bon sur toute l'étendue du diagramme. Les caractéristiques des deux domaines sont reportés dans le tableau VI-6.

Domaine	F _C (kHz)	Amplitude
I	24,2	1,414
II	4,56	0,686

Tableau VI-6- Caractéristiques des domaines élémentaires pour T = 97°C

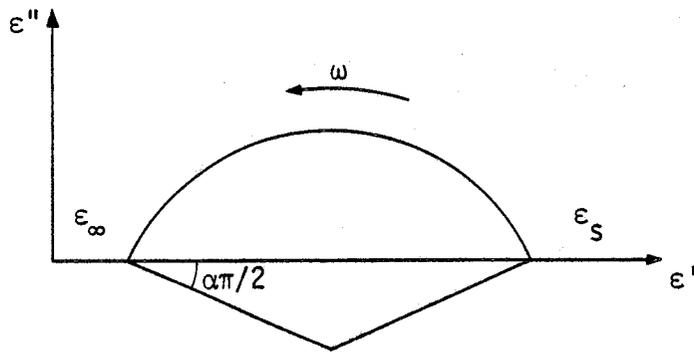


Figure VI-9- Diagramme représentant la distribution de Cole et Cole

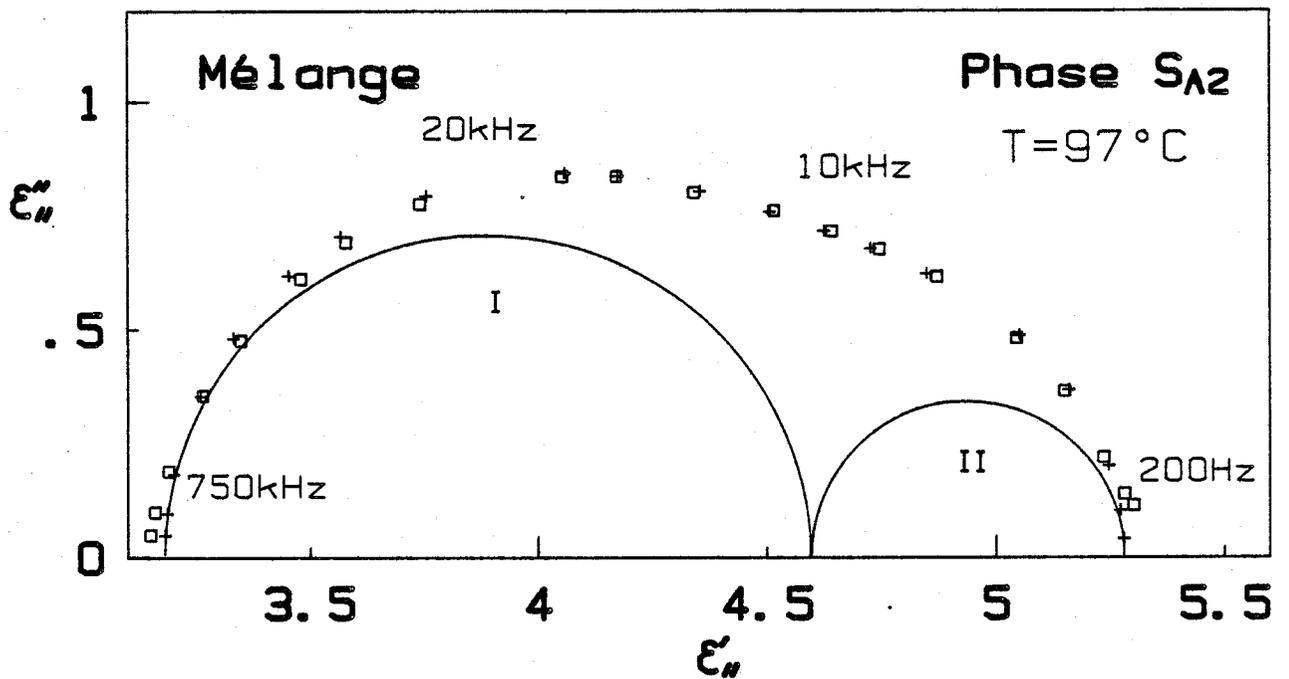


Figure VI-10- Absorption relevée pour le mélange et décomposition correspondante.

□: points expérimentaux ; +: points calculés.

Cette analyse montre qu'à la température considérée, il existe un domaine principal (domaine I) auquel vient s'ajouter un domaine supplémentaire (domaine II). Le domaine I peut être attribué au mouvement de basculement des molécules puisque la fréquence critique obtenue (entre 100 et 700 kHz) est caractéristique de ce mouvement. La contribution du domaine II sur l'absorption totale, très faible dans les phases N et S_{A1} , devient plus importante dans l'antiphase et croît lorsque la température diminue. Ce domaine traduit donc une absorption supplémentaire dans la partie basse fréquence du spectre diélectrique.

Il est possible de proposer deux hypothèses pour expliquer l'existence de cette absorption supplémentaire ^[31].

La première hypothèse est fondée sur les résultats d'une théorie de Benguigui qui décrit les propriétés diélectriques des phases S_{A1} , S_{A2} et de l'antiphase en utilisant le formalisme de Landau pour l'étude des transitions de phase ^[32]. Dans ce travail, l'auteur prévoit l'existence d'un mode de relaxation simple dans la phase S_{A1} et de deux modes dans les phases S_{A1}^{χ} et S_{A2} . Selon cette théorie, le domaine supplémentaire que nous avons observé serait relié à des phénomènes collectifs apparaissant dans ces phases. Cependant, il faut noter que nous n'avons pas observé ce second mode sur le spectre relevé dans la phase S_{A2} du DB6. Il faudrait donc admettre que, si celui-ci existe dans le produit pur, son amplitude est trop faible pour être détectée expérimentalement.

La seconde hypothèse est fondée sur le fait que nous observons le domaine supplémentaire uniquement dans le cas du mélange. Celui-ci est constitué de deux types de molécules. La molécule de DB6 possède deux composantes dipolaires transversales dues aux groupements COO tandis que la molécule de C5 Stilbène n'en possède qu'une. De ce fait, dans les phases S_{A2} et S_{A1}^{χ} les interactions de ces deux molécules avec leur environnement sont différentes bien que cet environnement soit en moyenne identique. Par conséquent, le mouvement de basculement de l'une d'elles peut être plus facile que pour l'autre. Ainsi, la fréquence critique F_{CII} , qui est probablement très voisine de F_{CI} dans les phases N et S_{A1} , diminue en s'écartant d'autant plus de F_{CI} que la température décroît en raison de ces interactions supplémentaires.

VI-2-3- ETUDE DES VARIATIONS D'ENERGIE D'ACTIVATION APPARENTE AUX TRANSITIONS DE PHASES POUR $\vec{E} \parallel \vec{n}$

Les figures IV-45 et 49 ainsi que le tableau V-3 montrent qu'aux transitions de phases S_{A2} -N et S_{A2} - S_{A1}^{χ} l'énergie d'activation apparente varie de façon importante. Signalons que dans le cas de la phase S_{A2} du Mélange, le diagramme d'absorption étant distribué, nous avons utilisé comme fréquence critique la fréquence qui donne le maximum d'absorption que nous appelons fréquence critique apparente.

L'examen des résultats montre que :

$$W_{SA2} > W_N$$

$$W_N \sim W_{SA1} \sim W_{SA}$$

L'énergie d'activation apparente ne change pas à la transition S_{A1} -N. Ce comportement est en accord avec notre interprétation proposée au paragraphe VI-1-4 puisque dans ces deux phases le potentiel "vu" par une molécule reste symétrique.

Par contre, l'énergie d'activation apparente est plus élevée dans la phase S_{A2} que dans les autres phases. Nous devons signaler que l'étude de l'évolution de cette énergie dans la phase S_{A2} du mélange est délicate à cause de la superposition des deux domaines. Toutefois, la variation de la fréquence critique apparente de l'absorption montre que au moins un des deux domaines a une énergie d'activation apparente plus importante que dans les autres phases. Cet accroissement d'énergie dans la phase S_{A2} traduit l'augmentation d'énergie nécessaire au mouvement de basculement des molécules dans cette phase. Dans une structure de type bicouche le potentiel "vu" par une molécule est fortement dissymétrique, ainsi sur la figure VI-8 :

$$W_S \gg W'_S \quad \text{et comme } W_{SA2} > W_N \quad \text{on a : } W'_S = W_{SA2} > W_N$$

Il est possible de suggérer une interprétation qualitative de cette caractéristique particulière. En effet, on peut remarquer que les molécules donnant naissance à cette phase portent des composantes dipolaires transversales dues, dans le cas de nos produits, aux liaisons COO. Ces dipôles peuvent être à l'origine d'interactions supplémentaires entre molécules voisines dans chacune des monocouches constituant la structure bicouche. Ce sont ces interactions qui peuvent entraîner l'augmentation de la barrière de potentiel W'_S .

Cette explication est confortée par l'examen du régime statique des deux composés étudiés. L'augmentation de ϵ'_\perp à la transition $N \rightarrow S_{A2}$ (figure IV-42) pour le DB6 et dans l'antiphase (figure IV-46) pour le mélange peut être expliquée par l'existence de ces interactions supplémentaires et elle montre que ces dernières sont de type ferroélectrique dans les couches smectiques. Ces figures montrent aussi que contrairement à ϵ'_\perp , la permittivité statique ϵ_{ii} décroît lorsque la température diminue dans ces phases smectiques. Un tel comportement a déjà été observé par d'autres auteurs sur le DB6 et sur un mélange de TBBA et de DB6^[24]. Cette diminution indique l'existence d'interactions de type antiferroélectrique perpendiculairement aux couches smectiques.

En résumé, cette étude a permis de mettre en évidence les caractéristiques particulières suivantes. D'une part, il semble que la présence de molécules différentes dans le mélange fait apparaître une absorption supplémentaire dans le diagramme relevé pour $\vec{E} // \vec{n}$. Nous avons proposé une interprétation de ce phénomène en liaison avec l'existence d'interactions différentes entre chacune des molécules et leur environnement. D'autre part, l'augmentation d'énergie d'activation apparente dans la phase S_{A2} semble être due à des interactions supplémentaires apparaissant dans cette phase. Ces interactions peuvent être caractérisées par un ordre de type ferro-électrique dans les couches smectiques.

VI-3- ETUDE DES PHASES S_B , S_G ET S_E

VI-3-1- INTRODUCTION

Les résultats obtenus sur les trois matériaux : 606, 7PB5P et PB4A permettent d'étudier les caractéristiques, mises en évidence sur les spectres diélectriques, des phases très ordonnées comme les phases S_B , S_G et S_E .

La phase S_G est obtenue en abaissant la température depuis la phase S_A , l'échantillon passant par la phase intermédiaire S_B . Nous supposons que la structure des plans smectiques étant établie lors de la formation de la phase S_A , la direction de ces plans n'évolue plus dans les phases plus ordonnées et que c'est uniquement l'arrangement moléculaire qui se transforme dans les couches smectiques. Celui-ci devient hexagonal avec les grands axes moléculaires perpendiculaires aux plans pour la phase S_B puis les molécules s'inclinent pour former la phase S_G . Puisque la direction moyenne des molécules évolue dans ces phases, nous distinguons la direction de mesure correspondant au champ électrique \vec{E} parallèle à la normale aux plans smectiques \vec{OP} et la direction \vec{E} perpendiculaire à OP .

Les résultats mettent en évidence les domaines relatifs aux mouvements moléculaires dans les deux directions de mesure. Ces domaines traduisent le caractère général de la dynamique moléculaire. Il existe cependant une exception parmi nos échantillons puisque le spectre diélectrique du PB4A ne comporte pas le domaine lié au basculement des molécules. Remarquons cependant que cette absence de domaine ne signifie pas que le mouvement de basculement n'existe pas mais simplement que la composante longitudinale du moment dipolaire de la molécule est trop faible pour donner une absorption d'amplitude suffisante pouvant être détectée.

L'évolution particulière de la fréquence critique des domaines de relaxation, pour les deux directions de mesure, constitue le résultat essentiel obtenu sur ces phases ordonnées. En effet, il existe à certaines transitions de phase des variations brutales de cette fréquence ainsi que des modifications de la valeur de l'énergie d'activation apparente.

VI-3-2- EVOLUTION DE LA FREQUENCE CRITIQUE DES DOMAINES DE RELAXATION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Pour la direction de mesure $\vec{E} // \vec{OP}$, à la transition de phases S_B-S_A , la fréquence critique du domaine lié au basculement des molécules varie brutalement. Les figures IV-33 et 37 ainsi que le tableau V-3 montre qu'au passage $S_A \rightarrow S_B$, cette fréquence décroît d'un rapport 14 pour le 606 et d'un rapport 6 pour le 7PB5P. Si l'énergie d'activation apparente change peu dans le cas du 606, elle augmente nettement pour le 7PB5P puisqu'elle passe de 0,85 eV à 1,52 eV. Le passage de la phase S_A à la phase plus ordonnée S_B a donc un effet très marqué sur le mouvement de réorientation des molécules autour de leur axe transversal.

Pour la direction de mesure $\vec{E} \perp \vec{OP}$, les figures IV-36 et 40 indiquent que les mouvements de libration et de rotation des molécules existent même en phase S_E . La figure IV-37 montre que la fréquence critique ne subit pas de discontinuité aux transitions S_B-S_A et S_G-S_B ; de plus l'énergie d'activation apparente reste la même dans ces phases.

Ce résultat indique que les mouvements de rotation des molécules autour de leur axe longitudinal restent les mêmes dans ces différentes phases. Par contre, la figure IV-41 met nettement en évidence une discontinuité de la fréquence critique à la transition S_E-S_B . Celle-ci chute brutalement d'un rapport 4 environ (tableau V-3) au passage $S_B \rightarrow S_E$. De plus l'énergie d'activation apparente augmente lors de cette transitions puisqu'elle passe de 0,26 eV à 0,62 eV^[33].

VI-3-3- INTERPRETATION

Dans les phases S_B , S_G et probablement S_E , l'arrangement particulier des molécules suivant un réseau hexagonal entraîne une perturbation dans le mouvement de basculement de celles-ci. Il est probable que les effets stériques importants qui existent dans ces structures ordonnées gênent la réorientation des molécules, ce qui explique l'augmentation des temps caractéristiques observés. Par contre, dans les phases S_B et S_G l'ordre n'est pas suffisant pour perturber les mouvements de rotation et de libration des molécules.

Pour la phase S_E , la relaxation diélectrique comme la diffraction de rayons X, rend compte d'un ordre orientationnel supérieur. L'augmentation des temps caractéristiques de rotation est en accord avec les modèles proposés pour cette phase^[34]. Ceux-ci suggèrent une structure en chevrons ainsi que l'a proposée De Vries dans sa classification des phases smectiques (chapitre I-2). Ils laissent libre par contre le mouvement de rotation dans la phase S_B . Nous avons rappelé schématiquement ces structures sur la figure VI-11 où les grands axes moléculaires sont perpendiculaires au plan de la figure.

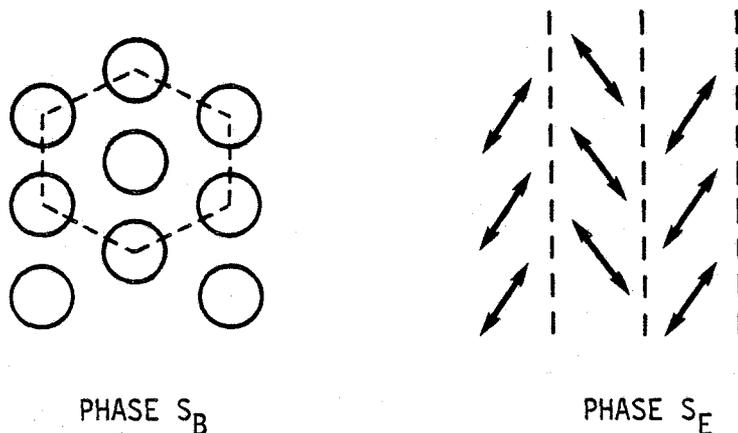


Figure VI-11- Représentation schématique de la structure des phases S_B et S_E .

Les cercles indiquent que toutes les positions des plans moléculaires sont équiprobables dans la phase S_B tandis que les traits représentent ces positions dans la structure en chevrons.

Les résultats obtenus à l'aide de la relaxation diélectrique dans la phase S_E s'interprètent si l'on considère que les molécules sont constamment animées d'un mouvement de libration de rotation autour de leur axe longitudinal. Lorsqu'elles ont une énergie et une place suffisante, elles peuvent effectuer une rotation de π par-dessus une barrière de potentiel qui caractérise ce mouvement. Ce mécanisme peut en fait être comparé au mouvement de basculement des molécules observé pour $\vec{E} // \vec{n}$ dans toutes les phases. La fréquence critique F_C du mouvement est alors liée au temps de résidence de la molécule dans le puits de potentiel. Ceci explique la diminution brutale de F_C au passage $S_B \rightarrow S_E$.

Nous pouvons remarquer que F_C est de l'ordre de 1 GHz en phase S_B et de 0,1 GHz en phase S_E . Il est possible de comparer ces résultats aux valeurs de temps de corrélation obtenues par d'autres méthodes de mesure et en particulier par la diffusion quasi-élastique de neutrons. En effet, Volino, Leadbetter *et al* ^[35] trouvent des fréquences caractéristiques dans les phases S_A , S_B , S_G et S_E comprises entre 1 et 10 GHz mais ils n'observent jamais de mécanismes ayant des fréquences critiques de l'ordre de 0,1 GHz.

Cette technique est sensible aux mouvements de libration de rotation et de rotation libre des molécules. Les fréquences obtenues, de l'ordre de 1 GHz sont comparables dans ce cas à celles données par la relaxation diélectrique.

Par contre, la diffusion quasi-élastique de neutrons semble moins sensible pour mettre en évidence les mouvements de réorientation d'une molécule, par-dessus une barrière de potentiel, qui la fait passer d'une position d'équilibre à une autre. Ces mouvements sont responsables, en relaxation diélectrique, du domaine basse fréquence observé pour $\vec{E} // \vec{n}$ dans toutes les phases et du domaine haute fréquence ob-

servé pour $\vec{E} \perp \vec{n}$ dans la phase S_E . Dans ces conditions, les effets stériques et la barrière de potentiel empêchent le plus souvent la réorientation des molécules ce qui implique que ce mécanisme est rare en moyenne pour une molécule. De ce fait, la sensibilité de la diffusion de neutrons n'est peut être pas suffisante actuellement pour observer ce mécanisme alors que la relaxation diélectrique est très sensible à la réorientation du moment dipolaire.

Finalement, l'étude que nous avons faite sur la phase S_E montre que le temps de résidence d'une molécule dans chacune de ses positions d'équilibre est de l'ordre de 1,5 ns.

VI-4- CONCLUSION

L'analyse de la relaxation diélectrique effectuée à ce stade sur diverses phases smectiques fait ressortir un certain nombre de conclusions générales. Tout d'abord dans le chapitre V, nous avons montré qu'une partie de l'absorption relevée est caractéristique des mouvements de la molécule considérée comme une entité rigide. Ces mécanismes sont bien décrits par la théorie de Nordio *et al* qui prend en compte les mouvements monomoléculaires influencés par le potentiel orientateur caractérisant l'ordre à grande distance. Ensuite, dans ce chapitre VI, nous avons montré qu'en plus de ces caractères généraux de la dynamique moléculaire, il existe de nombreux cas particuliers que nous avons analysés de manière spécifique. Ces particularités se traduisent notamment par des absorptions supplémentaires situées en basse fréquence ou en haute fréquence sur les spectres. Ils peuvent en fait être reliés à deux effets essentiels. D'une part, la partie B.F. est liée à des mécanismes faisant intervenir des interactions qui entraînent des corrélations à courte distance dans les mouvements moléculaires. Nous avons mis également en évidence par relaxation diélectrique et dans un cas particulier les fluctuations hydrodynamiques qui existent dans les cristaux liquides. D'autre part, la partie H.F. est due à des mouvements intramoléculaires tels des mécanismes de rotation et de libration de chaînes. Ces mécanismes particuliers ne peuvent de toute évidence être décrits par le formalisme précédent qui ne prend en compte ni de telles interactions ni de tels mouvements.

L'étude de ces mécanismes est intéressante puisque les interactions mises en jeu sont caractéristiques des différentes phases smectiques. Ainsi, elle renseigne sur l'ordre local caractérisé par l'existence d'ordre antiferroélectrique et ferroélectrique notamment dans la phase S_{A2} ainsi que l'augmentation de l'énergie d'activation apparente dans cette structure bicouche. De même, elle montre que pour les phases très ordonnées, les effets stériques entre molécules voisines gênent les mouvements moléculaires sans les bloquer. En particulier la mise en évidence d'une rotation fortement perturbée des molécules en phase S_E caractérise l'ordre local qui existe dans cette phase.

L'analyse effectuée au chapitre V sur l'aspect général de la relaxation dans les cristaux liquides et celle des cas particuliers faite dans ce chapitre nous ont permis de fixer les limites d'application du formalisme théorique employé. Ce travail nous permet d'aborder dans le chapitre suivant l'étude de la phase S_C qui se présente également comme un cas particulier.

CHAPITRE VII

ÉTUDE DE LA PHASE SMECTIQUE C

Nous avons vu dans le chapitre II que les rares études diélectriques effectuées sur la phase smectique C concernent soit la permittivité statique, soit la permittivité complexe à une seule fréquence de mesure. Il semble donc qu'on ne puisse pas tirer d'informations essentielles à partir de ces travaux.

Dans ce chapitre, nous rappelons tout d'abord le modèle utilisé pour caractériser cette phase optiquement biaxe dans le cas où les matériaux présentent une transition de type S_C-N . Nous proposons ensuite une méthode d'étude expérimentale utilisant un champ magnétique orientateur. L'analyse des spectres est effectuée en appliquant le formalisme que nous avons utilisé pour l'étude des différentes phases smectiques dans les chapitres V et VI. Celle-ci permet en particulier la détermination de l'angle d'inclinaison des molécules dans les couches smectiques.

Dans le cas des matériaux qui présentent une transition de type S_C-S_A , l'exploitation des résultats expérimentaux est effectuée avec une méthode d'analyse analogue.

Finalement, nous interprétons nos résultats en comparant les informations obtenues à celles fournies par la méthode de diffraction de rayons X.

VII-1- ETUDE DE LA PHASE S_C POUR DES MATERIAUX PRESENTANT UNE TRANSI-
TION S_C-N

VII-1-1- RECHERCHE DES CONDITIONS EXPERIMENTALES NECESSAIRES A LA CARACTERISATION
DE LA PHASE S_C

a) Caractérisation de la phase S_C

Les phases smectiques uniaxes, lors du passage $N \rightarrow S$ à température décroissante et sous l'action d'un champ magnétique suffisant, se présentent en général sous la forme d'un monodomaine orienté. Les phases smectiques biaxes présentent elles dans ces conditions une structure plus compliquée.

Certains auteurs ont proposé un modèle pour la structure obtenue en phase S_C lorsque l'échantillon est refroidi de la phase N à la phase S_C sous un champ magnétique \vec{H}_0 [1-2]. La configuration obtenue dans ces conditions est telle que toutes les molécules restent dans la direction de \vec{H}_0 . Cependant, comme il n'y a pas d'orientation imposée aux plans smectiques, il apparaît à la transition $N \rightarrow S_C$ une structure appelée multi-domaines.

Les domaines de cette structure sont formés d'un ensemble de molécules toutes parallèles à \vec{H}_0 . Chaque domaine est caractérisé par des plans smectiques dont la normale fait un angle Ω avec la direction \vec{H}_0 . Nous avons représenté une telle situation sur la figure VII-1(*).

Dans le système de coordonnées $X'Y'Z'$, \vec{H}_0 est parallèle à OZ' . Les normales aux plans smectiques sont supposées distribuées uniformément sur la surface latérale du cône d'axe OZ' et de demi-angle au sommet Ω . Ces normales constituent donc les génératrices du cône. Dans la phase S_C , lorsque \vec{H}_0 est supprimé, les grands axes des molécules appartenant aux domaines correspondant à une normale donnée \vec{OP} constituent les génératrices d'un deuxième cône d'axe OP et de demi-angle au sommet Ω .

Lorsqu'on applique à cette structure un champ magnétique $\vec{H}^{(**)}$, celui-ci peut avoir une forte influence sur l'arrangement moléculaire. Dans ce modèle, on considère les hypothèses suivantes :

(*) Dans la suite du travail, nous appellerons \vec{D}_0 la direction initiale du champ magnétique \vec{H}_0 qui a servi à fixer la structure en multi-domaines.

(**) De même, \vec{H} indiquera la direction du champ magnétique qui oriente les molécules dans les couches smectiques.

- \vec{H} agit uniquement sur l'orientation des molécules et n'a pas d'effet sur l'orientation des plans smectiques,
- Les molécules peuvent s'orienter dans les couches smectiques et si \vec{H} est suffisamment grand, le directeur, pour un domaine donné fait un angle minimum avec \vec{H} .
- Toutefois, la direction des molécules d'un domaine considéré fait toujours un angle Ω avec la normale aux plans smectiques de ce domaine.

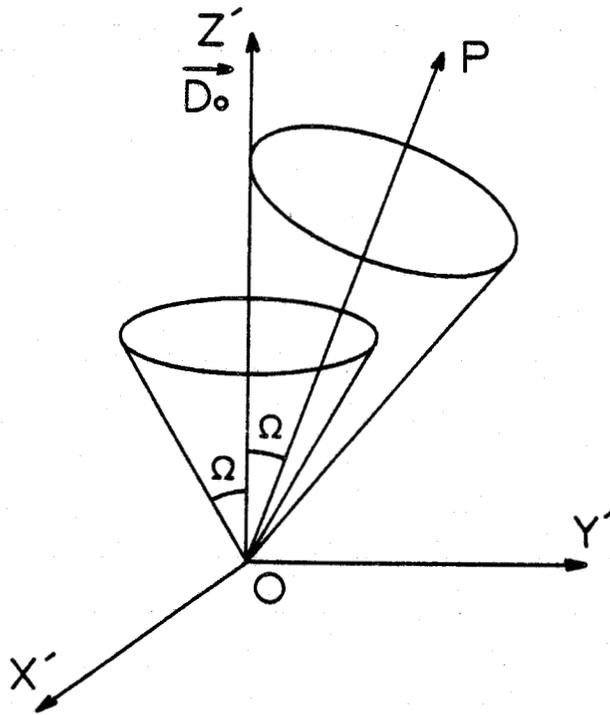


Figure VII-1- Configuration géométrique pour la structure multi-domaines.

b) Application du formalisme théorique à l'étude de la phase Sc

Dans l'annexe III, nous avons établi les fonctions de corrélations dans le cas général c'est-à-dire pour un système dont le directeur est incliné d'un angle θ par rapport à OZ' .

Dans les relations A-III-3, les termes du type $\langle A \rangle$ représentent les valeurs moyennes des fonctions trigonométriques A pour toutes les positions équivalentes de la molécule suivant la configuration étudiée. Ces relations permettent d'étudier les conditions expérimentales à respecter selon les informations recherchées. On peut en effet distinguer au moins deux types d'études :

1) Dans le cas où l'on ne s'intéresse qu'aux caractéristiques des domaines de relaxation, il suffit de considérer une structure dans laquelle toutes les molécules sont alignées suivant une même direction OZ' . Pour cela, on place les champs \vec{H}_0 et \vec{H} suivant OZ' et on utilise les fonctions de corrélation données par les relations V-3.

2) Il est également possible d'obtenir une information sur l'angle Ω . On peut en effet appliquer le champ orientateur \vec{H} dans une direction différente de celle de \vec{H}_0 que nous avons appelée \vec{D}_0 . Par exemple, si \vec{H} est appliqué perpendiculairement à \vec{D}_0 , les molécules vont s'orienter dans les plans smectiques de chaque domaine de façon à faire un angle minimum avec \vec{H} . Dans le cas où \vec{D}_0 est placé suivant OZ' et \vec{H} suivant OX' , la figure VII-2 montre la position d'une molécule représentée par le segment OM dans un domaine. La normale \vec{OP} aux plans smectiques du domaine considéré fait un angle Ω avec OZ' . Ceci est vrai pour tous les autres domaines de la structure. Par conséquent, ϕ' peut prendre toutes les valeurs équiprobables entre 0 et 2π et il est possible de calculer les valeurs moyennes des fonctions trigonométriques apparaissant dans les relations A-III-3. Une représentation graphique de l'évolution de celles-ci est donnée sur la figure VII-3. Nous avons reporté l'essentiel des calculs correspondants dans l'annexe VI.

Cette étude montre que la valeur de Ω peut être déduite de la mesure de la permittivité complexe pour des orientations du champ électrique \vec{E} et du champ magnétique orientateur \vec{H} , soit parallèle, soit perpendiculaire à la direction OZ' . Nous avons appliqué cette méthode sur les deux produits présentant la transition $Sc - N$: le 80P60B et le DOBCP. Dans les paragraphes suivants, nous allons présenter de façon détaillée l'étude effectuée sur le 80P60B, puis donner les résultats de l'étude similaire faite sur le DOBCP.

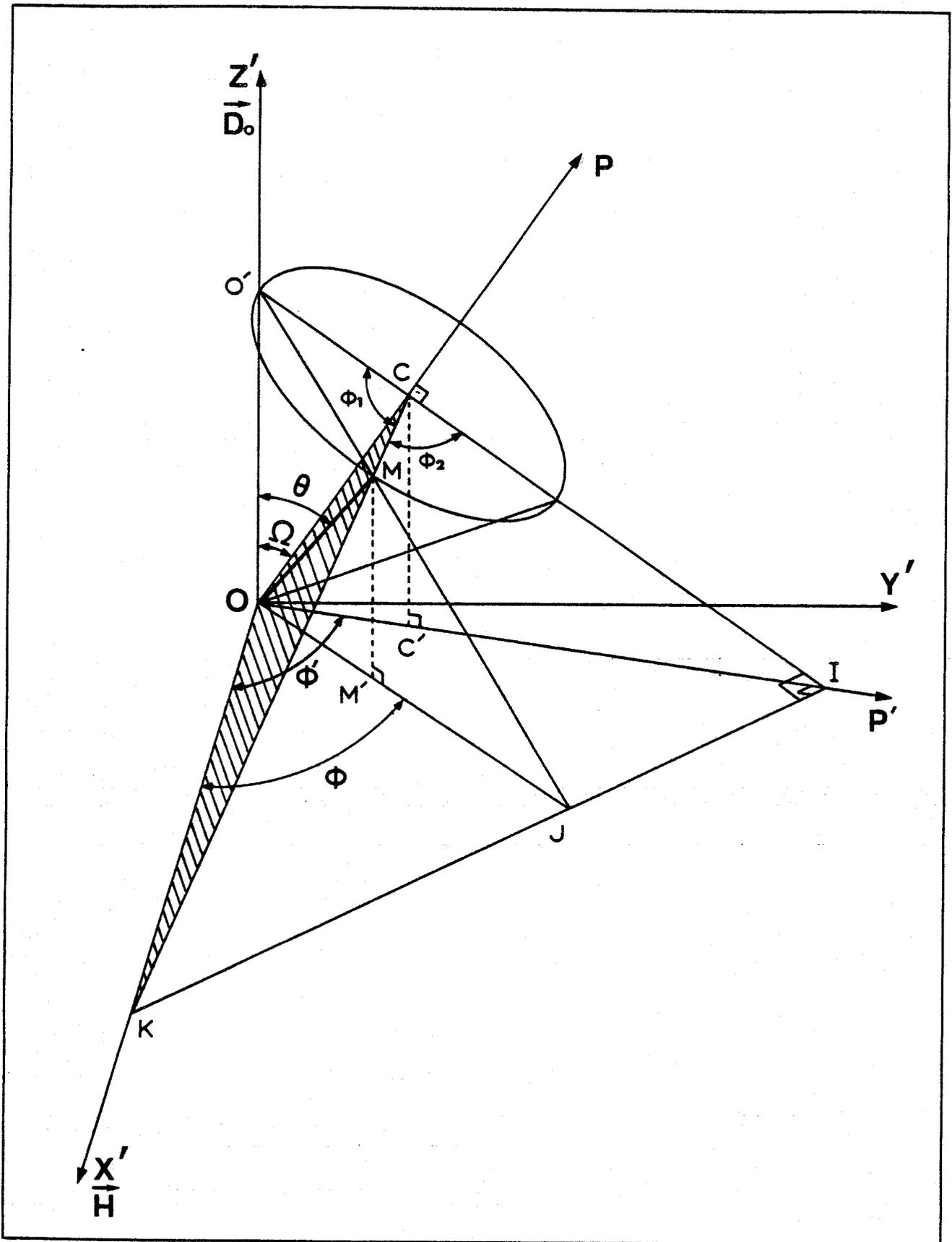


Figure VII-2- Système de coordonnées pour le modèle multi-domaines en phase S_C

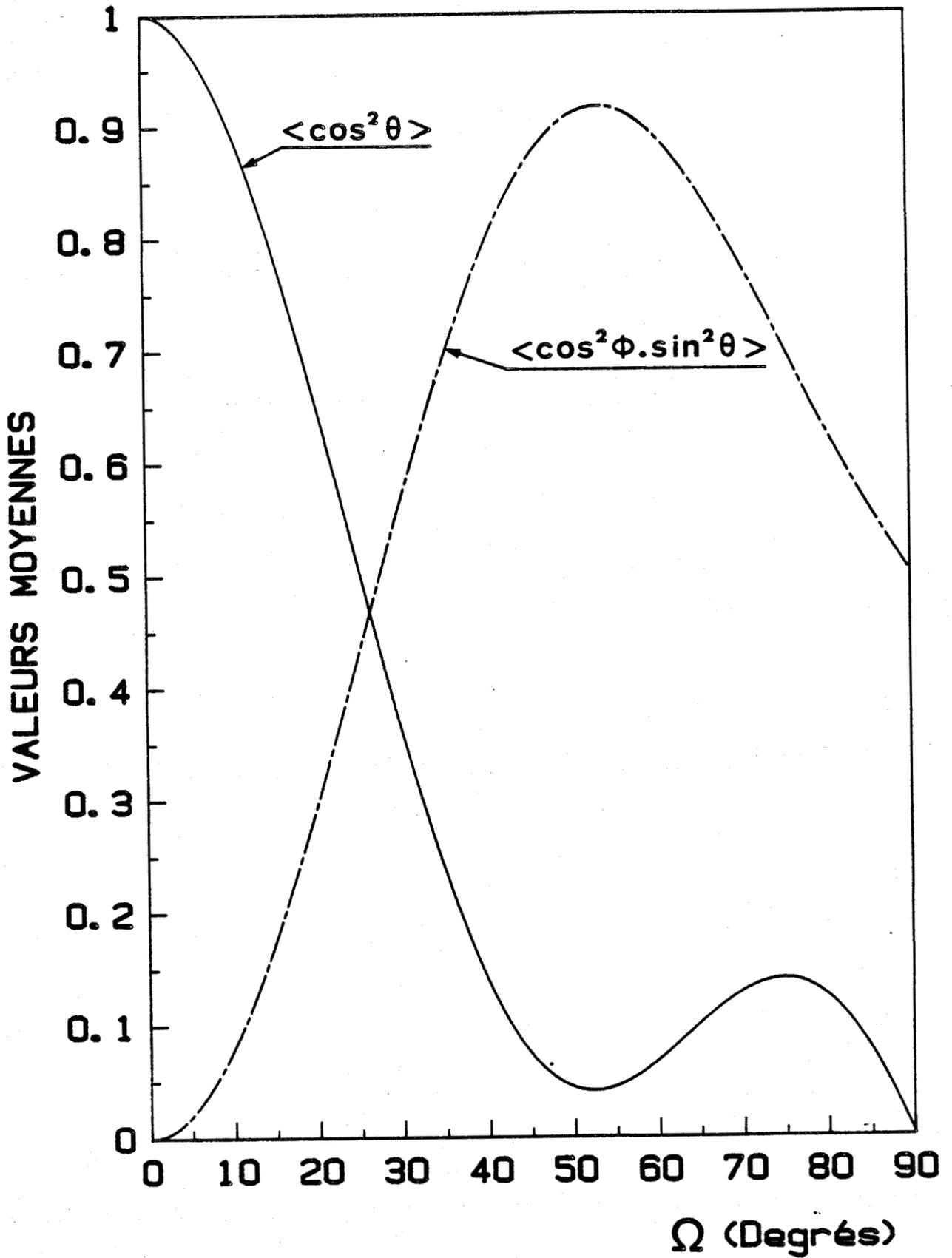


Figure VII-3- Evolution de $\langle \cos^2 \theta \rangle$ et de $\langle \cos^2 \phi \cdot \sin^2 \theta \rangle$ en fonction de l'angle d'inclinaison des molécules.

VII-1-2- RESULTATS EXPERIMENTAUX OBTENUS SUR LE 80P60B

a) Régime statique

Dans la phase nématique, la permittivité est relevée pour les deux directions $\vec{E} \parallel \vec{D}_0$ ($\vec{E} \parallel \vec{n}$) et $\vec{E} \perp \vec{D}_0$ ($\vec{E} \perp \vec{n}$). Dans la phase Sc la mesure est faite avec \vec{H} parallèle à la direction \vec{D}_0 . La figure IV-50 montre que l'anisotropie diélectrique est négative. Elle montre aussi que l'évolution de ϵ' est continue à la transition N \rightarrow Sc ce qui indique un alignement correct des molécules dans la phase Sc tout au moins près de la transition.

b) Régime dynamique pour $\vec{E} \parallel \vec{D}_0$

Dans cette étude, nous avons adopté la configuration des champs \vec{E} et \vec{H} suivante : $\vec{E} \parallel \vec{D}_0$ pour les phases N et Sc et $\vec{H} \parallel \vec{D}_0$ pour la phase Sc. Les résultats sont donnés sur la figure IV-51. On remarque l'existence d'un domaine lié au "bascullement" des molécules en phase N ($T = 80^\circ\text{C}$) ainsi qu'en phase Sc ($T = 55^\circ\text{C}$). On note aussi l'existence d'un domaine haute fréquence, lié à la rotation et à la libration des molécules. L'évolution de la fréquence critique F_c du domaine de basculement en fonction de la température est donnée figure IV-53. On remarque une variation linéaire de F_c sans rupture de pente à la transition N-Sc. L'énergie d'activation apparente du mécanisme de basculement vaut 0,61 eV dans les deux phases.

c) Régime dynamique pour $\vec{E} \perp \vec{D}_0$

Dans cette étude, la configuration des champs est la suivante : $\vec{E} \perp \vec{D}_0$ pour les phases N et Sc et $\vec{H} \parallel \vec{D}_0$ pour la phase Sc. La figure IV-52 montre le spectre obtenu en phase Sc à 55°C . On note un domaine d'amplitude importante en haute fréquence lié aux mécanismes de rotation et de libration. On remarque aussi un très petit domaine d'absorption situé aux moyennes fréquences. Ce domaine est d'ailleurs en partie masqué par l'absorption due au mécanisme de conductivité. L'ordre de grandeur de l'amplitude de ce domaine peut être déduit par soustraction de la conductivité à la valeur maximum de l'absorption. On obtient ainsi une amplitude ϵ''_{max} environ 0,02.

Ce petit domaine est situé dans la bande de fréquences correspondant au mouvement de basculement des molécules, Il peut être attribué à une très petite partie des molécules mal orientées. Rappelons que la mesure de la permittivité complexe pour cette direction de mesure renseigne immédiatement sur la qualité de l'alignement de l'échantillon puisque dans le cas d'un alignement parfait, ce domaine n'existe pas.

d) Influence du champ magnétique orientateur

Comme on l'a précisé plus haut, il est possible de mesurer l'angle d'inclinaison des molécules Ω en modifiant la direction de \vec{H} . Nous avons fait cette étude en exploitant les caractéristiques des domaines moyenne fréquence (M.F.) et haute fréquence (H.F.).

- Ainsi, dans le cas du premier alignement caractérisé par $\vec{E} // \vec{D}_0$, lorsque $\vec{H} // \vec{D}_0$ les domaines M.F. et H.F. ont des amplitudes notées respectivement $\delta_{//}$ et $\Delta_{//}$ comme indiqué sur la figure VII-4-a. Lorsque $\vec{H} \perp \vec{D}_0$ les amplitudes de ces domaines prennent respectivement les valeurs $\delta_{//}^H$ et $\Delta_{//}^H$.

- Dans le cas du second alignement caractérisé par $\vec{E} \perp \vec{D}_0$ les amplitudes δ_{\perp} et Δ_{\perp} de ces domaines lorsque $\vec{H} // \vec{D}_0$ deviennent δ_{\perp}^H et Δ_{\perp}^H lorsque $\vec{H} \perp \vec{D}_0$ comme indiqué sur la figure VII-4-b.

Le tableau VII-1 regroupe l'ensemble des amplitudes mesurées dans les diverses configurations.

Alignement	$\vec{E} // \vec{D}_0$				$\vec{E} \perp \vec{D}_0$			
	$\vec{H} // \vec{D}_0$		$\vec{H} \perp \vec{D}_0$		$\vec{H} // \vec{D}_0$		$\vec{H} \perp \vec{D}_0$	
Amplitude T(°C)	$\delta_{//}$	$\Delta_{//}$	$\delta_{//}^H$	$\Delta_{//}^H$	δ_{\perp}	Δ_{\perp}	δ_{\perp}^H	Δ_{\perp}^H
52	0,4	-	0,18	-	-	-	-	-
55	0,4	0,18	0,195	0,41	0,02	0,78	0,25	0,48
62	0,4	-	0,175	-	-	-	-	-

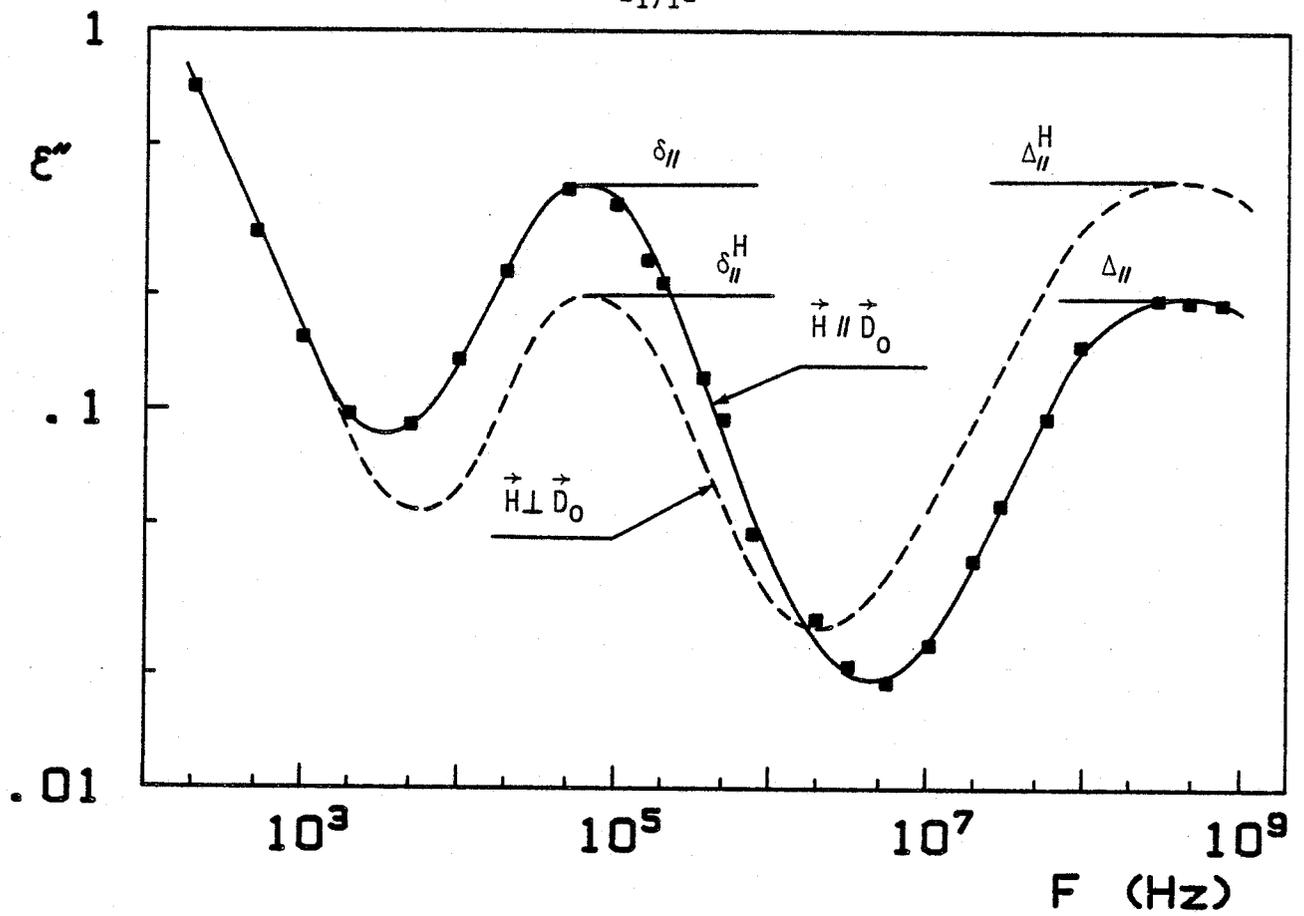
Tableau VII-1- Amplitudes des domaines M.F. et H.F. pour différentes configurations moléculaires du 80P60B

VII-I-3- INTERPRETATION DES RESULTATS RELATIFS AU 80P60B

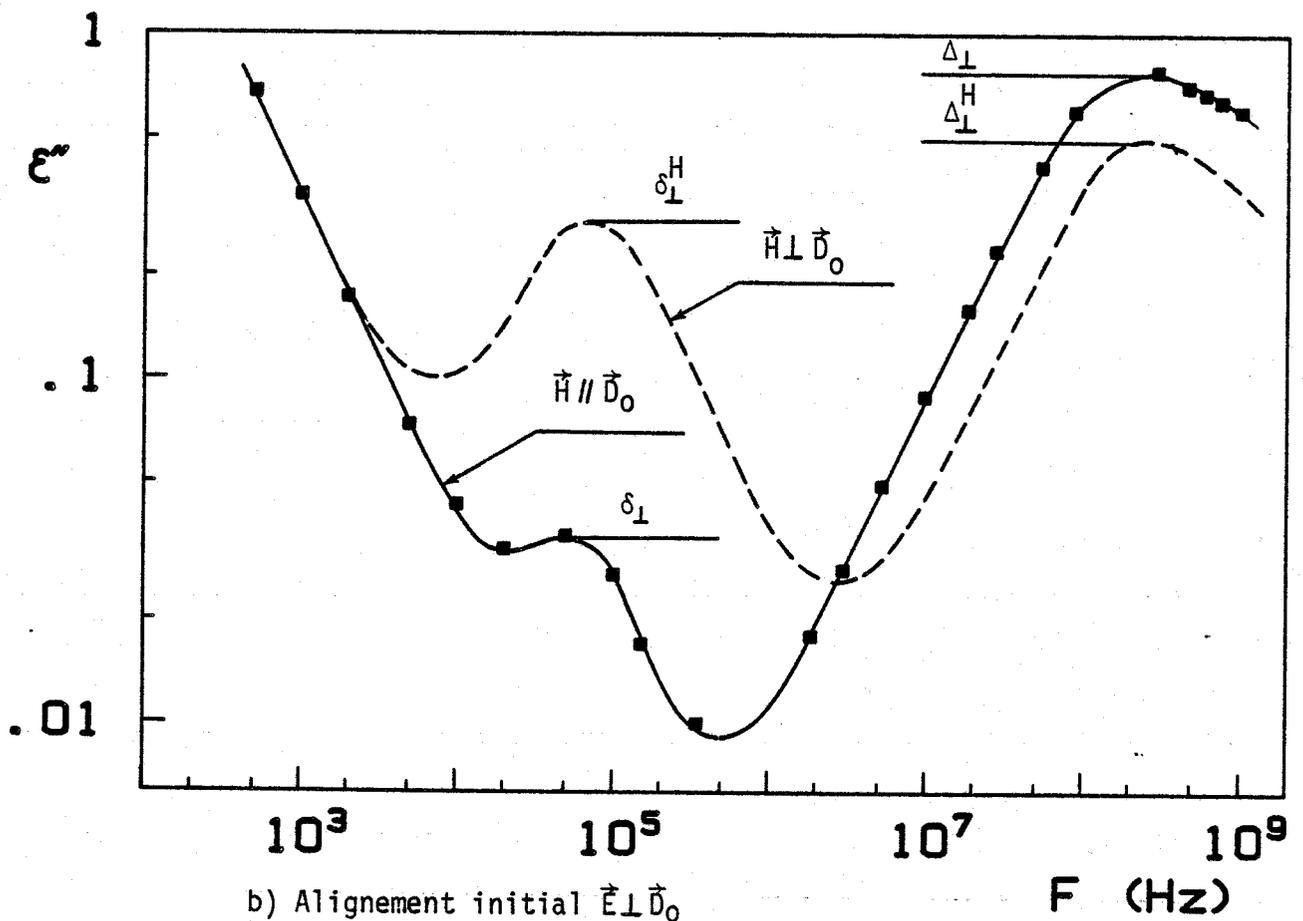
a) Mouvements de la molécule

Le mouvement de basculement des molécules est observé aussi bien dans la phase nématique que dans la phase S_C . De plus, l'énergie d'activation apparente reste la même dans les deux phases considérées et elle est du même ordre de grandeur que celle obtenue dans d'autres cas (tableau V-3). Par conséquent, l'apparition de la phase S_C ne perturbe pas ce type de mouvement.

Les mesures de relaxation diélectrique montrent également l'existence du mouvement de rotation des molécules autour de leur axe longitudinal. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus sur divers composés par la diffusion de neutrons^[3] ou



a) alignement initial $\vec{E} // \vec{D}_0$



b) Alignement initial $\vec{E} \perp \vec{D}_0$

Figure VII-4- Evolution des spectres relevés en phase S_C du 80P60B à $T = 55^\circ\text{C}$ en fonction de la direction de \vec{H} .

la résonance quadrupolaire nucléaire [4]. De plus, l'amplitude du domaine correspondant ne change pas notablement à la transition N - SC. Par conséquent, pour ce composé, il n'existe aucune tendance au blocage du mouvement de rotation des molécules dans la phase SC.

b) Calcul de l'angle d'inclinaison des molécules

A partir des spectres diélectriques et du modèle adopté pour la phase SC, l'angle Ω peut être calculé en utilisant, au maximum, quatre déterminations qui prennent en compte les caractéristiques des domaines M.F. et H.F. pour les différentes orientations moléculaires.

1. Détermination utilisant le domaine M.F. pour $\vec{E} \parallel \vec{D}_0$

Tout d'abord, l'angle Ω peut être calculé à partir des mesures d'amplitude du domaine M.F. et à partir des fonctions de corrélation A-III-3 et de la figure VII-3. Pour ce domaine, seuls les termes qui dépendent de μ_z^2 interviennent. Les termes liés à Φ_{10} sont caractéristiques du domaine H.F. et on a : $\tau_{10}^1 \ll \tau_{00}^1$. On peut donc écrire :

$$\Phi_z(t) = \Phi_{00}(t) \cdot \langle \cos^2 \theta \rangle \cdot \mu_z^2$$

Pour $\vec{H} \parallel \vec{D}_0$, $\theta = 0$ donc $\Phi_z(t) = \Phi_{00}(t) \mu_z^2 = A_{00} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_{00}^1}} \cdot \mu_z^2$

Pour $\vec{H} \perp \vec{D}_0$, $\Phi_z^H(t) = \Phi_{00}(t) \langle \cos^2 \theta \rangle \mu_z^2 = A_{00} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_{00}^1}} \langle \cos^2 \theta \rangle \cdot \mu_z^2$

Le rapport des amplitudes des domaines pour ces deux orientations de \vec{H} est donc directement lié à $\langle \cos^2 \theta \rangle$. Ainsi, pour $T = 55^\circ\text{C}$:

$$\delta_H^H / \delta_H = \langle \cos^2 \theta \rangle = 0,488$$

Cette valeur reportée dans la figure VII-3 donne : $\Omega = 26^\circ$

Cette détermination est probablement la plus précise parce que la mesure de l'amplitude du domaine de relaxation et le calcul de Ω sont effectués dans les meilleures conditions. En effet :

- le domaine de relaxation est de type Debye,
- Les mesures sont faites pour un même alignement initial de l'échantillon. Par conséquent, les effets de parois, si ils existent sont les mêmes pour les deux mesures nécessaires à cette détermination.
- L'amplitude du rapport mesuré ne dépend pas des détails de la théorie de la relaxation diélectrique utilisé.

Il est donc possible, à partir des incertitudes de mesure, de chiffrer la précision obtenue avec cette détermination. on obtient:

$$\Omega = 26^\circ \pm 2^\circ$$

2. Détermination utilisant le domaine M.F. pour $\vec{E} \perp \vec{D}_0$

Pour cet alignement, lorsque $\vec{H} \perp \vec{D}_0$ nous avons :

$$\Phi_X^H(t) = \Phi_{00}(t) \cdot \langle \cos^2 \phi \cdot \sin^2 \theta \rangle \cdot \mu_Z^2$$

En utilisant l'expression obtenue dans le cas de l'alignement précédent ($\vec{E} \parallel \vec{D}_0$, $\vec{H} \parallel \vec{D}_0$) :

$$\Phi_Z(t) = \Phi_{00}(t) \cdot \mu_Z^2$$

on obtient à $T = 55^\circ\text{C}$:

$$\frac{\delta_{\perp}^H}{\delta_{\parallel}} = \langle \cos^2 \phi \cdot \sin^2 \theta \rangle = 0,625$$

En reportant cette valeur dans la figure VII-3, on obtient : $\Omega = 32,5^\circ$.

La valeur de Ω obtenue ici est nettement plus élevée que celle calculée avec la détermination 1. Cette différence peut s'expliquer par le fait que deux directions d'alignement ($\vec{E} \parallel \vec{D}_0$ et $\vec{E} \perp \vec{D}_0$) sont utilisées dans ce cas. De ce fait, il faudrait tenir compte du coefficient K_i qui intervient dans l'expression reliant l'amplitude du domaine au carré moyen du moment dipolaire (relations A-I-5 de l'annexe I) :

$$K_i = \frac{3 \epsilon_{Si}}{2 \epsilon_{Si} + \epsilon_{\infty i}} \quad \text{avec } i = \parallel, \perp$$

Compte tenu des valeurs numériques, les valeurs des coefficients relatifs au domaine M.F. dans les deux directions de mesures valent : $K_{\parallel} = 1,07$ et $K_{\perp}^H = 1,04$. Le rapport de ces coefficients est voisin de 1 et n'a donc pratiquement pas d'influence sur la valeur de Ω calculée.

La différence observée peut aussi provenir de l'influence des parois de la cellule sur l'orientation des molécules. Cette influence est différente dans les deux directions d'alignement. Si cet effet est important, il peut conduire à de grosses erreurs dans le calcul de Ω avec cette deuxième détermination.

3. Détermination utilisant le domaine H.F. pour $\vec{E} \parallel \vec{D}_0$

Pour la relaxation H.F., les termes liés à $\Phi_{00}(t)$ n'interviennent pas. On peut donc écrire :

$$\Phi_Z(t) = \langle \cos^2 \theta \rangle \cdot \Phi_{01}(t) \cdot (\mu_X^2 + \mu_Y^2) + \langle \sin^2 \theta \rangle [\Phi_{10}(t) \mu_Z^2 + \Phi_{11}(t) (\mu_X^2 + \mu_Y^2)]$$

Pour $\vec{H} // \vec{D}_0$, $\theta = 0$:

$$\Phi_{z'}(t) = \Phi_{01}(t) \cdot (\mu_x^2 + \mu_y^2)$$

Pour $\vec{H} \perp \vec{D}_0$:

$$\Phi_{z'}^H(t) = \Phi_{10}(t) \langle \sin^2 \theta \rangle \mu_z^2 + [\Phi_{01}(t) \langle \cos^2 \theta \rangle + \Phi_{11}(t) \langle \sin^2 \theta \rangle] (\mu_x^2 + \mu_y^2)$$

Considérons le rapport :

$$\frac{\Phi_{z'}^H(t)}{\Phi_{z'}(t)} = \frac{\Phi_{10}(t) \langle \sin^2 \theta \rangle}{\Phi_{01}(t)} \cdot \frac{\mu_z^2}{\mu_x^2 + \mu_y^2} + \langle \cos^2 \theta \rangle + \frac{\Phi_{11}(t)}{\Phi_{01}(t)} \langle \sin^2 \theta \rangle$$

Les termes A_{10} et A_{01} sont égaux et les temps τ_{10} , τ_{01} et τ_{11} sont voisins. On peut donc écrire en première approximation :

$$\frac{\Delta_{//}^H}{\Delta_{//}} = \langle \sin^2 \theta \rangle \frac{\mu_z^2}{\mu_x^2 + \mu_y^2} + \langle \cos^2 \theta \rangle + \frac{A_{11}}{A_{01}} \langle \sin^2 \theta \rangle$$

donc :

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\frac{\Delta_{//}^H}{\Delta_{//}} - \left[\frac{\mu_z^2}{\mu_x^2 + \mu_y^2} + \frac{A_{11}}{A_{01}} \right]}{1 - \left[\frac{\mu_z^2}{\mu_x^2 + \mu_y^2} + \frac{A_{11}}{A_{01}} \right]}$$

Le terme $\frac{\mu_z^2}{\mu_x^2 + \mu_y^2}$ peut être calculé à partir du spectre relevé pour l'alignement

$\vec{E} // \vec{D}_0$, $\vec{H} // \vec{D}_0$:

. pour le domaine M.F. on a $\Phi_{z'}^{MF}(t) = \Phi_{00}(t) \cdot \mu_z^2$

. pour le domaine H.F. on a $\Phi_{z'}^{HF}(t) = \Phi_{01}(t) \cdot (\mu_x^2 + \mu_y^2)$

En considérant l'amplitude de ces domaines, on peut écrire :

$$\frac{\mu_z^2}{\mu_x^2 + \mu_y^2} = \frac{A_{01}}{A_{00}} \cdot \frac{\delta_{//}}{\Delta_{//}}$$

Finalement :

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\frac{\Delta_{//}^H}{\Delta_{//}} - R}{1 - R} \quad \text{avec} \quad R = \frac{A_{01}}{A_{00}} \cdot \frac{\delta_{//}}{\Delta_{//}} + \frac{A_{11}}{A_{01}}$$

Rappelons que les valeurs théoriques des amplitudes $A_{\Omega m}$ ont été établies en fonction du paramètre d'ordre (figure A-II-8). Si l'on prend $\langle P_2 \rangle = 0,65$ ^[5] on obtient à $T = 55^\circ\text{C}$ $\langle \cos^2\theta \rangle = 0,65$. En reportant cette valeur sur la courbe de la figure VII-3, on obtient : $\Omega = 20,5^\circ$.

4. Détermination utilisant le domaine H.F. pour $\vec{E} \perp \vec{D}_0$

Avec cet alignement, nous pouvons écrire :

Pour $\vec{H} \parallel \vec{D}_0$, $\theta = 0$:

$$\Phi_{x'}(t) = \Phi_{10}(t) \mu_z^2 + \Phi_{11}(t) (\mu_x^2 + \mu_y^2)$$

Pour $\vec{H} \perp \vec{D}_0$:

$$\begin{aligned} \Phi_{x'}^H(t) = & (1 - \langle \cos^2\phi . \sin^2\theta \rangle) [\Phi_{10}(t) . \mu_z^2 + \Phi_{11}(t) (\mu_x^2 + \mu_y^2)] \\ & + \Phi_{01}(t) \langle \cos^2\phi . \sin^2\theta \rangle (\mu_x^2 + \mu_y^2) \end{aligned}$$

Avec les remarques faites pour l'alignement $\vec{E} \parallel \vec{D}_0$, on obtient en première approximation :

$$\langle \cos^2\phi . \sin^2\theta \rangle = \frac{1 - \frac{\Delta_L^H}{\Delta_L}}{1 - \frac{1}{R}}$$

Si l'on prend $\langle P_2 \rangle = 0,65$ on obtient à $T = 55^\circ\text{C}$:

$$\langle \cos^2\phi . \sin^2\theta \rangle = 0,49.$$

En reportant cette valeur dans la figure VII-3, on obtient $\Omega = 27^\circ$.

Dans le cas de ces deux dernières déterminations, le calcul est effectué avec quelques approximations et hypothèses simplificatrices. En effet, on suppose que le domaine de relaxation est de type Debye, or ceci est vrai uniquement pour les fréquences inférieures à la fréquence critique apparente de ce domaine. Pour les fréquences plus élevées, d'autres mécanismes interviennent, comme nous l'avons vu dans le chapitre VI, et sont responsables de la forme distribuée du domaine. De plus, la théorie de la relaxation utilisée fait aussi intervenir des hypothèses simplificatrices. En particulier, elle néglige l'influence des interactions entre molécules à courte distance. Enfin, le calcul de Ω nécessite la connaissance du paramètre d'ordre pour le composé étudié. Toutefois, nous avons vérifié qu'une

variation de $\pm 0,03$ sur la valeur de $\langle P_2 \rangle$ n'apporte qu'une variation de $\pm 2\%$ sur Ω .

Tableau récapitulatif

Les valeurs de Ω calculées à différentes températures sont reportées dans le tableau VII-2.

Méthode de mesure					
Relaxation diélectrique					Diffraction de rayons X
Domaine utilisé	M.F.		H.F.		
Alignement	$\vec{E} // \vec{D}_0$	$\vec{E} \perp \vec{D}_0$	$\vec{E} // \vec{D}_0$	$\vec{E} \perp \vec{D}_0$	
Détermination T(°C)	1	2	3	4	
52	27	-	-	-	23 et 27
55	26	32,5	20,5	27	
62	27,5	-	-	-	

Tableau VII-2 : Angle Ω (en degrés) d'inclinaison des molécules pour le 80P60B.

Dans la dernière colonne de ce tableau, nous avons porté les résultats d'une étude faite en diffraction de rayons X. Mme Levelut a en effet obtenu un angle de 23° lors de l'exploitation directe du cliché ou de 27° à partir de la mesure de l'épaisseur des couches smectiques et de la longueur moléculaire. Nous remarquons que les valeurs fournies par les deux méthodes de mesure sont assez voisines malgré les approximations qui interviennent dans chaque détermination et qui ont été discutées précédemment.

Enfin, l'étude effectuée pour trois températures indique que Ω reste constant dans la gamme de températures d'existence de la phase S_C . Ce résultat est en accord avec d'autres obtenus sur les composés présentant ce type de transition $S_C - N$ ^[6].

VII-1-4- RESULTATS OBTENUS SUR LE DOBCP ET ANALYSE

Le régime statique (figure IV-54) montre que comme pour le 80P60B l'anisotropie diélectrique est négative. On observe aussi une continuité dans le relevé de la permittivité à la transition N - S_C.

Pour ce produit on n'observe pas en régime dynamique de domaine M.F. relatif au basculement des molécules (figure IV-55).

Par contre, dans les deux directions de mesure, le domaine H.F. (figures IV-55 et 56) a une amplitude comparable à celle obtenue pour le 80P60B. Ce résultat confirme l'existence du mouvement de rotation moléculaire en phase S_C tout au moins pour ces deux produits. Nous avons étudié l'influence du champ orientateur \vec{H} sur l'amplitude du domaine H.F. et les résultats sont reportés dans le tableau VII-3.

Alignement	$\vec{E} // \vec{D}_0$		$\vec{E} \perp \vec{D}_0$	
	$\vec{H} // \vec{D}_0$	$\vec{H} \perp \vec{D}_0$	$\vec{H} // \vec{D}_0$	$\vec{H} \perp \vec{D}_0$
amplitude	$\Delta_{//}$	$\Delta_{//}^H$	Δ_{\perp}	Δ_{\perp}^H
T(°C)				
67	-	-	0,87	0,43
80	0,16	0,52	0,78	0,44
105	-	-	0,6	0,33

Tableau VII-3 : Amplitudes du domaine H.F. pour différentes configurations moléculaires du DOBCP

En appliquant à ce domaine la méthode d'analyse exposée dans le cas du 80P60B nous avons obtenu les résultats donnés dans le tableau VII-4.

Alignement	$\vec{E} // \vec{D}_0$	$\vec{E} \perp \vec{D}_0$
Détermination	3	4
T(°C)		
67	-	33,5
80	31	30
105	-	30,5

Tableau VII-4 : Angle Ω (en degrés) d'inclinaison des molécules pour le DOBCP.

Pour ce composé, l'angle Ω ne peut être obtenu qu'à partir des deux déterminations utilisant le domaine H.F. Les valeurs calculées peuvent donc être entachées d'erreurs étant donné les approximations qui interviennent dans ces déterminations (voir cas du 80P60B).

Nous pouvons comparer nos résultats à ceux obtenus à l'aide de méthodes de mesures différentes. En effet, un angle de 30° ^[7] puis de 45° ^[8] a été mesuré en optique et récemment Mme Levelut a confirmé cette valeur de 45° en diffraction de rayons X. Pour ce produit il existe donc un écart important entre le résultat donné par la relaxation diélectrique et celui fourni par d'autres techniques. Il est possible de proposer quelques hypothèses pour interpréter cet écart. Tout d'abord, il faut noter que la définition de la direction moyenne des molécules et donc de Ω n'est pas unique car elle dépend de la méthode de mesure choisie^[9]. En particulier, Bartolino *et al* ont montré que l'angle donné par la méthode optique de conoscopie est toujours supérieur à celui fourni par les rayons X^[10] et ils ont proposé un modèle appelé "Zigzag" pour interpréter l'ensemble des résultats. La différence que nous observons est de sens contraire, toutefois, on peut supposer qu'une configuration moléculaire particulière pour ce produit entraîne ce type d'écart. Il est aussi possible de supposer que les parois de la cellule de mesure ont une influence notable sur l'alignement moléculaire et provoquent ainsi de grosses erreurs sur la détermination de Ω .

Quoi qu'il en soit, l'étude effectuée montre que comme dans le cas du 80P60B l'angle d'inclinaison des molécules reste constant en fonction de la température.

VII-1-5- CONCLUSION

Nous avons montré que la relaxation diélectrique permet d'obtenir dans certains cas, des informations sur l'angle d'inclinaison des molécules dans la phase S_C de composés présentant une transition de type S_C -N. En général, quatre déterminations de cet angle sont possibles. La plus précise utilise le domaine M.F. lié à la composante dipolaire longitudinale de la molécule. Dans ce cas, la valeur de l'angle pour le 80P60B est obtenue avec une erreur de $\pm 2^\circ$. Cependant, lorsque cette composante est nulle, la détermination est encore possible en utilisant le domaine H.F. lié à la composante transversale de la molécule. Dans ce cas l'erreur est plus difficile à chiffrer car de nombreux paramètres interviennent dans les différentes déterminations. On peut simplement signaler que l'erreur est supérieure à celle de la première détermination.

VII-2- ETUDE DE LA PHASE S_C POUR DES MATERIAUX PRESENTANT UNE TRANSITION $S_C - S_A$

VII-2-1- METHODE D'ETUDE EXPERIMENTALE

L'alignement de la phase S_A est obtenue, de façon habituelle, par descente lente de la température à partir de la phase nématique, l'échantillon étant soumis à un champ magnétique de 12 kG. La structure en plans smectiques étant alors défini, le champ peut être supprimé et la phase S_C est simplement obtenue par descente en température. Compte tenu de l'étude précédente concernant le cas de la transition $S_C - N$, nous faisons les hypothèses suivantes :

- en phase S_C la normale \vec{OP} aux plans smectiques, définie par l'orientation en S_A , garde la même direction quels que soient la température de l'échantillon et le champ magnétique \vec{H} que l'on peut appliquer à celui-ci.
- L'application de \vec{H} modifie uniquement l'orientation des molécules de telle sorte que l'angle entre \vec{H} et l'axe moléculaire soit minimum,
- Dans tous les cas, l'axe moléculaire garde son inclinaison Ω par rapport à la normale OP .

Dans l'étude expérimentale, nous avons distingué les deux directions de mesure suivantes :

- . $\vec{E} // \vec{OP}$ qui correspond à $\vec{E} // \vec{n}$ en phases N et S_A
- . $\vec{E} \perp \vec{OP}$ qui correspond à $\vec{E} \perp \vec{n}$ en phases N et S_A

En phase S_C un champ orientateur \vec{H} pourra être appliqué suivant une direction repérée par rapport à \vec{OP} et à \vec{E} . L'analyse des spectres relevés se fait en utilisant les fonctions de corrélations A-III-3.

Nous avons effectué l'étude expérimentale de cette phase S_C sur le $\overline{9S5}^{[11]}$ qui présente une transition $S_A \rightarrow S_C$ à température décroissante.

VII-2-2- REGIME STATIQUE

L'évolution de la permittivité statique est donnée figure IV-57. La mesure dans la phase S_C a été faite en l'absence de champ magnétique appliqué. Il n'est en effet pas possible d'obtenir une structure avec la direction moyenne des molécules parallèle ou perpendiculaire au champ électrique à l'aide d'un champ magnétique. Par conséquent, la valeur de ϵ'_S dans cette phase n'a pas une signification aussi simple que dans les cas précédents. Les résultats obtenus appellent toutefois les remarques suivantes. L'anisotropie diélectrique est positive et la permittivité reste presque constante dans la phase nématique. Mais ϵ_{ij} décroît assez brusquement à la transition $S_A - N$. Ce résultat est reproductible et nous avons vérifié le fait qu'un champ magnétique de 3 kG suffisait pour orienter l'échantillon (voir exemple

donné figure III-6). Par conséquent, cette évolution ne semble pas être due à un mauvais alignement de l'échantillon. Enfin, on note une continuité dans le relevé à la transition $S_C - S_A$ pour les deux directions de mesure, ce qui semble indiquer que l'orientation des plans smectiques n'est pas perturbée à cette transition.

VII-2-3- REGIME DYNAMIQUE

a) Direction de mesure $\vec{E} // \vec{OP}$

La figure IV-58 montre les spectres relevés dans les phases N, S_A et S_C . Dans cette dernière phase, le relevé est fait sans champ \vec{H} orientateur. Pour cette direction, l'application de \vec{H} dans une direction quelconque n'aurait aucun effet sur le spectre puisque la projection des moments dipolaires de la molécule sur \vec{OP} serait inchangée. On remarque dans les trois phases l'existence d'un domaine M.F. caractéristique du mouvement de basculement des molécules. La figure IV-60 montre l'évolution de la fréquence critique F_C de ce domaine avec la température.

On note l'existence d'un saut à la transition $S_A - N$, puisque F_C varie brutalement dans un rapport 1,5. L'énergie d'activation apparente du mécanisme de basculement qui est la même dans les phases S_A et S_C (1.02 eV) est un peu plus forte en phase N. Ce résultat ainsi que la variation de ϵ'_S observée précédemment montre qu'une modification des forces d'interaction à courte distance semble se produire à la transition $S_A - N$.

Par contre, la continuité du diagramme dans les phases S_A et S_C indique que le mécanisme de basculement des molécules s'effectue de la même façon dans ces deux phases.

b) Direction de mesure $\vec{E} \perp \vec{OP}$

La figure IV-59 montre un domaine H.F. lié à la rotation et à la libration des molécules. Elle montre surtout qu'en phase S_A le domaine M.F. dû au basculement n'apparaît pas ce qui indique que notre échantillon est parfaitement orienté dans cette phase.

Par contre, dans la phase S_C , ce domaine M.F. apparaît avec une amplitude d'autant plus grande que la température est faible. De plus, cette amplitude dépend de la direction du champ orientateur \vec{H} appliqué. En particulier, elle est maximum pour $\vec{H} // \vec{E}$ et très faible pour $\vec{H} \perp \vec{E}$.

VII-2-4- CALCUL DE L'ANGLE D'INCLINAISON Ω DES MOLECULES

a) Méthode de calcul

Pour déterminer l'angle Ω nous pouvons analyser l'amplitude du domaine M.F. en fonction de la configuration moléculaire. Les fonctions de corrélation à considérer ne comportent que les termes liés à μ_z^2 et à τ_{00}^1 . L'étude porte sur les deux situations suivantes :

. $\vec{E} // \vec{OP}$

Les relations A-III-3 donnent :

$$\phi_z(t) = \cos^2 \Omega \cdot \phi_{00}(t) \cdot \mu_z^2$$

puisque toutes les molécules sont inclinées de Ω par rapport à OP .

. $\vec{E} \perp \vec{OP}$

Si dans cette direction de mesure, on applique $\vec{H} // \vec{E}$, les molécules vont se placer dans un plan contenant \vec{H} et \vec{OP} .

Les relations A-III-3 donnent :

$$\phi_x(t) = \sin^2 \Omega \cdot \phi_{00}(t) \cdot \mu_z^2$$

Le rapport des amplitudes δ du domaine M.F. obtenu dans ces deux directions de mesure permet donc d'obtenir Ω . On a :

$$\text{tg}^2 \Omega = \frac{\delta_{\perp}}{\delta_{//}}$$

b) Résultats obtenus

Le tableau VII-5 donne la valeur des amplitudes relevées à différentes températures ainsi que la valeur de Ω calculée.

Température(°C)	40	45	50	55	60	61	62	62,3
δ_{\perp}	0,155	0,16	0,145	0,115	0,056	0,04	0,022	0,008
$\delta_{//}$	0,21	0,25	0,26	0,28	0,31	0,31	0,32	0,32
Ω (degrés)	40,7	38,7	36,8	32,7	23	19,8	14,7	9

Tableau VII-5 : Amplitudes. du domaine M.F. et valeurs de Ω

Sur la figure VII-5, nous avons tracé l'évolution de Ω en fonction de la température.

c) Interprétation

La courbe $\Omega = f(T)$ a une allure tout à fait comparable à celle publiée pour d'autres composés présentant cette transition $S_C - S_A$ [12-14].

La valeur assez élevée ($40,7^\circ$) que nous obtenons en basse température ne semble pas incompatible avec la structure de la phase S_C puisqu'un angle de 45° a été mesuré en diffraction de rayons X sur le DOBCP et qu'un modèle statistique prévoit comme valeur maximale $49,1^\circ$ [15].

Mme Levelut a relevé, en diffraction de rayons X, des spectres à différentes températures sur un échantillon de 9S5 non orienté. L'exploitation des clichés permet de suivre l'évolution de l'épaisseur des couches smectiques depuis la phase S_A jusqu'à la phase S_C en basse température. On obtient une valeur de Ω par la relation :

$$\cos \Omega = \frac{d_C}{d_A}$$

où d_C et d_A désignent les épaisseurs des couches en phase S_C et S_A respectivement. Les résultats sont indiqués dans le tableau VII-6.

T (°C)	42	50	55	60	61	64(SA)
d(Å)	28,32	28,32	28,44	28,95	29,09	29,49
Ω (degrés)	16,2	16,2	15,3	11	9,5	0

Tableau VII-6 : Evolution de l'épaisseur des couches smectiques et de Ω en fonction de la température

Nous avons reporté ces valeurs sur la figure VII-5 et nous remarquons que, pour les deux méthodes de mesure, si le sens de variation est identique, les valeurs absolues sont très différentes.

Pour expliquer un tel écart il est possible de suggérer plusieurs hypothèses.

Tout d'abord, comme nous l'avons déjà signalé lors de l'étude du 80P60B, il faudrait tenir compte du coefficient K_i dans le calcul du rapport des amplitudes des domaines relatifs aux deux directions de mesures différentes. Compte tenu des valeurs numériques à $T = 40^\circ\text{C}$ ce coefficient, donné par les relations A-I-5, prend les valeurs suivantes : $K_{\perp} = 1,04$ et $K_{\parallel} = 1,05$. Le rapport de ces valeurs est voisin de 1 et n'a donc pratiquement pas d'influence sur la valeur de Ω calculée.

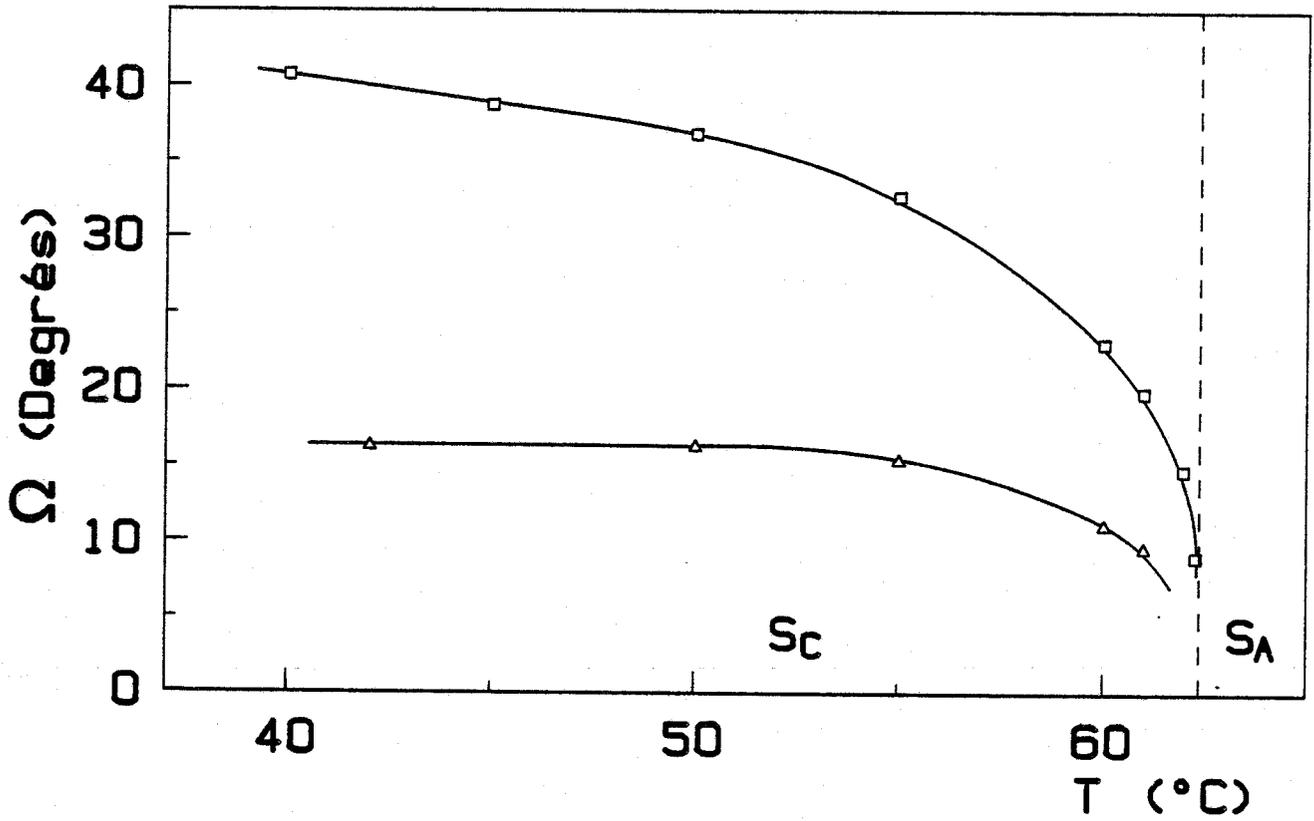


Figure VII-5- Evolution de Ω avec la température pour le 9S5

□ : relaxation diélectrique

△ : diffraction de rayons X

Ensuite, nous avons vu que l'alignement de la phase S_A pour $\vec{E} \perp \vec{n}$ était correcte mais un doute subsiste quant à la direction $\vec{E} \parallel \vec{n}$. Aussi, nous avons fait une estimation numérique en considérant que ϵ_{ij} gardait en phase S_A la valeur mesurée en phase N. Ce calcul aboutit à diminuer seulement de quelques degrés la valeur de Ω ce qui ne permet pas de rendre compte de l'écart observé.

Il faut aussi signaler que l'évolution de l'angle d'inclinaison et donc de l'épaisseur des couches smectiques doit entraîner au sein de l'échantillon des contraintes mécaniques qui peuvent modifier la structure.

On peut aussi faire intervenir d'autres hypothèses et en particulier, nous pouvons tenter de comparer les paramètres mesurés dans la structure smectique par les deux méthodes de mesure. Nous avons déjà signalé lors de l'étude du DOBCP l'existence d'un modèle "Zigzag" proposé par certains auteurs^[10] permettant d'interpréter les écarts entre les valeurs d'angle obtenues par les méthodes de conoscopie et de diffraction de rayons X. Ce modèle suppose que la partie centrale rigide de la molécule impose l'inclinaison de l'axe optique tandis que les chaînes d'extrémités sont en moyenne plus proches de la normale aux couches. Nous avons appliqué ce modèle à la molécule de 9S5 et compte tenu des dimensions suivantes :

- longueur de la molécule étendue : $\sim 32 \text{ \AA}$ (stéréo-modèle)
- épaisseur de couche en phase S_A : $29,5 \text{ \AA}$
- épaisseur de couche en phase S_C : $29,5 \text{ \AA} \leq d \leq 28,3 \text{ \AA}$

il est possible de montrer que la configuration donnée par la figure VII-6 permet d'interpréter les valeurs obtenues par les deux méthodes que nous avons exploitées.

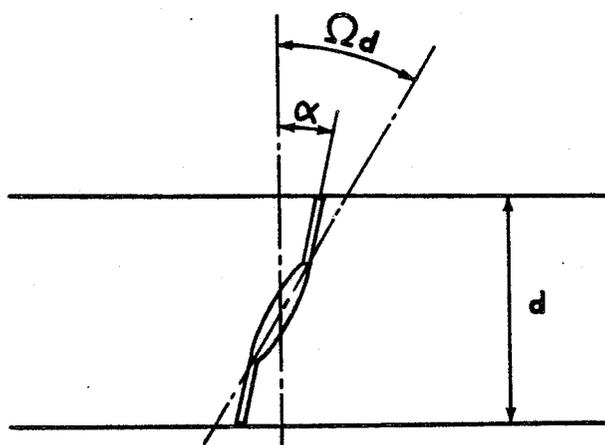


Figure VII-6 : Modèle moléculaire possible pour la phase S_C du 9S5

Sur cette figure, nous avons fait apparaître les paramètres suivants :

d : épaisseur de couche mesurée en diffraction de rayons X,

Ω_d : angle calculé à partir de la relaxation diélectrique,

α : angle relatif aux chaînes d'extrémités compris entre 15 et 30°.

Ce modèle permet donc d'interpréter à la fois les résultats obtenus en rayons X et la valeur de Ω fournie par la relaxation diélectrique, en tenant compte du fait que cette dernière méthode est sensible au mouvement du dipôle résultant porté par la partie centrale rigide de la molécule.

VII-3-CONCLUSION

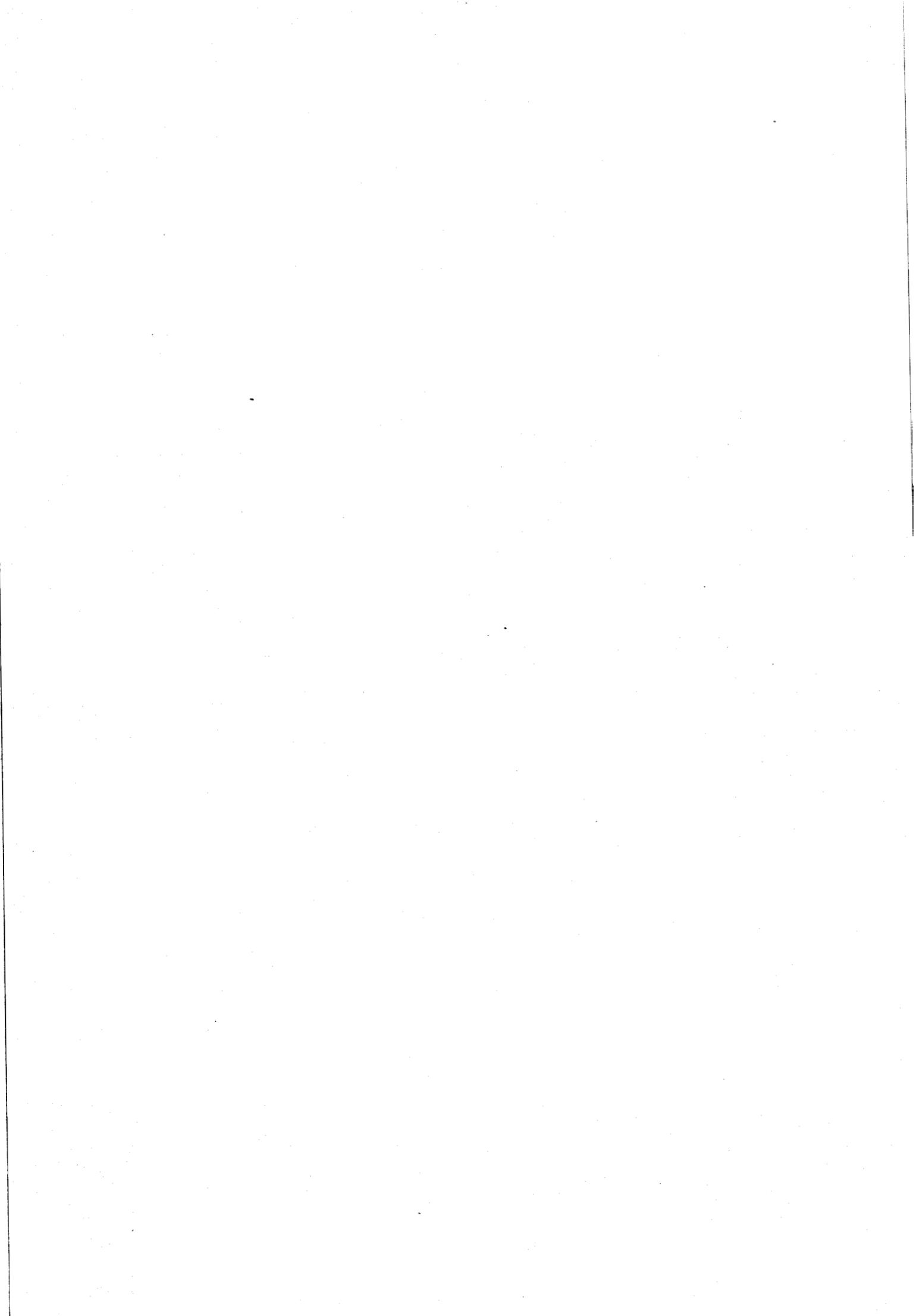
La relaxation diélectrique permet d'obtenir un certain nombre d'informations sur la phase smectique C des cristaux liquides.

D'une part, elle met en évidence dans cette phase, pour les trois produits étudiés, les mouvements moléculaires qui existent dans les autres phases nématique ou smectiques et en particulier la rotation de la molécule autour de son axe longitudinal.

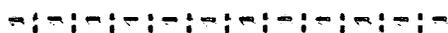
D'autre part, cette méthode permet d'obtenir des informations sur l'angle Ω d'inclinaison des molécules. Nous avons vu qu'en général plusieurs déterminations sont possibles. Le cas le plus favorable est obtenu lorsque le moment dipolaire a une composante longitudinale suffisante. Toutefois, dans le cas général, nous avons montré que l'ordre de grandeur de Ω pouvait être obtenu.

Cependant la définition de cet angle dépend de la méthode de mesure choisie. En effet, chaque technique renseigne sur des paramètres particuliers de la structure: inclinaison du corps rigide de la molécule, épaisseur des couches smectiques, inclinaison de l'axe moléculaire...Par conséquent, suivant les produits étudiés la comparaison des résultats peut être difficile.

Quoi qu'il en soit, nous avons aussi montré que le comportement de Ω en fonction de la température peut être suivi à l'aide de la relaxation diélectrique.



C O N C L U S I O N



Dans ce travail, nous avons présenté une analyse de la relaxation diélectrique à large bande de fréquences dans les phases smectiques de cristaux liquides.

En préambule des conclusions générales, établies au cours de cette analyse, rappelons que compte tenu du polymorphisme assez riche choisi, nous avons rencontré deux difficultés essentielles.

La première difficulté était de mesurer la permittivité d'échantillons de cristaux liquides très divers et existant en très petites quantités. Pour résoudre ce problème, nous avons dû réaliser une cellule utilisable dans une grande bande de fréquences (du continu à 1 GHz), capable de maintenir le matériau à 200°C avec un gradient de température négligeable pour cette caractérisation. De plus, grâce à la structure choisie le champ électrique est homogène dans tout l'échantillon qui peut être orienté par un champ magnétique extérieur.

La deuxième difficulté était de classer les informations obtenues à partir du très grand nombre de spectres relevés. Chacun d'eux révélait, a priori, des caractéristiques particulières au composé étudié.

Pour analyser de façon systématique l'ensemble de ces résultats nous avons complété le formalisme théorique développé par Nordio, Rigatti et Segre dans le cas de la phase nématique. Ce formalisme s'est révélé un outil bien adapté pour interpréter de façon tout à fait générale une partie du spectre expérimental relevé dans chaque cas. Cette analyse a permis de dégager deux conclusions concernant l'ensemble de nos résultats.

Premièrement, dans tous les cas certaines zones des spectres diélectriques sont bien expliquées par le formalisme théorique. Une de ces zones est relative au domaine moyenne fréquence de type Debye obtenu lorsque le champ électrique \vec{E} est parallèle au directeur \vec{n} . Les autres concernent une partie de la relaxation haute fréquence relevée pour $\vec{E} // \vec{n}$ et $\vec{E} \perp \vec{n}$. Ces phénomènes de relaxation sont liés aux mouvements de la molécule considérée comme une entité rigide. Il s'agit respectivement du mouvement de réorientation de la molécule autour de son axe transversal, que nous avons appelé "basculement", et des mouvements de libration autour de ce même axe et enfin de rotation autour de l'axe longitudinal. Ces mécanismes correspondent aux mouvements de molécules plongées dans un potentiel caractérisant l'ordre à grande distance.

Cette conclusion fixe le domaine d'application du formalisme et ses limites pour l'interprétation des spectres diélectriques. En particulier, elle montre que la relaxation liée au mouvement de basculement des molécules est bien expliquée. Cette information est particulièrement intéressante car elle est relative à un mécanisme simple et précis, et elle peut être, de ce fait, exploitée avantageusement.

Deuxièmement, pour chaque produit ou chaque phase, il existe des zones dans les spectres qui ne peuvent être expliquées par le formalisme précédent et qui sont dues essentiellement à deux causes. D'une part, la zone basse fréquence est toujours affectée par des interactions entre molécules voisines qui entraînent des corrélations à courte distance dans les mouvements moléculaires. D'autre part, il existe toujours des zones situées en haute fréquence liées à des mouvements intramoléculaires. Ainsi, dans la phase S_{Ad} des cyanobiphényles, nous avons montré que la partie basse fréquence du spectre relevé dans la direction de mesure $\vec{E} \perp \vec{n}$ mettait en évidence l'influence des mouvements hydrodynamiques. De même, l'étude d'un mélange binaire a permis d'attribuer un domaine de relaxation lié au mouvement de réorientation des molécules de chaque composé lorsque la structure présente un arrangement de type bicouche. Dans ces conditions, les interactions entre une molécule et son environnement sont différentes pour chaque type de molécules. Nous avons montré aussi, qu'en plus de l'ordre antiferroélectrique perpendiculaire aux couches qui caractérise cette phase, ces interactions peuvent être à l'origine d'un ordre ferroélectrique dans chaque monocouche constituant la structure bicouche.

Enfin, dans les phases très ordonnées, les variations de fréquences critiques à la transition S_B-S_A pour le domaine de basculement ou à la transition S_E-S_B pour le domaine de rotation mettent bien en évidence les effets stériques entre molécules voisines qui gênent sans les bloquer les mouvements moléculaires. Cette étude a d'ailleurs permis d'obtenir dans le cas de la phase S_E la valeur du temps de résidence d'une molécule dans chacune de ses positions d'équilibre pour le mouvement de réorientation autour de son grand axe. Ces résultats caractérisent l'ordre local qui existe dans ces phases très ordonnées.

Pour interpréter la partie haute fréquence des spectres dans les deux directions de mesure, nous avons indiqué qu'il faut prendre en compte l'influence des mécanismes de rotation et de libration des chaînes. Dans le cas où la molécule possède une chaîne qui comporte plusieurs parties supportant des moments dipolaires, les mouvements de chacune de ces parties entraînent un domaine de relaxation. Ces effets contribuent dans certains cas à compliquer notablement cette partie haute fréquence.

Tous ces mécanismes de relaxation moléculaire s'effectuent avec une énergie d'activation qui, a priori, semble être facilement obtenue en effectuant une étude à température variable. Cependant, nous avons montré qu'il fallait utiliser avec prudence la valeur d'énergie déduite des mesures. En effet, la loi d'Arrhénius n'est pas toujours applicable. C'est pourquoi, nous avons utilisé le terme d'énergie d'activation "apparente" dans notre étude. Par contre, nous avons montré que les variations d'énergie sont qualitativement significatives car elle sont en général liées à une modification de structure de phase. Ainsi, nous avons vu que l'énergie prend souvent une valeur plus faible dans la phase S_{Ad} que dans la phase N et que cette variation

pouvait être expliquée par la forme dissymétrique du potentiel orientateur. De même, l'augmentation d'énergie dans la phase S_{A2} semble liée aux interactions supplémentaires entre molécules qui apparaissent dans cette phase et caractérise ainsi l'ordre local de cette structure.

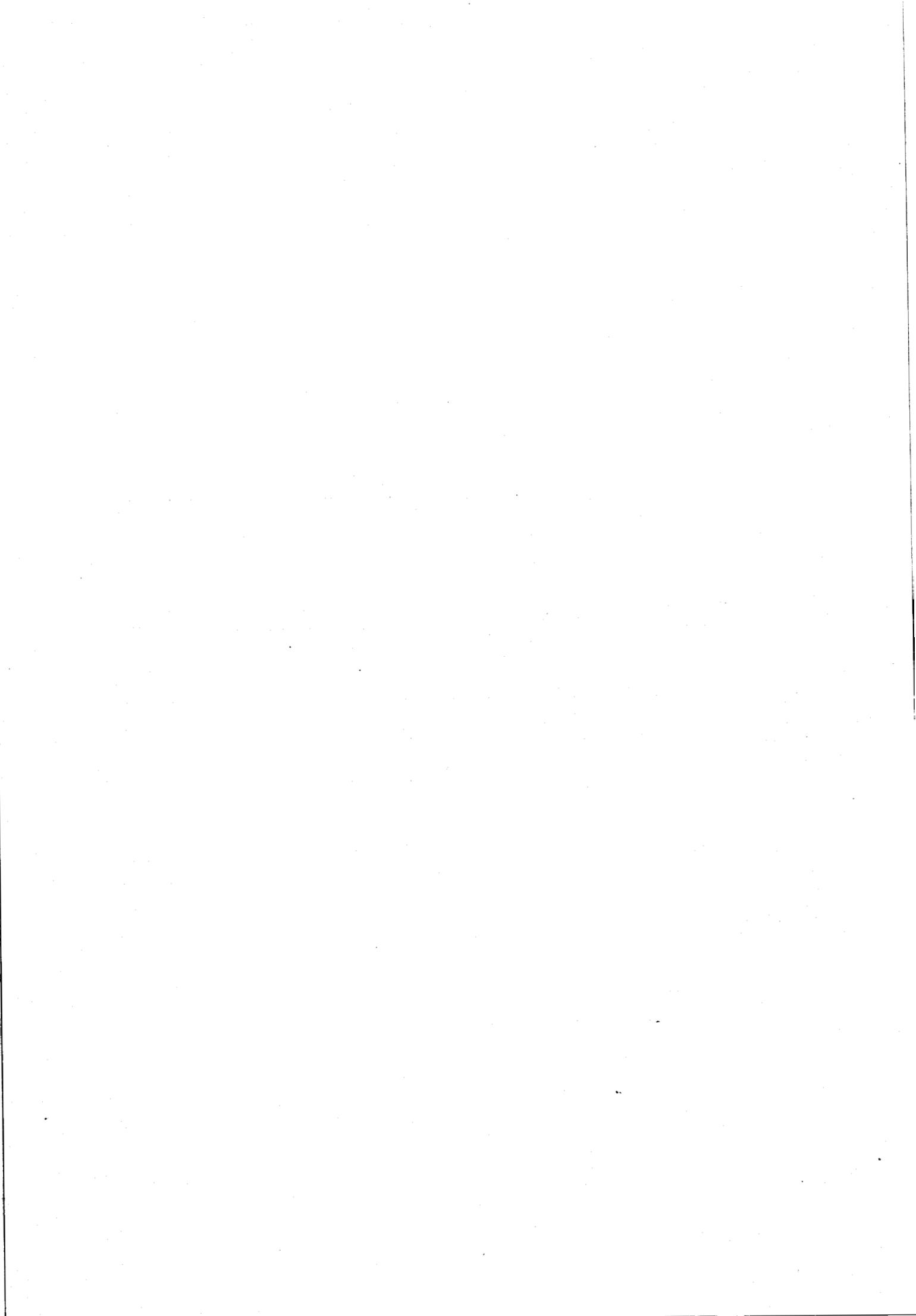
Finalement, l'utilisation du formalisme théorique dans un contexte précis, a permis d'obtenir des informations quantitatives sur la phase smectique C. Nous avons montré que l'angle d'inclinaison des molécules pouvait être déduit des spectres que ce soit pour des matériaux présentant une transition de type S_C-N ou S_C-S_A . L'évolution de cet angle en fonction de la température correspond à celle donnée par d'autres techniques, cependant les valeurs absolues diffèrent dans certains cas. Ceci peut s'expliquer par la définition de cet angle qui dépend de la méthode de mesure choisie.

Au terme de ce travail, nous pensons avoir répondu à la question : quelles informations, la relaxation diélectrique apporte-t-elle sur les phases smectiques des cristaux liquides ?

Si certaines informations sont générales à toutes les phases et à tous les produits, d'autres sont spécifiques à chaque structure. Ces dernières ont par conséquent un intérêt fondamental puisqu'elles sont relatives à des interactions particulières. Nous pensons aussi avoir développé et rendu opérationnel un outil de travail qui doit faciliter la caractérisation de matériaux mésomorphes présentant un polymorphisme varié. En particulier, cet outil devrait permettre l'étude de nouvelles phases smectiques récemment découvertes dans les mésomorphes calamitiques telle la phase S_C de type bicouche. De même, il doit pouvoir être appliqué aux mésophases disquotiques à condition que les molécules de ces matériaux soient polaires.

Nous pensons que pour améliorer le modèle utilisé il serait nécessaire d'étendre la théorie de Nordio *et al* en faisant intervenir les interactions entre molécules voisines. Ceci nécessite le calcul de la fonction d'autocorrélation d'un système diélectrique constitué, non plus d'une seule molécule comme dans la théorie utilisée, mais de la molécule test entourée de ses plus proches voisines. Cette extension est cependant difficile, en effet elle nécessite l'introduction d'hypothèses sur la nature des interactions qui se développent entre ces molécules.

Enfin, notons que certains des effets que nous avons mis en évidence, notamment sur la phase S_{A2} , pourraient être étudiés par simulation numérique. Certains travaux dans ce sens ont déjà été effectués [1-2].



A N N E X E I

RAPPELS SUR LES THÉORIES DIÉLECTRIQUES EN RÉGIME DYNAMIQUE.

A N N E X E I

RAPPELS SUR LES THÉORIES DIÉLECTRIQUES EN RÉGIME DYNAMIQUE.

De nombreuses études ont été consacrées pour obtenir une relation entre la constante diélectrique d'un milieu polaire qui est une grandeur macroscopique et la fonction d'autocorrélation microscopique relative à une petite région de ce milieu.

Glarum^[1] a été le premier à appliquer le formalisme de Kubo^[2] à un système caractérisé par un échantillon sphérique de matériau diélectrique placé dans un milieu de même constante diélectrique.

Cole^[3] a généralisé ce traitement au cas d'un milieu comportant des dipôles polarisables.

Fatuzzo et Mason^[4] ont critiqué ces traitements théoriques et ont proposé une formulation différente qui a été étendue par Klug et al^[5]. En utilisant le modèle de Onsager^[6] en dynamique, Nee et Zwanzig^[7] ont obtenu une expression identique de celle de Klug *et al.*

Toutes ces théories ont été analysées et critiquées par Titulaer et Deutch^[8] qui précisent le domaine d'application de chacune des relations obtenues. Finalement, ces auteurs prennent position en faveur de la formulation initiale de Fatuzzo-Mason.

Enfin, plus récemment, Luckhurst et Zannoni^[9], en utilisant le formalisme de la réponse linéaire indiqué par Titulaer et Deutch, ont proposé une relation assez générale. Celle-ci relie le tenseur permittivité complexe d'un système anisotrope à la fonction d'autocorrélation du moment dipolaire d'une petite région de ce milieu. Ce traitement s'applique par conséquent au cas des matériaux anisotropes.

Lorsque la permittivité du matériau à l'intérieur et à l'extérieur de cette petite région est identique la relation obtenue est la suivante :

$$\int [-\dot{\Phi}_{XX}(t)] = \frac{[\epsilon_{XX}(\omega) - \epsilon_{XX}(\infty)][\epsilon_{XX}(\infty) - n_{XX}(\omega) \{ \epsilon_{XX}(\omega) - \epsilon_{XX}(\infty) \}]}{[\epsilon_{XX}(0) - \epsilon_{XX}(\infty)][\epsilon_{XX}(0) - n_{XX}(0) \{ \epsilon_{XX}(0) - \epsilon_{XX}(\infty) \}]} \epsilon_{XX}(0) \epsilon_{XX}(\omega) \quad (\text{A-I-1})$$

où :

- $\epsilon_{XX}(\omega)$ sont les composantes principales du tenseur permittivité complexe à toutes les fréquences tandis que $\epsilon_{XX}(0)$ et $\epsilon_{XX}(\infty)$ sont celles aux fréquences respectivement nulle et infinie.

- $n_{XX}(\omega)$ sont les composantes principales du tenseur de dépolarisation. Elles dépendent de la forme de la petite région considérée, et on a : $\sum_i n_{ii}(\omega) = 1$

Dans le cas particulier d'une région sphérique :

$$n_{xx} = n_{yy} = n_{zz} = \frac{1}{3}$$

$-\dot{\Phi}_{ii}(t)$ est la dérivée du tenseur d'autocorrélation et \mathcal{L} désigne la transformée de Laplace :

$$\mathcal{L}[-\dot{\Phi}_{ii}(t)] = \int_0^{\infty} -\dot{\Phi}_{ii}(t) e^{-j\omega t} dt$$

Dans le cas des systèmes isotropes, la relation obtenue est identique à celle proposée par Klug *et al*^[5] et Nee et Zwanzig^[7]:

$$(\epsilon^* - \epsilon_{\infty})(2\epsilon^* + \epsilon_{\infty})/\epsilon^* = [(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})(2\epsilon_s + \epsilon_{\infty})/\epsilon_s] \mathcal{L}[-\dot{\Phi}(t)] \quad (A-I-2)$$

où ϵ^* désigne la permittivité complexe à toute fréquence.

Dans cette relation, les permittivités aux fréquences nulle ϵ_s et infinie ϵ_{∞} sont reliées par la relation^[7] :

$$\epsilon_s - \epsilon_{\infty} = K \cdot \frac{N\langle\mu^2\rangle}{3kT} \quad (A-I-3)$$

avec
$$K = \frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s + \epsilon_{\infty}}$$

où N est le nombre de molécules polaires par unité de volume.

$\langle\mu^2\rangle = \langle\vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(0)\rangle$ où $\vec{\mu}$ désigne le moment du dipôle porté par la molécule.

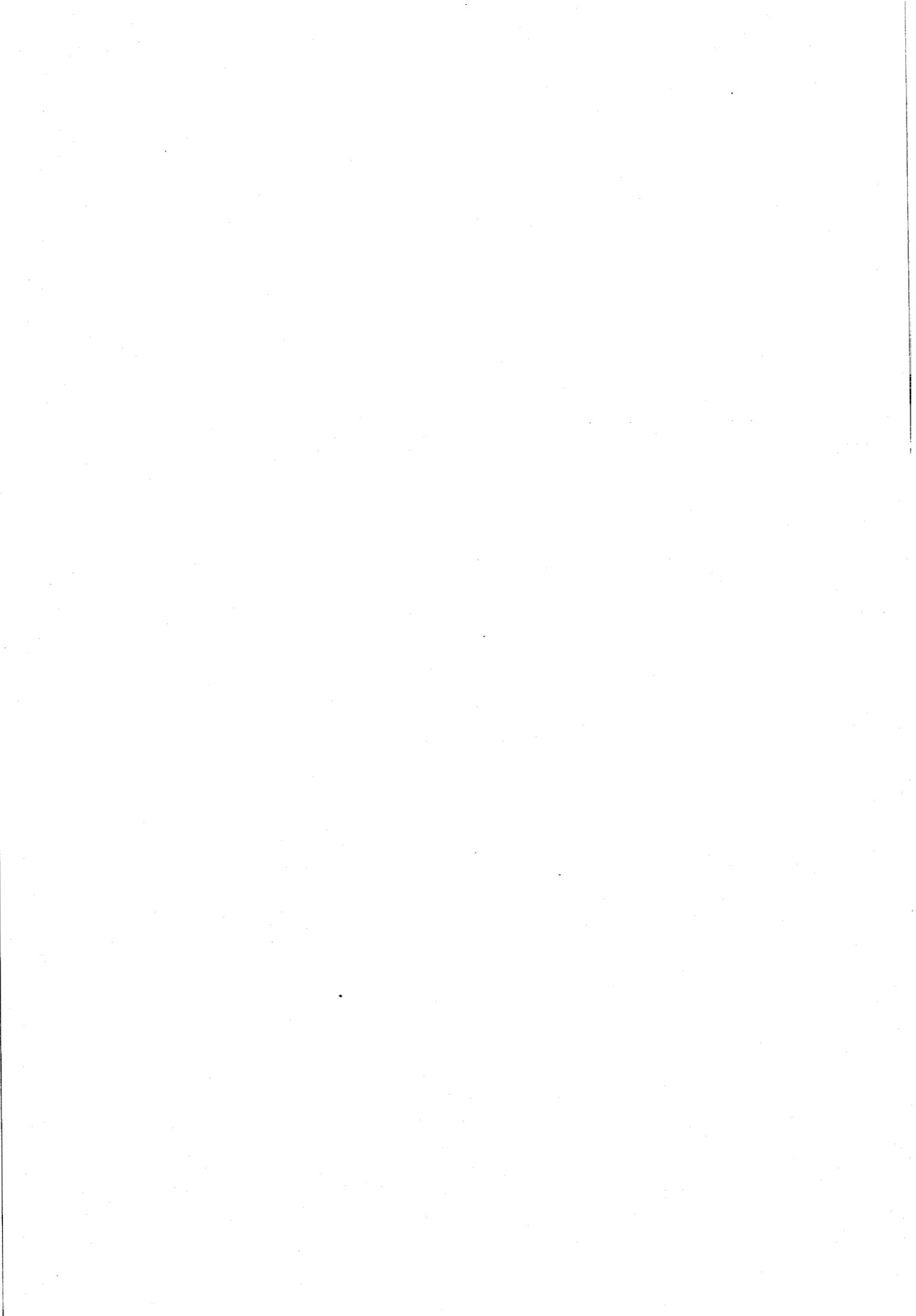
Luckhurst et Zannoni ont montré que la relation (A-I-2) pouvait s'appliquer au cas des cristaux liquides si l'on considère la petite région de l'échantillon composée de plusieurs molécules et de forme sphérique. On a alors les relations suivantes :

$$(\epsilon_i^* - \epsilon_{\infty i})(2\epsilon_i^* + \epsilon_{\infty i})/\epsilon_i^* = [(\epsilon_{s_i} - \epsilon_{\infty i})(2\epsilon_{s_i} + \epsilon_{\infty i})/\epsilon_{s_i}] \mathcal{L}[-\dot{\Phi}_i(t)] \quad (A-I-4)$$

avec :
$$\epsilon_{s_i} - \epsilon_{\infty i} = K_i \cdot \frac{N\langle\mu^2\rangle}{3kT}$$

$$K_i = \frac{3\epsilon_{s_i}}{2\epsilon_{s_i} + \epsilon_{\infty i}} \quad (A-I-5)$$

$\epsilon_{s_i} - \epsilon_{\infty i}$ caractérise l'amplitude du domaine de relaxation pour une direction de mesure donnée ($i = //, \perp$). Dans le cas général, les coefficients K_i relatifs aux domaines de relaxation de chaque direction de mesure sont donc différents.



A N N E X E II

THÉORIE DE LA RELAXATION DIÉLECTRIQUE DANS LES CRISTAUX LIQUIDES
DÉVELOPPÉE PAR NORDIO, RIGATTI ET SÉGRÉ.

A N N E X E II

THÉORIE DE LA RELAXATION DIÉLECTRIQUE DANS LES CRISTAUX LIQUIDES DÉVELOPPÉE PAR NORDIO, RIGATTI ET SÉGRÉ,

Nordio *et al*^[10] ont calculé les fonctions de corrélation dépendantes du temps relatives aux composantes du moment dipolaire. Le développement mathématique effectué sous une forme très générale permet d'étudier les effets d'un potentiel orientateur de forme variée ainsi que ceux du tenseur de diffusion.

Nous présentons ici l'essentiel de cette théorie qui permet d'obtenir les fonctions de corrélation dans les deux directions de mesure $\vec{E} \parallel \vec{n}$ et $\vec{E} \perp \vec{n}$. Rappelons que ce formalisme a déjà été étudié et appliqué dans le cas de la phase nématique par D. LIPPENS^[11] et J.M. WACRENIER^[12]. Nous avons poursuivi ce travail afin d'obtenir l'ensemble le plus complet possible donnant l'évolution des différents paramètres de ce formalisme en fonction du paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$.

I - FONCTIONS DE CORRELATION DANS LA PHASE NEMATIQUE

Soit X Y Z un système de coordonnées attaché au laboratoire avec OZ dirigé suivant l'axe optique du cristal liquide. Soit x y z un deuxième système de coordonnées attaché cette fois à une molécule avec oz dirigé suivant l'axe moléculaire longitudinal.

Ces deux systèmes sont reliés par les angles d'Euler (α, β, γ) qui varient dans le temps. Les composantes de $\mu(t)$ dans le système du laboratoire sont données par :

$$\begin{aligned} \mu_Z(t) &= \sum_P (-1)^P \cdot D_{0,-P}^1(t) \cdot \mu'(1,P) \\ \mu_X(t) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_P (-1)^P \left[D_{-1,-P}^1(t) - D_{1,-P}^1(t) \right] \mu'(1,P) \\ \mu_Y(t) &= -\frac{i}{\sqrt{2}} \sum_P (-1)^P \left[D_{-1,-P}^1(t) + D_{1,-P}^1(t) \right] \mu'(1,P) \end{aligned} \quad (A-II-1)$$

où $D_{\alpha\beta\gamma}^j$ ($\alpha\beta\gamma$) sont les éléments de matrices de rotation de Wigner^[13] dépendantes du temps et $\mu'(1,P)$ sont les composantes du tenseur irréductible obtenues à partir des composantes μ_x, μ_y, μ_z :

$$\begin{aligned} \mu'(1,0) &= \mu_z \\ \mu'(1,\pm 1) &= \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (\mu_x \pm i \mu_y) \end{aligned} \quad (A-II-2)$$

Le calcul de $\langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(t) \rangle$ se ramène au calcul des fonctions de corrélation des matrices de Wigner :

$$\langle D_{\ell m}^1(0) \cdot D_{\ell' m'}^{1*}(t) \rangle = \int d\Omega_0 D_{\ell m}^1(\Omega_0) P(\Omega_0) \int d\Omega D_{\ell' m'}^{1*}(\Omega) P(\Omega_0, \Omega, t) \quad (\text{A-II-3})$$

Dans cette expression, $P(\Omega)$ est la fonction de distribution des moments dipolaires et $P(\Omega_0, \Omega, t)$ la fonction de probabilité conditionnelle. Ces fonctions sont obtenues en résolvant l'équation de diffusion pour des molécules soumises à un potentiel nématique V_N :

$$\nabla_{\Omega}^2 f + \frac{1}{kT} \text{div} [f \cdot \text{grad} V_N] = \frac{1}{D_{\perp}} \cdot \frac{\partial f}{\partial t} \quad (\text{A-II-4})$$

Soit, en introduisant un opérateur R :

$$Rf = \nabla_{\Omega}^2 f + \frac{1}{2kT} [\nabla_{\Omega}^2 f V_N + f(\nabla_{\Omega}^2 V_N) - V_N (\nabla_{\Omega}^2 f)] \quad (\text{A-II-5})$$

$$Rf = \frac{1}{D_{\perp}} \cdot \frac{\partial f}{\partial t}$$

Lorsqu'on exprime le potentiel nématique sous la forme d'une série de polynômes de Legendre $\frac{V_N}{kT} = \sum_n \lambda_n P_n(\cos \beta)$ et que l'on développe f et V_N en éléments de matrices de Wigner :

$$f(\Omega, t) = \sum_{j \ell m} c_{\ell m}^j(t) \cdot D_{\ell m}^j(\alpha, \beta, \gamma) \quad (\text{A-II-6})$$

$$V_N = kT \sum_n \lambda_n D_{00}^n(0, \beta, 0)$$

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

$$R_{j \ell m}^{j' \ell' m'} = - [j(j+1) + (D_{\parallel}/D_{\perp} - 1) m^2] \delta_{j j'} - \frac{1}{2} \sum_n \lambda_n [j(j+1) - j'(j'+1) + n(n+1)] \quad (\text{A-II-7})$$

$$\times C(n, j', j, 0, \ell) \cdot C(n, j', 0, m)$$

La solution générale de l'équation de diffusion est de la forme :

$$f(\Omega, t) = \sum_{k \ell m} a_{k \ell m}(0) \exp(D_{\perp} \alpha_{\ell m}^k t) \psi_{k \ell m}(\Omega) \quad (\text{A-II-8})$$

avec $\psi_{k \ell m}(\Omega) = \sum_j X_{jk}^{\ell m} D_{\ell m}^j(\Omega)$

Pour tout couple (ℓm) les matrices X et les racines α^k sont obtenues par résolution de :

$$X^{-1} R X = \alpha \quad (\text{A-II-9})$$

Le problème peut donc être ramené à un calcul de valeurs propres. La probabilité conditionnelle $P(\Omega_0, \Omega, t)$ est obtenue avec la condition initiale $f(\Omega, 0) = \delta(\Omega, \Omega_0)$:

$$P(\Omega_0, \Omega, t) = \sum_{ijk\ell m} (2i+1) X_{ki}^{-1(\ell m)} X_{jk}^{(\ell m)} \exp(D_{\perp} \alpha_{\ell m}^k t) D_{\ell m}^{i*}(\Omega_0) D_{\ell m}^j(\Omega) \quad (\text{A-II-10})$$

La fonction de distribution angulaire $P(\Omega)$ est obtenue en faisant tendre t vers l'infini. L'analyse de la structure de la matrice $R^{\ell m}$ montre que pour $\ell = m = 0$ les éléments R_{0j}^{00} sont tous nuls ainsi la plus petite racine α_{00}^0 est nulle quelle que soit la valeur du paramètre λ_n . De ce fait, $X_{oi}^{-1} = X_{00}^{-1} \delta_{oi}$ et on a :

$$P(\Omega) = X_{00}^{-1} \sum_j X_{j0} D_{00}^j(\Omega) \quad (\text{A-II-11})$$

Compte-tenu des relations d'orthogonalité des matrices de Wigner la fonction de corrélation des matrices de Wigner peut être écrite :

$$\langle D_{\ell m}^1(0) D_{\ell m}^{1*}(t) \rangle = \frac{1}{3} \sum_{ijk} (2j+1) X_{ki}^{-1(\ell m)} X_{lk}^{(\ell m)} \exp(D_{\perp} \alpha_{\ell m}^k t) \quad (\text{A-II-12})$$

$$\times \langle D_{00}^j \rangle C(j, 1, i, 0, \ell) \cdot C(j, 1, i, 0, m)$$

où $\langle D_{00}^j \rangle = X_{00}^{-1} X_{j0} / (2j+1)$

Il est possible, compte-tenu des propriétés de symétrie des coefficients de Clebsch-Gordan, de calculer les fonctions d'autocorrélation des composantes du moment dipolaire :

$$\langle \mu_z(0) \mu_z(t) \rangle = \langle D_{00}^1(0) D_{00}^{1*}(t) \rangle \mu_z^2 + \langle D_{01}^1(0) D_{01}^{1*}(t) \rangle (\mu_x^2 + \mu_y^2) \quad (\text{A-II-13})$$

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

Nous pouvons écrire ces relations sous une forme condensée :

$$\Phi_z(t) = \Phi_{00}(t) \cdot \mu_z^2 + \Phi_{01}(t) \cdot (\mu_x^2 + \mu_y^2) \quad (A-II-14)$$

$$\Phi_x(t) = \Phi_{10}(t) \cdot \mu_z^2 + \Phi_{11}(t) \cdot (\mu_x^2 + \mu_y^2)$$

Dans ces expressions, rappelons que $\langle D_{\ell m}^1(0) \cdot D_{\ell m}^{1*}(t) \rangle$ sont les fonctions d'autocorrélation des éléments de matrice de Wigner. Ils peuvent s'écrire sous la forme d'une somme d'exponentielles décroissantes :

$$\Phi_{\ell m}(t) = \langle D_{\ell m}^1(0) \cdot D_{\ell m}^{1*}(t) \rangle = \sum_k A_{\ell m}^k \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\ell m}^k}\right) \quad (A-II-15)$$

en posant :

$$A_{\ell m}^k = \frac{1}{3} \sum_{ij} (2j+1) X_{ki}^{-1(\ell m)} X_{ik}^{(\ell m)} \langle D_{00}^j \rangle C(j,1,i,0,\ell) \cdot C(j,1,i,0,m)$$

$$(A-II-16)$$

$$\tau_{\ell m}^k = - \frac{1}{D_{\perp} \alpha_{\ell m}^k}$$

On fait ainsi apparaître les termes $A_{\ell m}^k$ et $\tau_{\ell m}^k$ qui caractérisent l'amplitude et le temps de corrélation de chaque mécanisme élémentaire responsable du domaine de relaxation.

Il est donc possible d'établir un ensemble de courbes théoriques reliant ces différents paramètres à une forme de potentiel donné. Cet ensemble constitue un outil de travail essentiel pour l'interprétation des spectres diélectriques. Précisons que dans l'article original, seules les valeurs de $\alpha_{\ell m}^1$ ont été présentées. D. LIPPENS^[11] a repris ce travail en calculant les temps et les amplitudes nécessaires à l'interprétation des spectres obtenus avec des molécules présentant un moment dipolaire colinéaire avec l'axe moléculaire. Nous avons poursuivi ce calcul de façon à disposer d'un ensemble complet de paramètres utilisables dans un cas général de molécules polaires.



II - ENSEMBLE DES PARAMETRES DE RELAXATION

1) FORME DU POTENTIEL ET RELATION AVEC $\langle P_2 \rangle$

Le calcul de la valeur des coefficients $\alpha_{\ell m}^k$ et $A_{\ell m}^k$ est fait pour un potentiel de forme donnée. Certains auteurs [14] ont montré que la phase nématique pouvait être décrite avec un potentiel du type :

$$\begin{aligned} \frac{V_N}{kT} &= \lambda_2 P_2 (\cos \beta) + \lambda_4 P_4 (\cos \beta) \\ &= + \frac{\lambda_2}{2} (3 \cos^2 \beta - 1) + \frac{\lambda_4}{8} (35 \cos^4 \beta - 30 \cos^2 \beta + 3) \end{aligned} \tag{A-II-17}$$

en ne gardant que les termes d'ordre 2 et 4 du développement en série des polynômes de Legendre.

Sur la figure A-II-1 nous montrons l'évolution de la forme du potentiel pour trois valeurs du rapport λ_4/λ_2 : $-\frac{1}{3}$, 0, $+\frac{1}{3}$ calculée pour $\langle P_2 \rangle = 0,605$.

L'évolution du paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ en fonction de λ_2 est facile à obtenir. Il suffit en effet de calculer $\langle P_2 \rangle$, défini par $\frac{\langle 3 \cos^2 \beta - 1 \rangle}{2}$, en supposant une loi statistique du type de Boltzmann :

$$\langle \cos^2 \beta \rangle = \frac{\int_0^\pi \cos^2 \beta e^{-V_N/kT} \sin \beta d\beta}{\int_0^\pi e^{-V_N/kT} \sin \beta d\beta} \tag{A-II-18}$$

La figure A-II-2 montre l'évolution de $\langle P_2 \rangle$ en fonction de λ_2 pour les trois rapports $\lambda_4/\lambda_2 = -\frac{1}{3}$, 0, $1/3$. Nous avons représenté par des croix les points calculés numériquement correspondant à $\lambda_4 = 0$.

2) CALCUL DES PARAMETRES $\alpha_{\ell m}^k$ et $A_{\ell m}^k$

Les matrices $R^{\ell m}$ sont construites à partir de l'expression analytique de chacun de leurs éléments que nous rappelons ici :

$$\begin{aligned} R_{jj'}^{\ell m} &= - [j(j+1) + (D_{\parallel}/D_{\perp} - 1)m^2] \delta_{jj'} - \frac{1}{2} \sum_n \lambda_n [j(j+1) - j'(j'+1) + n(n+1)] \\ &\quad \times C(n, j', j, 0, \ell) \cdot C(n, j, j', 0, \ell) \end{aligned} \tag{A-II-19}$$

Les matrices sont établies numériquement jusqu'à l'ordre 30 ce qui permet d'obtenir les valeurs propres $\alpha_{\ell m}^k$ avec une très bonne précision. Les coefficients $A_{\ell m}^k$ sont obtenus à partir des éléments de matrices des vecteurs propres et de leurs matrices inverses :

$$X^{-1} \cdot R \cdot X = \alpha \tag{A-II-20}$$

La structure de R_{jj}^{lm} , appelle plusieurs remarques très utiles pour effectuer le calcul numérique des différents paramètres :

a) Il suffit de construire trois matrices : R^{00} , R^{10} et R^{11} et de calculer les valeurs propres et vecteurs propres correspondants.

En effet, on a la relation :

$$R^{01} = R^{10} - (R_D - 1)m^2 \cdot I \quad (A-II-21)$$

où I est une matrice unité et $R_D = D_{//}/D_{\perp}$

On aura donc :

$$\alpha_{01}^k = \alpha_{10}^k - R_D + 1 \quad (A-II-22)$$

$$A_{01}^k = A_{10}^k$$

b) L'influence des coefficients de diffusion peut facilement être exploitée puisque le paramètre R_D n'intervient que comme un paramètre constant dans les termes diagonaux des matrices R^{l0} .

Il suffit donc de faire le calcul dans le cas de molécules sphériques ($R_D = 1$) et d'appliquer les relations :

$$\alpha_{l0}^k(R_D) = \alpha_{l0}^k(R_D=1) - R_D + 1 \quad (A-II-23)$$

les amplitudes étant indépendantes de R_D .

En ce qui concerne les amplitudes, nous rappelons que la relation :

$$\langle D_{lm}^1(o) D_{lm}^{1*}(t) \rangle = \sum_k A_{lm}^k \exp\left(-\frac{t}{\tau_{lm}^k}\right) \quad (A-II-24)$$

indique une série d'exponentielles décroissantes. La somme des amplitudes peut facilement être calculée [13] :

$$\sum_k A_{lm}^k = \langle D_{lm}^1(o) D_{lm}^{1*}(o) \rangle \quad (A-II-25)$$

En utilisant l'expression du paramètre d'ordre : $\langle P_2 \rangle = \frac{3 \langle \cos^2 \beta \rangle - 1}{2}$ on obtient :

$$\sum_n A_{00}^k = \langle D_{00}^1(o) \cdot D_{00}^{1*}(o) \rangle = \langle \cos^2 \beta \rangle = \frac{1}{3}(1 + 2 \langle P_2 \rangle)$$

$$\sum_n A_{11}^k = \langle D_{11}^1(o) \cdot D_{11}^{1*}(o) \rangle = \left\langle \left(\frac{1 + \cos \beta}{2}\right)^2 \right\rangle = \frac{1}{3} \left(1 + \frac{1}{2} \langle P_2 \rangle\right) \quad (A-II-26)$$

$$\sum_n A_{10}^k = \sum_n A_{01}^k = \langle D_{10}^1(o) \cdot D_{10}^{1*}(o) \rangle = \langle D_{01}^1(o) \cdot D_{01}^{1*}(o) \rangle = \left\langle \frac{\sin^2 \beta}{2} \right\rangle = \frac{1}{3}(1 - \langle P_2 \rangle)$$

Nous avons calculé numériquement les valeurs propres et les vecteurs propres de la matrice R pour plusieurs valeurs de $\langle P_2 \rangle$. L'influence de la forme du potentiel sur $\alpha_{\ell m}^1$ et $A_{\ell m}^1$ a été étudiée en choisissant trois valeurs pour le rapport λ_4/λ_2 ($-\frac{1}{3}$, 0 , $+\frac{1}{3}$). De même, l'influence du rapport des coefficients de diffusion a été représentée pour R_D variant entre 0 et 5. Les figures A-II-3 à A-II-9 sont relatives à l'ensemble de ces paramètres. Nous avons signalé par des croix ou des ronds les points calculés correspondant à $\lambda_4 = 0$.

3) REMARQUES GENERALES SUR LES $\alpha_{\ell m}^k$ et $A_{\ell m}^k$

La figure A-II-3 montre l'évolution de α_{00}^1 , α_{11}^1 et α_{10}^1 en fonction de $\langle P_2 \rangle$ pour $R_D = 1$ et pour trois rapports $\lambda_4/\lambda_2 = -\frac{1}{3}$, 0 , $\frac{1}{3}$. On peut remarquer que α_{00}^1 varie fortement avec $\langle P_2 \rangle$ et on a :

$$|\alpha_{00}^1| < |\alpha_{11}^1| < |\alpha_{10}^1|$$

C'est aussi sur α_{00}^1 que l'influence du rapport λ_4/λ_2 est la plus importante.

Sur la figure A-II-4 nous avons tracé l'évolution du rapport $\alpha_{10}^1/\alpha_{00}^1$ en fonction de $\langle P_2 \rangle$. Cette courbe donne directement le rapport des fréquences critiques de relaxation suivant les deux directions de mesure dans le cas d'une molécule ne possédant pas de composante dipolaire transversale.

Sur la figure A-II-5 nous avons porté l'évolution des valeurs propres jusqu'à l'ordre trois soit : α_{00}^3 , α_{10}^3 , α_{11}^2 , α_{11}^3

Les figures A-II-6 et A-II-7 donnent l'influence du paramètre R_D sur les $\alpha_{\ell m}^k$ pour un paramètre d'ordre de 0,605 ($\lambda_2 = -3$, $\lambda_4 = 0$).

On remarque, comme on l'a signalé précédemment que :

- α_{00}^k et α_{10}^k sont indépendantes de R_D
- α_{01}^k et α_{11}^k varient proportionnellement à R_D
- dans le cas de molécules sphériques : $\alpha_{10}^1 = \alpha_{01}^1$

La figure A-II-8 montre l'évolution de A_{00}^1 , A_{11}^1 , A_{01}^1 et A_{10}^1 avec le paramètre d'ordre. Nous remarquons que cette évolution est presque linéaire dans les trois cas. De plus, elle est indépendante de la valeur du rapport λ_4/λ_2 . Nous avons porté en pointillés, dans chaque cas, la somme des amplitudes ($\sum_k A_{\ell m}^k$) qui varie linéairement avec $\langle P_2 \rangle$. Ceci nous indique que le premier terme de la série suffit pour représenter $\Phi_{00}(t)$ et $\Phi_{11}(t)$. Par contre, A_{10}^1 et A_{01}^1 s'écartent davantage de $\sum_k A_{\ell m}^k$ et dans ce cas, il peut être utile de connaître la valeur du terme de rang

supérieur. C'est ce qui est indiqué sur la figure A-II-9 où sont portées les évolutions de A_{10}^3 et aussi de A_{00}^3 , A_{11}^2 et A_{11}^3 . On remarque en effet que pour $\langle P_2 \rangle \sim 0,6$ la valeur de A_{10}^3 est de l'ordre du dixième de celle de A_{10}^1 .

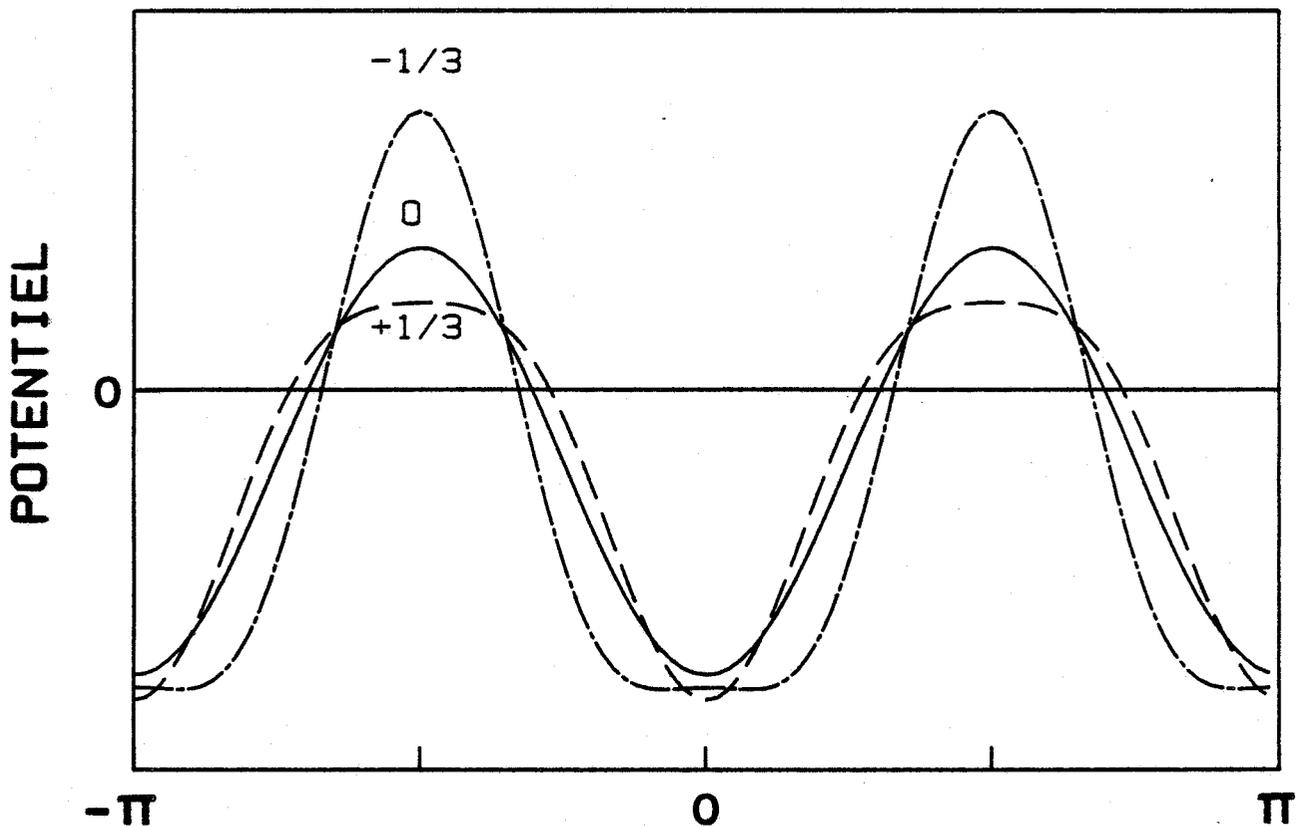


Figure A-II-1- Allure du potentiel pour $\langle P_2 \rangle = 0,605$
 avec $\frac{\lambda_4}{\lambda_2} = -\frac{1}{3}, 0, +\frac{1}{3}$

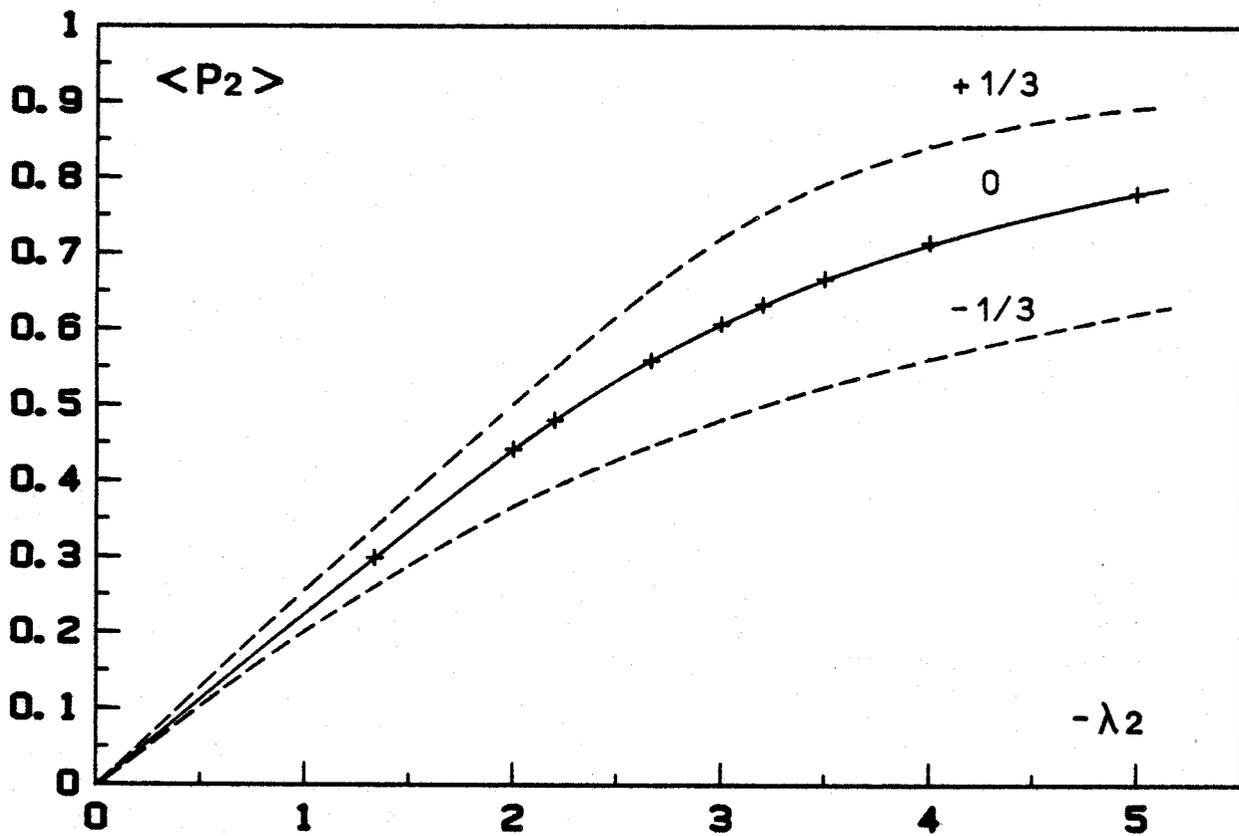


Figure A-II-2- Evolution du paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ en fonction
 de λ_2 pour $\frac{\lambda_4}{\lambda_2} = -\frac{1}{3}, 0, +\frac{1}{3}$

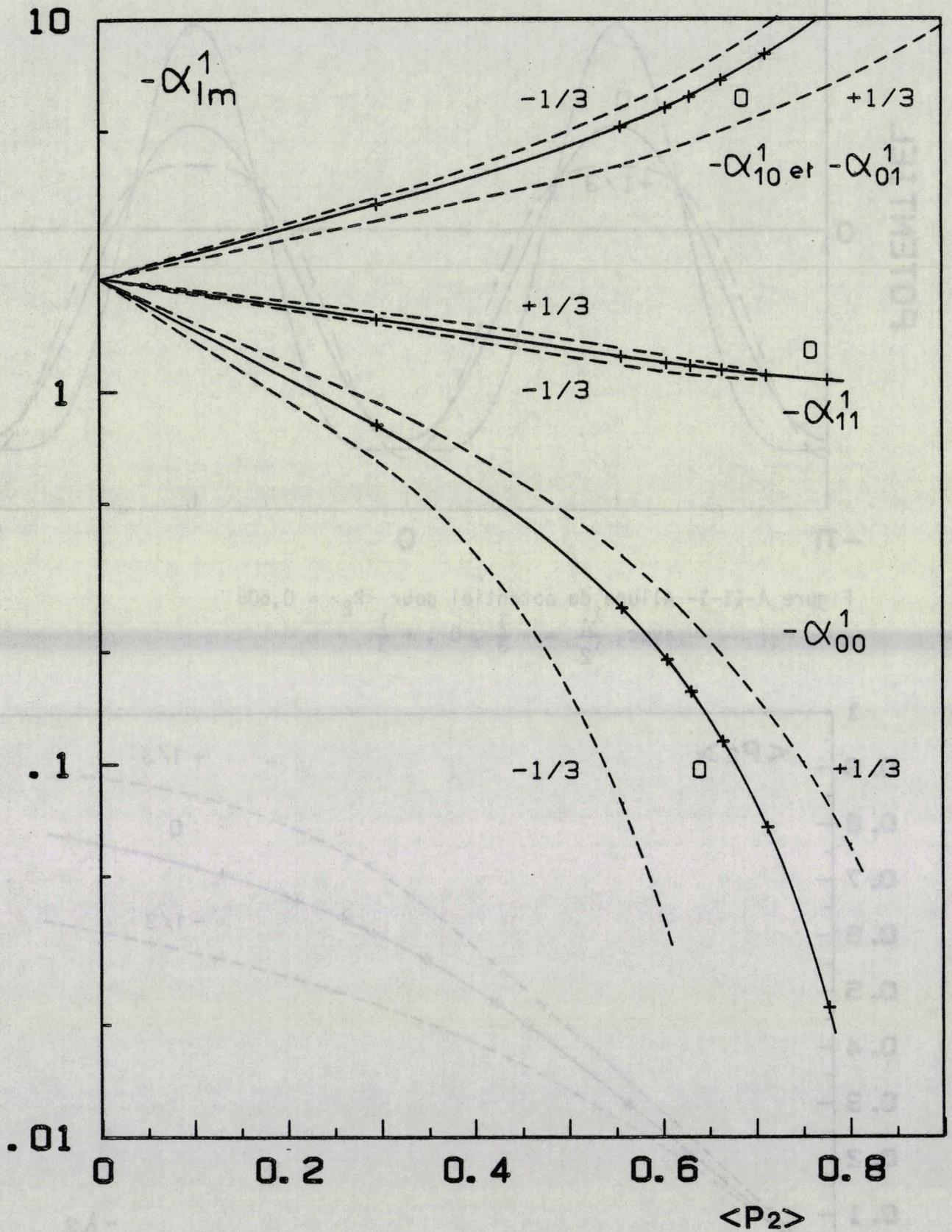


Figure A-II-3- Evolution de α_{lm}^1 en fonction de $\langle P_2 \rangle$
pour $\frac{\lambda_4}{\lambda_2} = -\frac{1}{3}, 0, +\frac{1}{3}$ et pour $R_D = 1$.

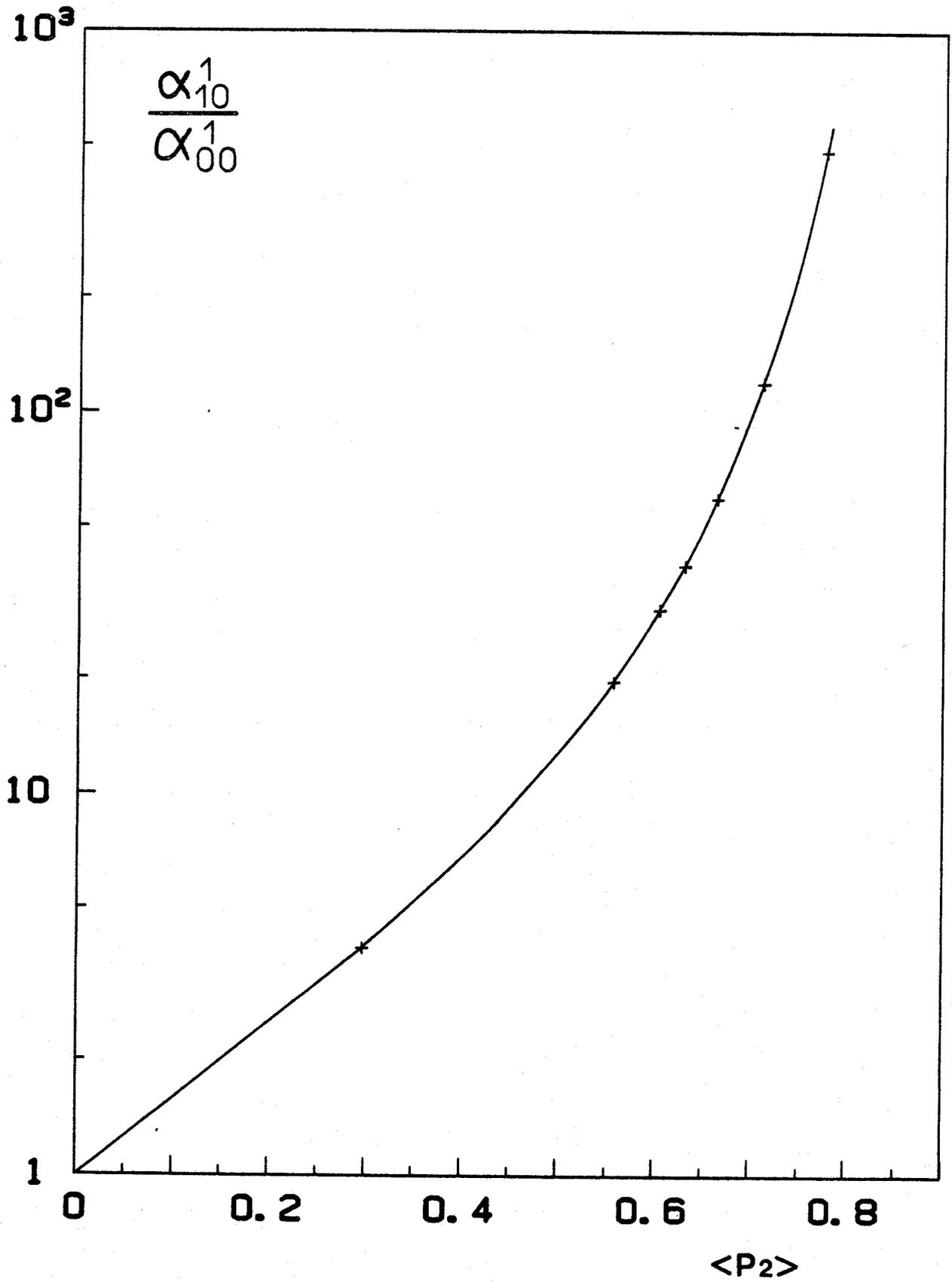


Figure A-II-4- Evolution de $\alpha_{10}^1 / \alpha_{00}^1$ en fonction de $\langle P_2 \rangle$
pour $\lambda_4 = 0$ et pour $R_D = 1$.

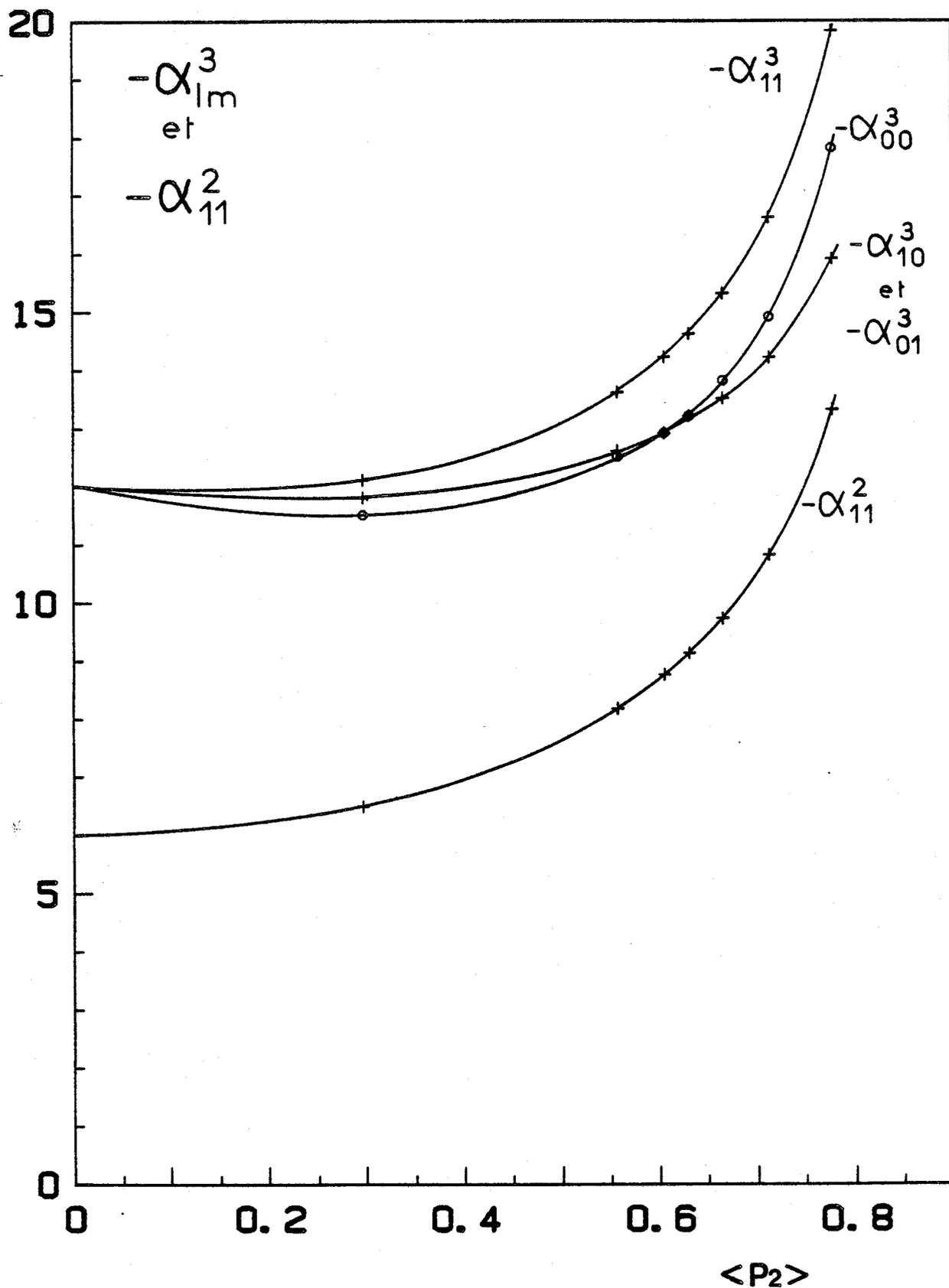


Figure A-II-5 : Evolution de α_{lm}^3 et α_{11}^2 en fonction de $\langle P_2 \rangle$ pour $\lambda_4 = 0$ et pour $R_D = 1$.

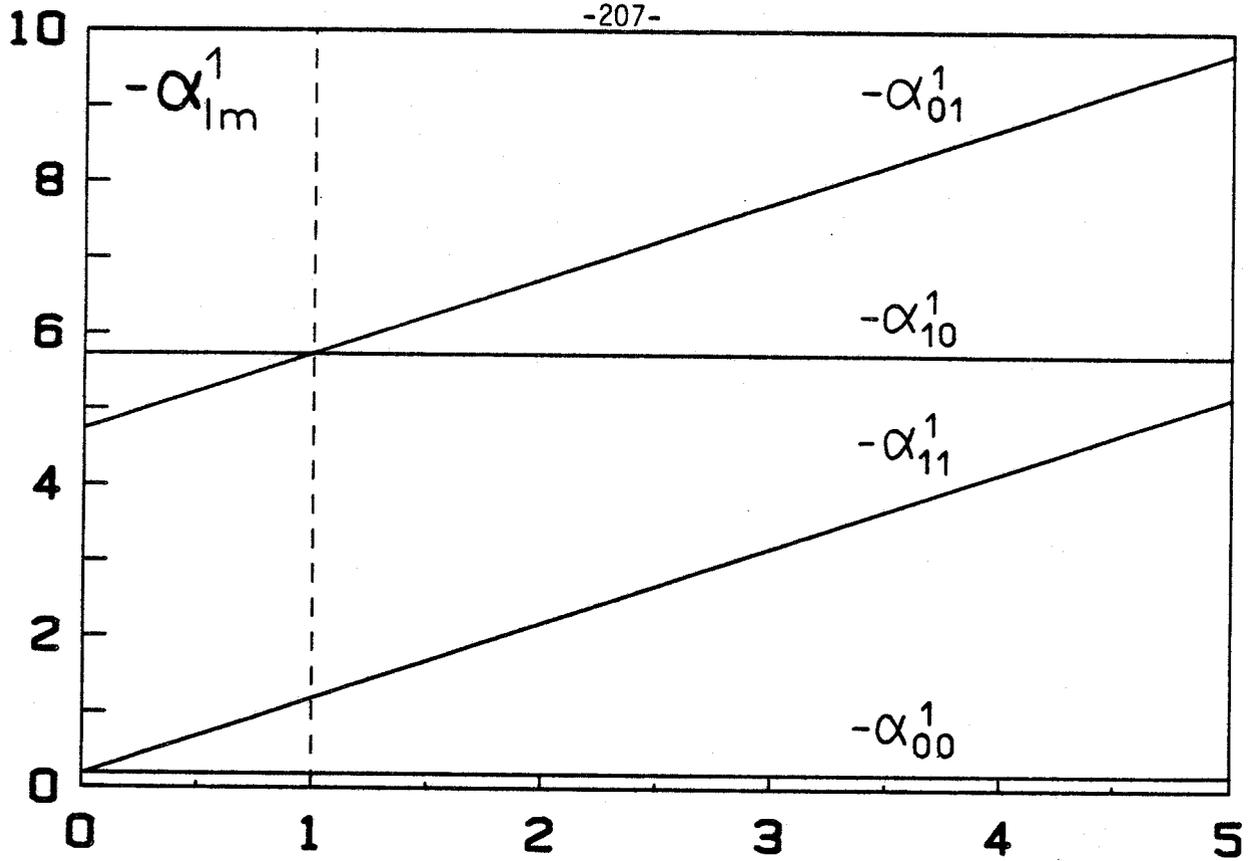


Figure A-II-6- Evolution de α_{lm}^1 en fonction de $R_D = D_{||} / D_{\perp}$ pour $\lambda_4 = 0$ et pour $\langle P_2 \rangle = 0,605$

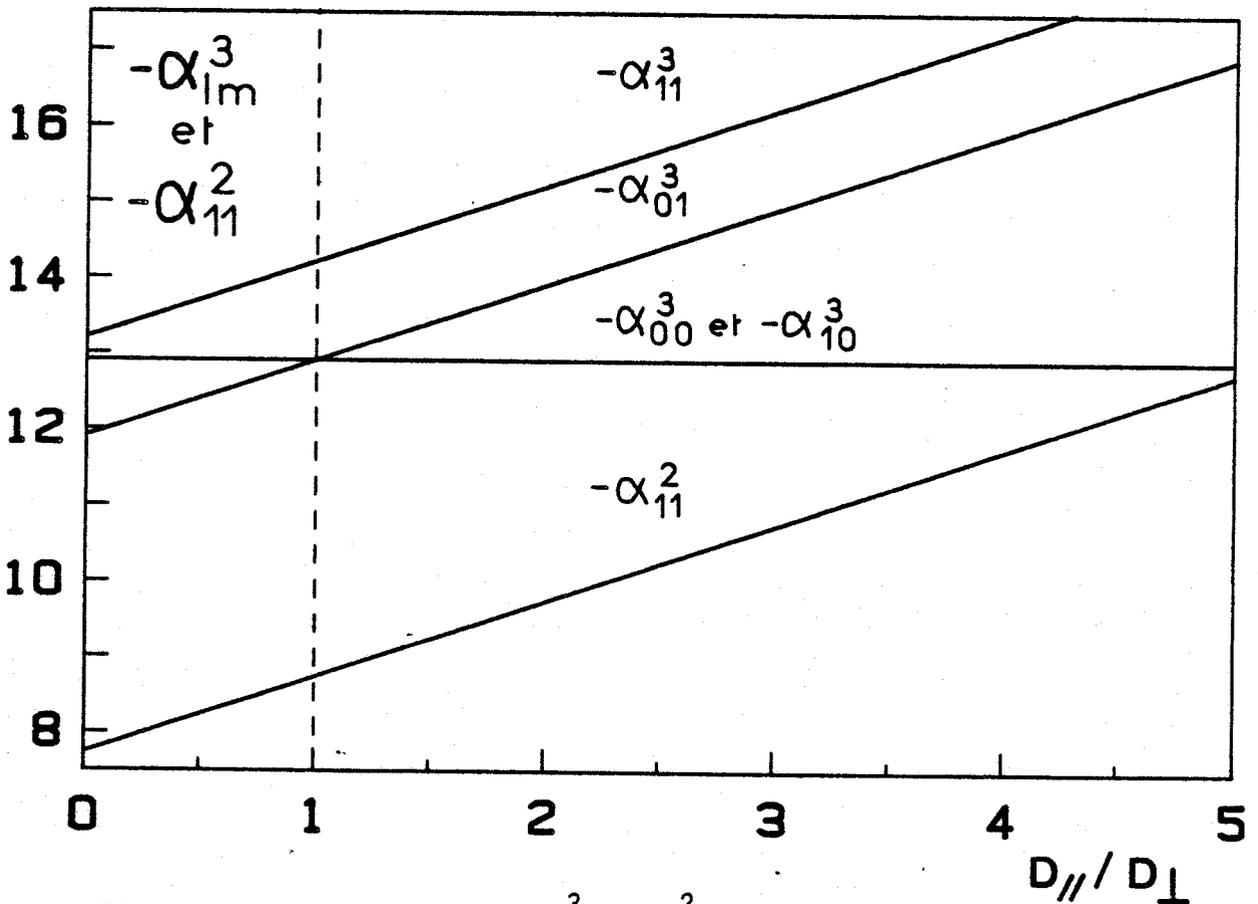


Figure A-II-7- Evolution de α_{lm}^3 et α_{11}^2 en fonction de $R_D = D_{||} / D_{\perp}$ pour $\lambda_4 = 0$ et pour $\langle P_2 \rangle = 0,605$

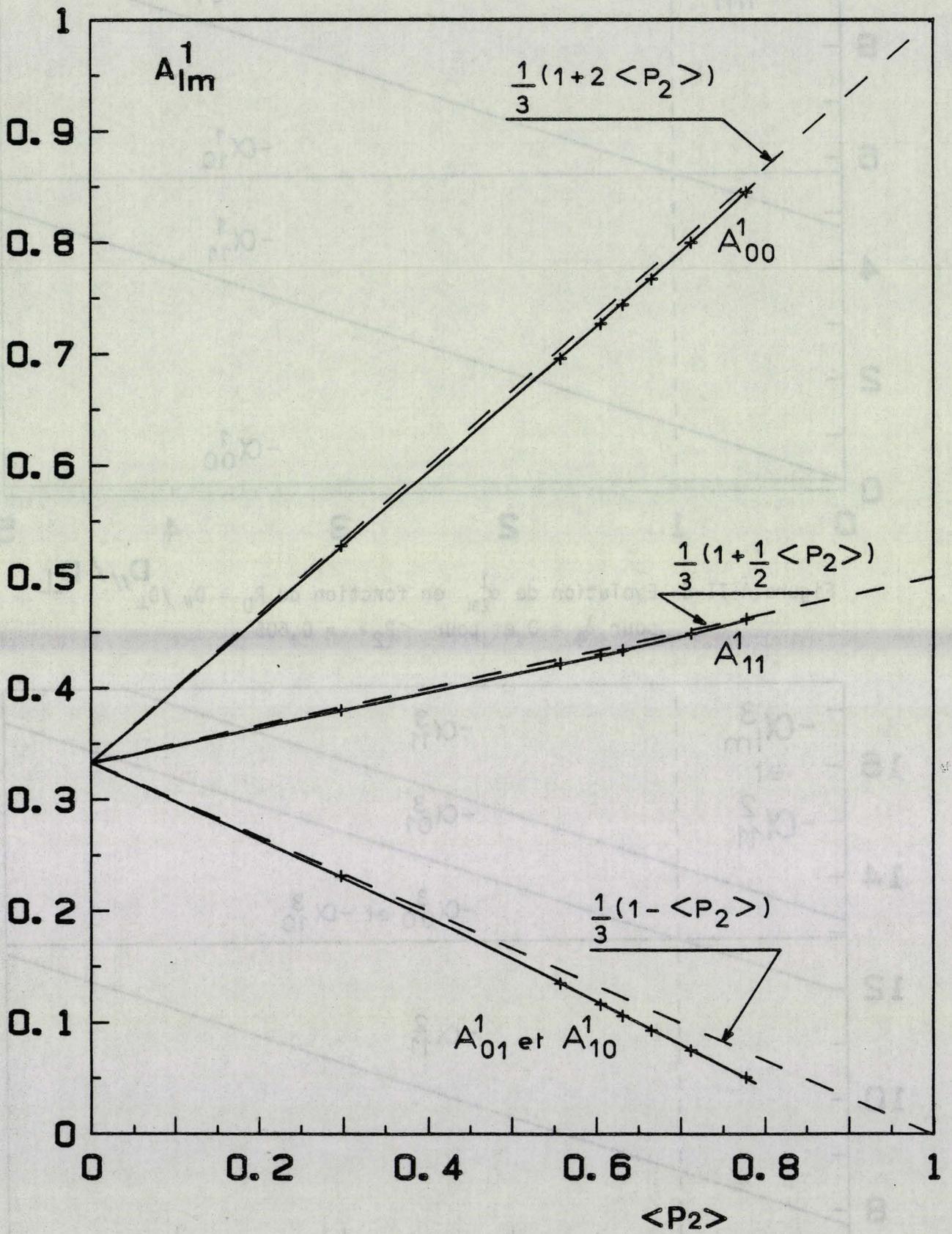


Figure A-II-8- Evolution de A_{lm}^1 en fonction de $\langle P_2 \rangle$

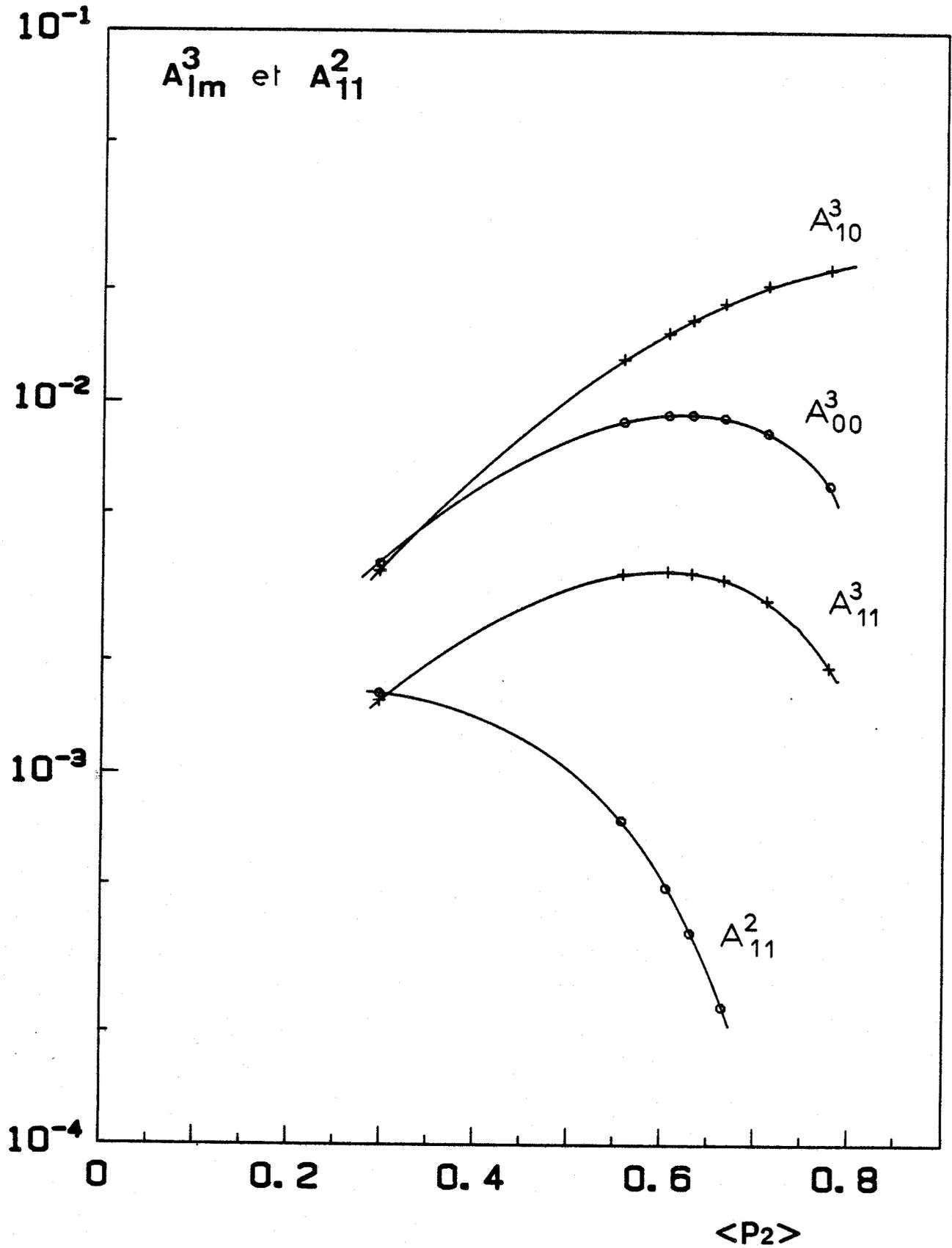
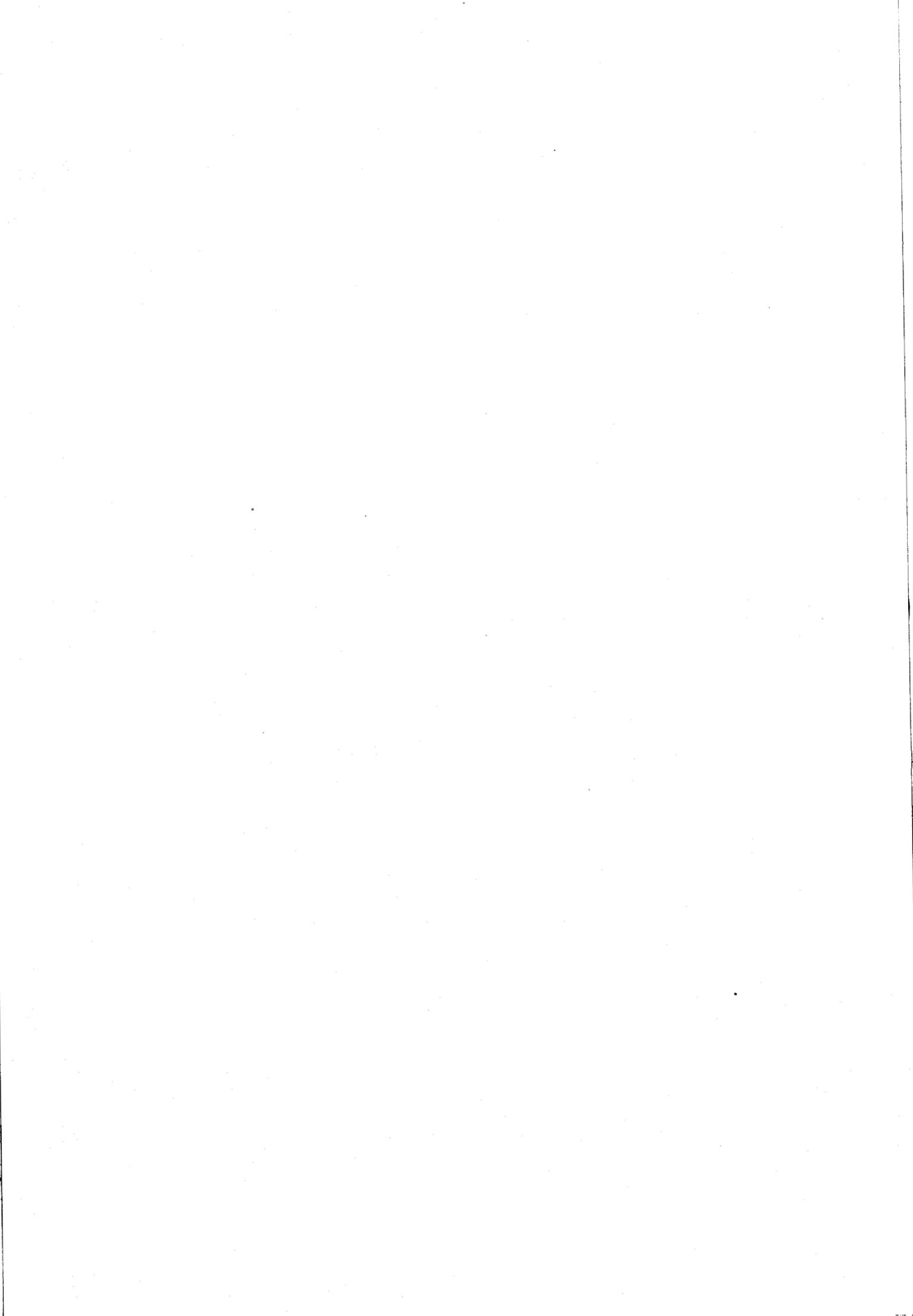


Figure A-II-9- Evolution de A^3_{lm} et A^2_{11} en fonction de $\langle P_2 \rangle$ pour $\lambda_4 = 0$



A N N E X E III

FONCTIONS DE CORRÉLATION UTILISÉES EN
RELAXATION DIÉLECTRIQUE DANS LE CAS GÉNÉRAL
(ORIENTATION OU DIRECTION DE MESURE QUELCONQUE)

A N N E X E III

FONCTIONS DE CORRÉLATION UTILISÉES EN RELAXATION DIÉLECTRIQUE DANS LE CAS GÉNÉRAL (ORIENTATION OU DIRECTION DE MESURE QUELCONQUE)

Dans l'annexe II nous avons vu que les fonctions de corrélation du moment dipolaire pour les deux directions de mesure $\vec{E} // \vec{n}$ et $\vec{E} \perp \vec{n}$ peuvent être écrites :

$$\begin{aligned} \phi_z(t) &= \phi_{00} \cdot \mu_z^2 + \phi_{01} (\mu_x^2 + \mu_y^2) \\ \phi_x(t) &= \phi_{10} \cdot \mu_z^2 + \phi_{11} (\mu_x^2 + \mu_y^2) \end{aligned} \quad (\text{A-III-1})$$

Pour calculer les fonctions de corrélation dans le cas d'une orientation quelconque, considérons un système de coordonnées $X'Y'Z'$ attaché au laboratoire. Rappelons que dans le système XYZ l'axe OZ est dirigé suivant l'axe optique du cristal liquide. Ces deux systèmes sont reliés par les angles d'Euler ϕ, ψ, θ (figure A-III-1).

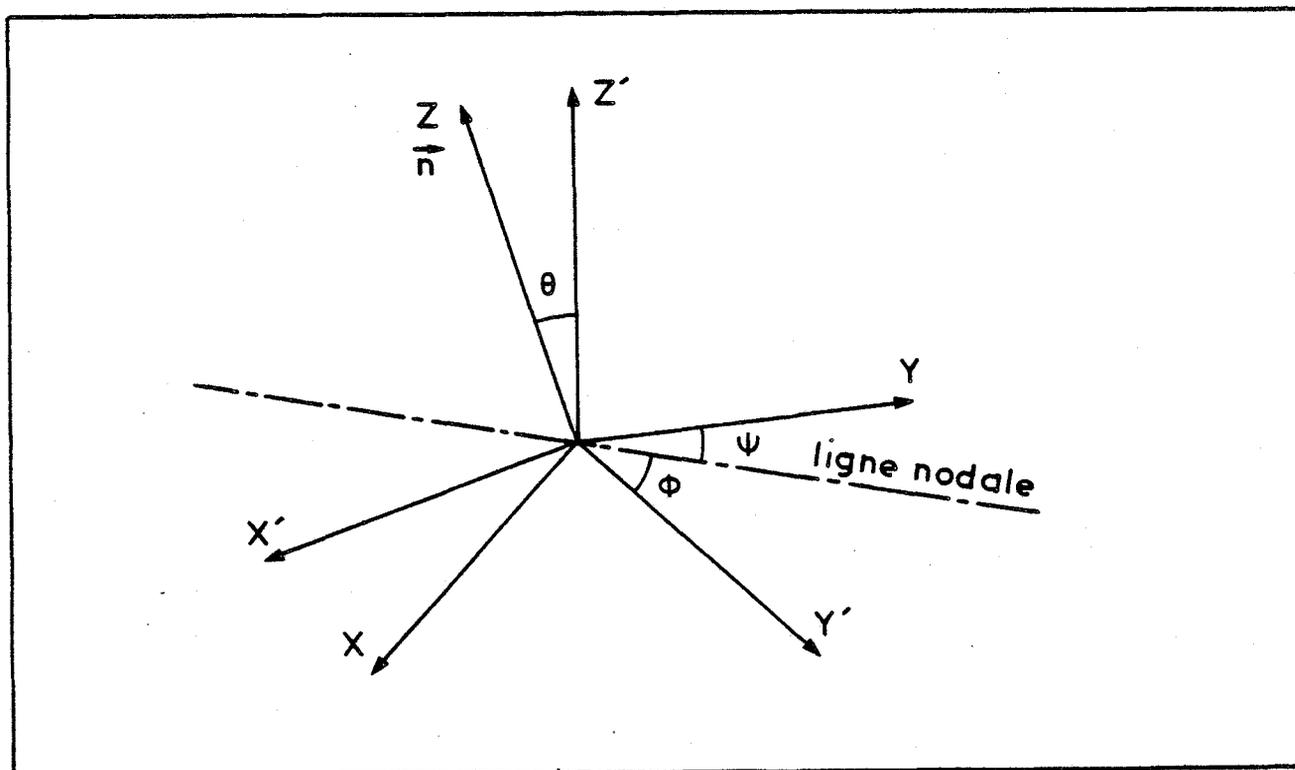


Figure A-III-1- Système de coordonnées dans le cas général.

Les composantes $\mu_{X'}$, $\mu_{Y'}$, $\mu_{Z'}$ sont simplement obtenues à partir des composantes μ_X , μ_Y , μ_Z par application de la matrice de rotation $M(\phi, \psi, \theta)$ [13]:

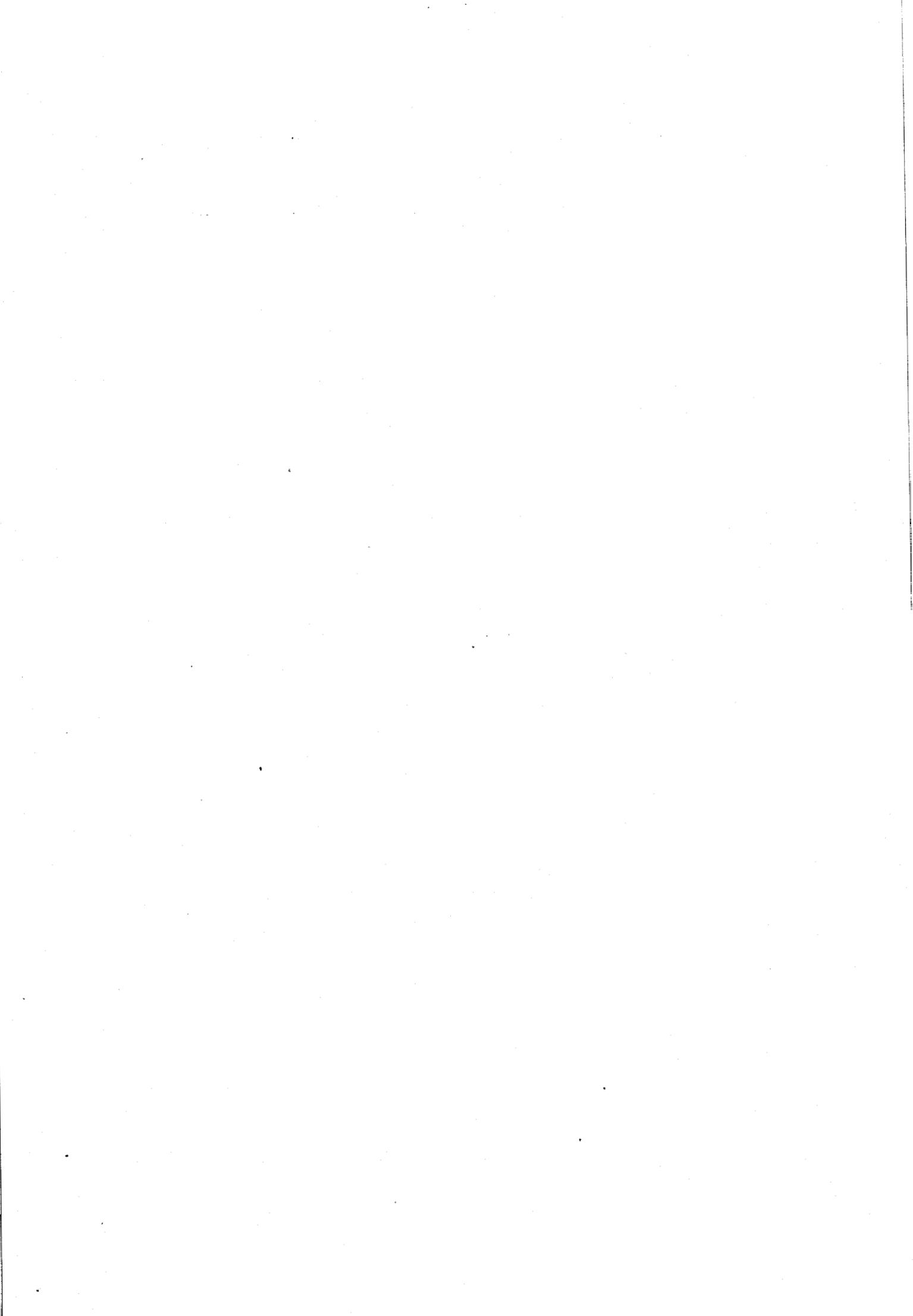
$$\begin{aligned}\mu_{X'} &= (\cos \phi \cdot \cos \theta - \sin \phi) \mu_X + \cos \phi \cdot \sin \theta \cdot \mu_Z \\ \mu_{Y'} &= (\sin \phi \cdot \cos \theta + \cos \phi) \mu_X + \sin \phi \cdot \sin \theta \cdot \mu_Z \\ \mu_{Z'} &= -\sin \theta \mu_X + \cos \theta \mu_Z\end{aligned}\tag{A-III-2}$$

On en déduit les fonctions de corrélation dans le cas général pour un système dont le directeur est incliné d'un angle θ par rapport à OZ' :

$$\begin{aligned}\Phi_{Z'}(t) &= \langle \mu_{Z'}(0) \cdot \mu_{Z'}(t) \rangle = \langle \cos^2 \theta \rangle \left[\Phi_{00} \mu_Z^2 + \Phi_{01} (\mu_X^2 + \mu_Y^2) \right] \\ &\quad + \langle \sin^2 \theta \rangle \left[\Phi_{10} \mu_Z^2 + \Phi_{11} (\mu_X^2 + \mu_Y^2) \right] \\ \Phi_{X'}(t) &= \langle \mu_{X'}(0) \cdot \mu_{X'}(t) \rangle = (1 - \langle \cos^2 \phi \cdot \sin^2 \theta \rangle) \left[\Phi_{10} \mu_Z^2 + \Phi_{11} (\mu_X^2 + \mu_Y^2) \right] \\ &\quad + \langle \cos^2 \phi \cdot \sin^2 \theta \rangle \left[\Phi_{00} \mu_Z^2 + \Phi_{01} (\mu_X^2 + \mu_Y^2) \right] \\ \Phi_{Y'}(t) &= \langle \mu_{Y'}(0) \cdot \mu_{Y'}(t) \rangle = (1 - \langle \sin^2 \phi \cdot \sin^2 \theta \rangle) \left[\Phi_{10} \mu_Z^2 + \Phi_{11} (\mu_X^2 + \mu_Y^2) \right] \\ &\quad + \langle \sin^2 \phi \cdot \sin^2 \theta \rangle \left[\Phi_{00} \mu_Z^2 + \Phi_{01} (\mu_X^2 + \mu_Y^2) \right]\end{aligned}\tag{A-III-3}$$

Dans la partie droite de ces expressions les termes du type $\langle A \rangle$ représentent des valeurs moyennes de fonctions trigonométriques A.

Pour un échantillon parfaitement aligné suivant la direction OZ les angles ϕ et θ sont uniques et les expressions précédentes donnent immédiatement les fonctions de corrélation. Si l'échantillon est composé d'ensembles de molécules orientés différemment, il faut calculer les valeurs moyennes pour toutes les positions équivalentes des molécules suivant la configuration étudiée.



A N N E X E IV

ÉTUDE DU MODÈLE DÉCRIVANT L'ABSORPTION EN BASSE FRÉQUENCE POUR $\vec{E} \perp \vec{N}$
DANS LE CAS D'UN DÉFAUT D'ORIENTATION À TEMPS DE CORRÉLATION FAIBLE.

A N N E X E I V

ÉTUDE DU MODÈLE DÉCRIVANT L'ABSORPTION EN BASSE FRÉQUENCE POUR $\vec{E} \perp \vec{N}$
DANS LE CAS D'UN DÉFAUT D'ORIENTATION À TEMPS DE CORRÉLATION FAIBLE.

Si le temps de vie des groupements moléculaires est infini, les fonctions de corrélation sont données par les relations A-III-3 dans lesquelles :

$$\begin{aligned} \langle \cos^2 \theta \rangle &= \cos^2 \theta \\ \langle \cos^2 \phi \cdot \sin^2 \theta \rangle &= \langle \sin^2 \phi \cdot \sin^2 \theta \rangle = \frac{\sin^2 \theta}{2} \end{aligned} \quad (\text{A-IV-1})$$

Ce qui donne :

$$\begin{aligned} \Phi_{Z'}(t) &= \left\{ \cos^2 \theta \cdot A_{00}^1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{00}^1}\right) \right. \\ &\quad \left. + \sin^2 \theta \left[A_{10}^1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{10}^1}\right) + A_{10}^3 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{10}^3}\right) \right] \right\} \mu_Z^2 \end{aligned} \quad (\text{A-IV-2})$$

$$\begin{aligned} \Phi_{X'}(t) &= \left\{ \frac{\sin^2 \theta}{2} \cdot A_{00}^1 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{00}^1}\right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1+\cos^2 \theta}{2} \left[A_{10}^1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{10}^1}\right) + A_{10}^3 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{10}^3}\right) \right] \right\} \mu_Z^2 \end{aligned} \quad (\text{A-IV-3})$$

Ces fonctions peuvent être écrites sous la forme de deux termes :

$$\Phi_{Z'}(t) = \Phi_Z(t) + \Phi_{Z'_C}(t) \quad (\text{A-IV-4})$$

$$\Phi_{X'}(t) = \Phi_X(t) + \Phi_{X'_C}(t)$$

Dans ces expressions, les premiers termes sont les fonctions de corrélation établies par Nordio *et al* (Annexe II) que nous rappelons :

$$\Phi_Z(t) = A_{00}^1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{00}^1}\right) \mu_Z^2 \quad (\text{A-IV-5})$$

$$\Phi_X(t) = \left[A_{10}^1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{10}^1}\right) + A_{10}^3 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{10}^3}\right) \right] \mu_Z^2$$

Elles caractérisent les mouvements moléculaires lorsqu'il n'y a pas de déformation.

Les secondstermes des relations (A-IV-4) ont donc pour expression:

$$\begin{aligned} \Phi_{Z'_c}(t) = \Phi_{Z'}^\infty = \sin^2\theta \left[-A_{00}^1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{00}^1}\right) + A_{10}^1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{10}^1}\right) \right. \\ \left. + A_{10}^3 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{10}^3}\right) \right] \mu_Z^2 \end{aligned} \quad (\text{A-IV-6})$$

$$\begin{aligned} \Phi_{X'_c}(t) = \Phi_{X'}^\infty = \frac{\sin^2\theta}{2} \left[A_{00}^1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{00}^1}\right) - A_{10}^1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{10}^1}\right) \right. \\ \left. - A_{10}^3 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{10}^3}\right) \right] \mu_Z^2 \end{aligned} \quad (\text{A-IV-7})$$

Elles introduisent les effets des déformations sur la fonction de corrélation totale.

Pour prendre en compte le temps de corrélation fini des défauts d'orientation on peut faire intervenir la probabilité pour que la corrélation d'orientation des molécules ne soit pas détruite après un temps t . En supposant égale à $\exp(-\frac{|t|}{\tau})$ cette probabilité, les relations (A-IV-4) peuvent être écrites sous la forme :

$$\begin{aligned} \Phi_{Z'}(t) = \Phi_Z(t) + \Phi_{Z'}^\infty \exp\left(-\frac{|t|}{\tau}\right) \\ \Phi_{X'}(t) = \Phi_X(t) + \Phi_{X'}^\infty \exp\left(-\frac{|t|}{\tau}\right) \end{aligned} \quad (\text{A-IV-8})$$

où τ caractérise la durée de vie des groupements moléculaires.

On obtient alors les expressions suivantes :

$$\begin{aligned} \Phi_{Z'}(t) = \left\{ A_{00}^1 \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau_{00}^1}\right) - \sin^2\theta \cdot \exp\left(-t \left(\frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_{00}^1}\right)\right) \right] \right. \\ \left. + \sin^2\theta \left[A_{10}^1 \exp\left(-t \left(\frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_{10}^1}\right)\right) + A_{10}^3 \exp\left(-t \left(\frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_{10}^3}\right)\right) \right] \right\} \mu_Z^2 \end{aligned} \quad (\text{A-IV-9})$$

$$\begin{aligned} \Phi_{X'}(t) = & \left\{ A_{00}^1 \frac{\sin^2 \theta}{2} \exp\left(-t\left(\frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_{00}}\right)\right) + A_{10}^1 \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau_{10}}\right) - \frac{\sin^2 \theta}{2} \exp\left(-t\left(\frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_{01}}\right)\right) \right] \right. \\ & \left. + A_{10}^3 \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau_{10}}\right) - \frac{\sin^2 \theta}{2} \exp\left(-t\left(\frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_{10}}\right)\right) \right] \right\} \mu_z^2 \end{aligned} \quad (\text{A-IV-10})$$

Une estimation numérique des amplitudes et des temps de relaxation montre que ces relations peuvent être simplifiées.

Finalement, en posant :

$$\frac{1}{\tau'} = \frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_{00}} \quad (\text{A-IV-11})$$

on obtient :

$$\begin{aligned} \Phi_{Z'}(t) &= A_{00}^1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{00}}\right) - \mu_z^2 \\ \Phi_{X'}(t) &= \left\{ \frac{\sin^2 \theta}{2} A_{00}^1 \exp\left(-\frac{t}{\tau'}\right) \right. \\ & \quad \left. + \frac{1+\cos^2 \theta}{2} \left[A_{10}^1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{10}}\right) + A_{10}^3 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{10}}\right) \right] \right\} \mu_z^2 \end{aligned} \quad (\text{A-IV-12})$$

où θ caractérise le défaut d'orientation.

ANNEXE V

ANALYSE DE LA RELAXATION DIÉLECTRIQUE POUR UN MODÈLE DE DIPÔLES
À DEUX POSITIONS D'ÉQUILIBRE.

A N N E X E V

ANALYSE DE LA RELAXATION DIÉLECTRIQUE POUR UN MODÈLE DE DIPÔLES À DEUX POSITIONS D'ÉQUILIBRE.

Hoffman^[15] a étudié la relaxation diélectrique pour un modèle de dipôles comportant plusieurs positions d'équilibre. Pour appliquer ce modèle au cas du mouvement de réorientation des molécules de cristaux liquides autour de leur axe transversal, nous considérons un système de N dipôles de moment $\vec{\mu}$ sans interaction. Chaque dipôle a deux positions d'équilibre correspondant aux minimums du potentiel orientateur séparés par un angle de 180° .

Le diagramme énergétique présente donc deux puits de potentiels (figure A-V-1)

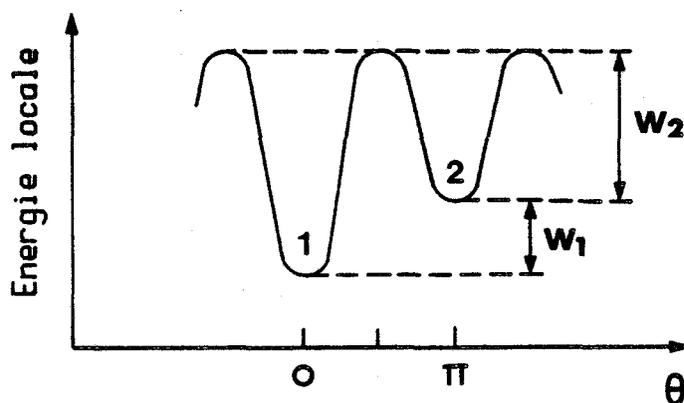


Figure A-V-1- Allure d'un potentiel à deux puits.

Les deux positions d'équilibre peuvent correspondre à des énergies différentes et sont séparées par les barrières de potentiel W_2 et $W_1 + W_2$ ($W_1 + W_2 > W_2 \gg kT$). Les dipôles peuvent passer d'une position d'équilibre à une autre à cause de l'agitation thermique.

On suppose que la durée d'un saut est nettement plus faible que le temps de résidence dans une position d'équilibre. On appelle P_1 et P_2 les probabilités par unité de temps pour qu'un dipôle fasse une transition respectivement de la position 1 à la position 2 et de la position 2 à la position 1.

Ces probabilités sont données par les expressions :

$$P_1 = A \exp [-(W_1+W_2)/kT] \quad (A-V-1)$$

$$P_2 = A \exp [-W_2/kT]$$

où k est la constante de Boltzmann, T la température absolue et A une constante homogène à une fréquence.

Si N_1 et N_2 sont les nombres de dipôles par unité de volume dans chacune des positions d'équilibre, leurs variations en fonction du temps sont données par le système d'équations :

$$\frac{dN_1}{dt} = -P_1 \cdot N_1 + P_2 \cdot N_2 \quad (A-V-2)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = P_1 \cdot N_1 - P_2 \cdot N_2$$

Les solutions de ce système sont du type :

$$N_1 = C_{11} + C_{12} \exp [-(P_1+P_2) t] \quad (A-V-3)$$

$$N_2 = C_{21} + C_{22} \exp [-(P_1+P_2) t]$$

Dans ces relations, C_{11} et C_{21} sont les valeurs de N_1 et N_2 à l'équilibre et $C_{12} = -C_{22}$ dépend des conditions initiales. Ainsi l'examen des relations (A-V-3) montre que l'équilibre est obtenu par le passage du dipôle d'une position à une autre. On montre que la polarisation est alors décrite par une fonction de la forme :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot \exp [-(P_1+P_2) t] \quad (A-V-4)$$

Cette relation a la forme générale de la polarisation d'un système de dipôles obtenu après suppression du champ électrique :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot \exp [-t/\tau] \quad (A-V-5)$$

Le retour à l'équilibre se fait donc avec un temps de relaxation :

$$\tau = \frac{1}{P_1+P_2} \quad (A-V-6)$$

ou encore :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \quad (A-V-7)$$

On peut distinguer deux cas suivant que les sites sont équivalents ou très différents,

Les deux sites sont équivalents.

Dans ce cas $W_1 = 0$ et $P_1 = P_2 = P$

On a simplement : $\tau = \frac{1}{2P}$

Les deux sites sont très différents

Les barrières de potentiel sont alors différentes et $P_1 \ll P_2$

On a donc :

$$\tau = \frac{1}{P_1 + P_2} \sim \frac{1}{P_2} = \frac{1}{\tau_2}$$

Ce résultat met en évidence le fait que le temps de relaxation mesuré en relaxation diélectrique est lié à la barrière de potentiel la plus faible.

A N N E X E VI

CALCUL DE $\langle \cos^2 \theta \rangle$ ET $\langle \cos^2 \phi \cdot \sin^2 \theta \rangle$

DANS LE CAS DE LA TRANSITION S_C-N .

ANNEXE VI

CALCUL DE $\langle \cos^2 \theta \rangle$ ET $\langle \cos^2 \phi, \sin^2 \theta \rangle$ DANS LE CAS DE LA TRANSITION S_C-N

Dans le cas de la phase S_C obtenue lors du passage $N-S_C$ sous champ magnétique, nous avons vu dans le chapitre VII-1-1 que l'échantillon présente une structure du type multi-domaines. Dans les expressions des fonctions de corrélation du moment dipolaire les termes $\langle \cos^2 \theta \rangle$ et $\langle \cos^2 \phi, \sin^2 \theta \rangle$ doivent être calculés pour toutes les positions équiprobables des molécules.

La figure VII-2 du chapitre VII montre une situation relative à un domaine quelconque dont la normale aux plans smectiques est OP . L'axe OZ' désigne la direction initiale \vec{D}_0 d'alignement des molécules en phase nématique. Les directeurs de ces domaines sont parallèles aux génératrices du cône d'axe OP et de demi-angle au sommet Ω . Lorsque le champ magnétique orientateur \vec{H} est appliqué suivant OX' , la molécule est placée dans la position favorable OM . Cette situation est telle que l'angle OM et OX' est minimum tandis que l'angle entre OM et OP reste égal à Ω . On remarque que les droites OX' , OM et OP sont dans un même plan hachuré sur la figure. Nous avons noté M' , C' et OP' les projections respectives de M , C et OP sur le plan $X'OY'$. On peut noter sur cette figure les angles suivants :

- θ entre OM et OZ'
- ϕ entre OM' et OX'
- ϕ' entre OP' et OX'

Ce dernier angle ϕ' peut prendre toutes les valeurs équiprobables entre 0 et 2π puisque chacune de ces valeurs correspond à un domaine d'orientation donné lors du passage de la phase N à la phase S_C . Le problème consiste donc à calculer $\cos^2 \theta$ et $\cos^2 \phi, \sin^2 \theta$ en fonction de ϕ' puis de déterminer leur valeur moyenne. Pour ce dernier calcul, on peut écrire que la probabilité pour qu'une normale OP pointe dans une direction repérée par OP' sur $X'OY'$, entre ϕ' et $\phi' + d\phi'$ est $dP = \frac{d\phi'}{2\pi}$.

I - CALCUL DE $\langle \cos^2 \theta \rangle$

1) CALCUL DE $\cos^2 \theta$ EN FONCTION DE ϕ'

On remarque que : $\cos \theta = \cos^2 \Omega + \sin^2 \Omega \cdot \cos \phi_1$

$$\text{avec } \phi_1 = \pi - \phi_2$$

L'analyse de la figure permet d'établir une relation entre ϕ_1 et ϕ' :

$$\cos \phi_1 = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\operatorname{tg}^2 \phi'}{\cos^2 \Omega}}}$$

d'où l'expression finale :

$$\cos^2 \theta = \cos^4 \Omega + \frac{\sin^4 \Omega}{1 + \frac{\operatorname{tg}^2 \phi'}{\cos^2 \Omega}} - \frac{2 \cos^2 \Omega \sin^2 \Omega}{\sqrt{1 + \frac{\operatorname{tg}^2 \phi'}{\cos^2 \Omega}}} \quad (\text{A-VI-1})$$

2) CALCUL DE $\langle \cos^2 \theta \rangle$

La relation précédente a été calculée pour OP' pointant dans le quadrant XOY soit pour :

$$0 \leq \phi' \leq \pi/2$$

Le raisonnement étant le même dans les autres quadrants l'expression de la valeur moyenne de $\cos^2 \theta$ est :

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \cos^4 \Omega + \sin^4 \Omega \cdot \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \frac{d\phi'}{1 + \frac{\operatorname{tg}^2 \phi'}{\cos^2 \Omega}} - 2 \cdot \cos^2 \Omega \cdot \sin^2 \Omega \cdot \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \frac{d\phi'}{\sqrt{1 + \frac{\operatorname{tg}^2 \phi'}{\cos^2 \Omega}}}$$

Les intégrales peuvent être calculées séparément :

$$\int_0^{\pi/2} \frac{d\phi'}{1 + \frac{\operatorname{tg}^2 \phi'}{\cos^2 \Omega}} = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{\cos \Omega (1 - \cos \Omega)}{\sin^2 \Omega}$$

$$\int_0^{\pi/2} \frac{d\phi'}{\sqrt{1 + \frac{\operatorname{tg}^2 \phi'}{\cos^2 \Omega}}} = \operatorname{cotg} \Omega \cdot \operatorname{Arg} [\operatorname{th}(\sin \Omega)]$$

d'où finalement :

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \cos^4 \Omega + \sin^2 \Omega \cdot \cos \Omega (1 - \cos \Omega) - \frac{2}{\pi} \sin \Omega \cdot \cos^3 \Omega \cdot \operatorname{Log} \frac{1 + \sin \Omega}{1 - \sin \Omega} \quad (\text{A-VI-2})$$

II - CALCUL DE $\langle \cos^2 \phi, \sin^2 \theta \rangle$

1) CALCUL DE $\cos^2 \phi \cdot \sin^2 \theta$ EN FONCTION DE ϕ'

Si on note Ω' l'angle entre OM et OX on remarque que :

$$\cos \Omega' = \cos \phi \cdot \sin \theta$$

L'analyse de la figure permet de calculer la relation qui existe entre Ω' et ϕ' :

$$\cos \Omega' = \sin \Omega \left[\cos \phi' \cdot \cos \Omega + \sqrt{1 - \sin^2 \Omega \cdot \cos^2 \phi'} \right]$$

d'où l'expression :

$$\cos^2 \phi \cdot \sin^2 \theta = \sin^2 \Omega + \cos^2 \phi' \cdot \sin^2 \Omega \cdot \cos 2\Omega + \cos \Omega' \cdot \sin \Omega \cdot \sin 2\Omega \sqrt{1 - \sin^2 \Omega \cdot \cos^2 \phi'} \quad (\text{A-VI-3})$$

2) CALCUL DE $\langle \cos^2 \phi, \sin^2 \theta \rangle$

En considérant la remarque faite pour le calcul de $\langle \cos^2 \theta \rangle$ on peut écrire :

$$\langle \cos^2 \phi \cdot \sin^2 \theta \rangle = \sin^2 \Omega + \sin^2 \Omega \cdot \cos 2\Omega \cdot \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \cos^2 \phi' \cdot d\phi' + \sin \Omega \cdot \sin 2\Omega \cdot \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \cos \phi' \cdot \sqrt{1 - \sin^2 \Omega \cdot \cos^2 \phi'} \cdot d\phi'$$

Le calcul des intégrales donne :

$$\int_0^{\pi/2} \cos^2 \phi' \cdot d\phi' = \frac{\pi}{4}$$

$$\int_0^{\pi/2} \cos \phi' \cdot \sqrt{1 - \sin^2 \Omega \cdot \cos^2 \phi'} \cdot d\phi' = \frac{1}{2} + \frac{\cos \Omega}{2 \operatorname{tg} \Omega} \operatorname{Log} \left[\operatorname{tg} \Omega + \frac{1}{\cos \Omega} \right]$$

d'où finalement :

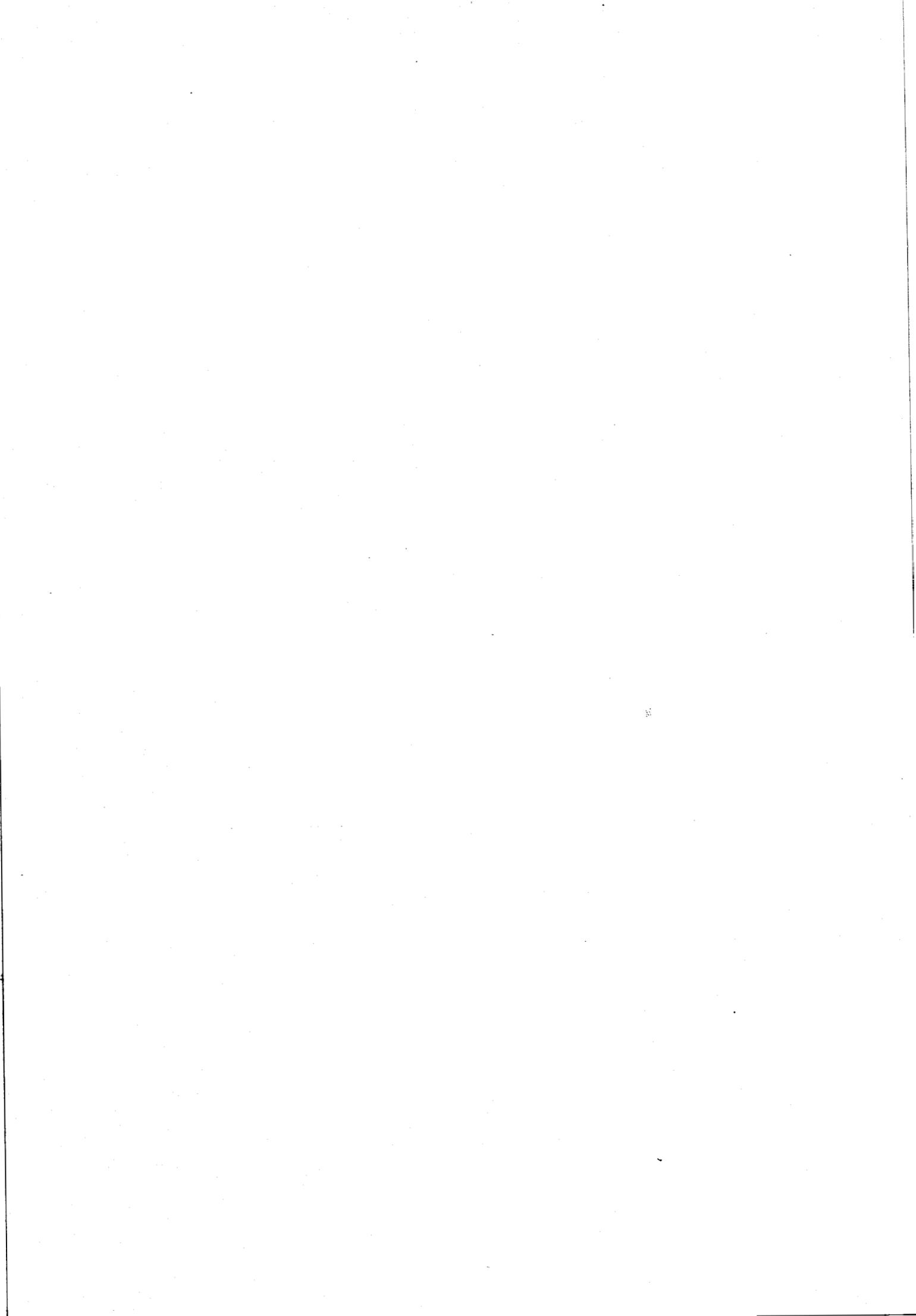
$$\langle \cos^2 \phi \cdot \sin^2 \theta \rangle = \frac{\sin^2 \Omega}{2} (1 + 2 \cos^2 \Omega) + \frac{\sin 2\Omega}{\pi} \left[\sin \Omega + \cos^2 \Omega \cdot \operatorname{Log} \left(\frac{1 + \sin \Omega}{\cos \Omega} \right) \right] \quad (\text{A-VI-4})$$

Nous avons représenté sur la figure VII-3 l'évolution de $\langle \cos^2 \theta \rangle$ et $\langle \cos^2 \phi \cdot \sin^2 \theta \rangle$ en fonction de Ω . L'exploitation des courbes permet d'obtenir la valeur de l'angle d'inclinaison des molécules dans les couches smectiques connaissant l'une ou l'autre de ces valeurs moyennes. On remarque cependant qu'il existe des zones où une indétermination sur Ω existe, ceci se produit lorsque :

$$0,04 < \langle \cos^2 \theta \rangle < 0,14$$

$$0,5 < \langle \cos^2 \phi \cdot \sin^2 \theta \rangle$$

Dans ces deux cas, trois valeurs de Ω peuvent être des solutions possibles. Il faut cependant remarquer que la plus petite solution correspond toujours à un angle Ω inférieur à 53° . Cette valeur est supérieure à l'angle maximum de $49,1^\circ$ prévu dans un modèle statistique pour la phase S_C [16]. On peut donc admettre raisonnablement la plus petite valeur de Ω dans le cas où plusieurs solutions existent simultanément.



BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION

- [1] R.FREYMANN et SOUTIF, "La spectroscopie hertzienne"
Dunod, Paris (1960)
P.DEBYE, "Polar Molecules", Dover Publications, New-York (1945)

- [2] C.MORIAMEZ, Thèse, Lille (1960)
E.CONSTANT, Thèse, Lille (1963)
P.TABOURIER, Thèse, Lille (1984)

- [3] A.LEBRUN, "Méthodes de mesure de la permittivité complexe des diélectriques du continu à l'infrarouge"
Contrat Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique.
Rapport 62 FR 107, Lille (1964)

- [4] A.CHAPOTON, Thèse, Lille (1973)

- [5] D.LIPPENS, Thèse 3^e cycle, Lille (1978)
J.P.PARNEIX, Thèse, Lille (1982)

CHAPITRE I

- [1] G. FRIEDEL, Ann. Phys., 18 (1922) 273
- [2] G.W. GRAY, "Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals" Academic Press, London and New-York (1962)
- [3] P.G. DE GENNES, "The Physics of Liquid Crystals", Clarendon Press, Oxford (1974)
- [4] P.S. PERSHAN, Physics to day (1982) 34
- [5] G.W. GRAY et P.A. WINSOR, "Liquid Crystals and Plastic Crystals", Ellis Horwood, New York (1974)
- [6] S. CHANDRASEKHAR, B.K. SADASHIVA et K.A. SURESH, Pramana, 9 (1977) 471
C. DESTRADE, M.C. MONDON et J. MALTHETE, J. Physique, 40 (1979) C3-17
J. BILLARD, J.C. DUBOIS, NGUYEN HUU TINH et A. ZANN, Nouv. J. Chimie, 2(1978) 535
NGUYEN HUU TINH, C. DESTRADE et H. GASPAROUX, Phys. Lett., 72 A(1979)251
C. DESTRADE, NGUYEN HUU TINH, J. MALTHETE et J. JACQUES, Phys. Lett., 79A (1980) 189
- [7] P.E. CLADIS, Phys. Rev. Lett., 35 (1975) 48
P.E. CLADIS, R.K. BOGARDUS, W.B. DANIELS et G.N. TAYLOR, Phys. Rev. Lett., 39(1977) 720
F. HARDOUIN, G. SIGAUD, M.F. ACHARD et H. GASPAROUX, Phys. Lett., 71A (1979) 347
Sol. State Comm., 30 (1979) 265
NGUYEN HUU TINH, A. ZANN, J.C. DUBOIS et J. BILLARD, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. 56 (1980) 323
F. HARDOUIN et A.M. LEVELUT, J. Physique 41 (1980) 41
L. BENGUIGUI et F. HARDOUIN, J. Physique Lett. 42 (1981) L. 111
NGUYEN HUU TINH, F. HARDOUIN, C. DESTRADE et A.M. LEVELUT, J. Physique Lett., 43 (1982) 33
NGUYEN HUU TINH, F. HARDOUIN et C. DESTRADE, J. Physique 43 (1982) 1127
- [8] C. LEGRAND, J. P. PARNEIX, A. CHAPOTON, NGUYEN HUU TINH et C. DESTRADE
J. Physique Lett., 45 (1984) L-283
C. LEGRAND, Thèse 3è cycle, Lille (1984)
- [9] F.J. KAHN, Physics Today (1982) 66

(CHAPITRE I)

- [10] "The Molecular Physics of Liquid Crystals"
G.R. LUCKHURST and G.W. GRAY, Academic Press, London, New-York, San Francisco
(1979)
a- G. W. GRAY, p. 263
b- A.J. LEADBETTER et R.M. RICHARDSON, p. 451
c- J. DOUCET, p. 317
d- P.S. PERSHAN, p. 385
e- J. CHARVOLIN et B. DELOCHE, p. 343
f- P.L. NORDIO et U. SEGRE, p. 367
- [11] J.W. GOODBY, G.W. GRAY, A.J. LEADBETTER et M.A. MAZID, "Proceedings of the
Conference on Liquid Crystals of one-and two-dimensional order, Garmisch-
Partenkirchen, Springer Verlag, édité par W.Helfrich et G.Heppke(1980) 3
- [12] F. HARDOUIN, NGUYEN HUU TINH, M.F. ACHARD et A.M. LEVELUT, J. Physique
Lett., 43 (1982) L-327
- [13] A. DE VRIES, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 63 (1981) 215
- [14] J. BILLARD, J. Chim. Phys., 80, 1 (1983) 127
- [15] W.L. Mc MILLAN, Phys. Rev. A., 4, 3 (1971) 1238
- [16] G. SIGAUD, F. HARDOUIN, M.F. ACHARD et H. GASPAROUX, J. Physique, Coll. C3,
40 (1979) 356
- [17] F. HARDOUIN, A.M. LEVELUT, J.J. BENATTAR et G. SIGAUD, Solid State Comm.,
33 (1980) 337
- [18] F. HARDOUIN, A.M. LEVELUT et G. SIGAUD, J. Physique, 42 (1981) 71
- [19] A.M. LEVELUT, R.J. TARENTO, F. HARDOUIN, M.F. ACHARD et G. SIGAUD,
Phys. Rev. A, 24, 4 (1981) 2180
- [20] G. SIGAUD, F. HARDOUIN, M.F. ACHARD et A.M. LEVELUT, J. Physique, 42
(1981) 107
- [21] A. J. LEADBETTER, J.C. FROST, J.P. GAUGHAN, G.W. GRAY et A. MOSLEY,
J. Physique, 40 (1979) 375
- [22] G.J. BROWNSEY et A.J. LEADBETTER, Phys. Rev. Lett., 44, 24 (1980) 1608
- [23] J. PROST, Proceedings of the Conference on Liquid Crystals of One-and two-
dimensional order, Garmisch-Partenkirchen, Springer Verlag, édité par
W.Helfrich et G.Heppke (1980) 125
J. PROST, J. Physique, 40 (1979) 581
P. BARROIS, Thèse 3^è cycle, Bordeaux (1981)
P. BARROIS, C. COULON et J. PROST, J. Physique Lett., 42 (1981) L 107
- [24] F. HARDOUIN, G. SIGAUD, NGUYEN HUU TINH et M.F. ACHARD,
J. Physique Lett., 42 (1981) L-63

.../...

(CHAPITRE I)

- [25] A.M. LEVELUT et M. LAMBERT, C.R. Hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris, 272 (1971) 1018
- [26] A.M. LEVELUT, J. Physique, 37 (1976) 51
- [27] J. DOUCET, A.M. LEVELUT, M. LAMBERT, L. LIEBERT et L. STRZELECKI, J. Physique, Coll. C1, 36 (1975) 13
- [28] J.J. BENATTAR, A.M. LEVELUT et L. STRZELECKI, J. Physique, 39 (1978) 1233
- [29] J.J. BENATTAR, F. MOUSSA, M. LAMBERT et C. GERMAIN, J. Physique Lett., 42 (1981) L 67
- [30] D. DEMUS, J.W. GOODBY, G.W. GRAY et H. SACKMANN, Proceedings of the Conference on Liquid Crystals of One-and two-dimensional order, Garmisch-Partenkirchen, Springer Verlag, édité par W.Helfrich et G.Hepke(1980)31
- [31] W.L. Mc MILLAN, Phys. Rev. A8 (1973) 1921
- [32] A. WULF, Phys. Rev. A 11 (1975) 365
- [33] D. CABIB et L. BENGUIGUI, J. Physique, 38 (1977) 419
- [34] R.G. PRIEST, J. Physique, 36 (1975) 437; J. Chem. Phys. 65 (1976) 408
- [35] W.H. DE JEU, J. Physique, 38 (1977) 1265
- [36] B.W. VAN DER MEER et G. VERTOGEN, J. Physique, Coll. C3, 40 (1979) 222
- [37] A.S. PARANJPE, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett., 82 (1982) 93
- [38] A. DE VRIES, J. Physique, Coll. C1, 36 (1975) 1
S. CHANDRASEKHAR, "Liquid Crystals" Cambridge University Press, London, New-York, Melbourne (1977)
- [39] T.R. TAYLOR, S.L. ARORA et J.L. FERGASON, Phys. Rev. Lett., 25, 11 (1970) 722
- [40] H. HERVET, F. VOLINOT, A.J. DIANOUX et R.E. LECHNER, J. Physique Lett., 35 (1974) L-151; Phys. Rev. Lett., 34 (1975) 451
- [41] J. SELIGER, R. OSREDHAR, V. ZAGAR et R. BLINC, Phys. Rev. Lett., 38 (1977) 411
- [42] F. HARDOUIN, G. SIGAUD, M.F. ACHARD et H. GASPAROUX, Ann. Phys., 3 (1978) 381
- [43] R.A. WISE, D.H. SMITH et J.W. DOANE, Phys. Rev., A7 (1973) 1366
- [44] D.J. PHOTINOS, P.J. BOS, J.W. DOANE et M.E. NEUBERT, Phys. Rev., A 20(1979)2203
- [45] M. PETROV, A.M. LEVELUT et G. DURAND, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett., 82 (1982) 221
- [46] V.G. GOLDANSKII, O.P. KEUDIN, N.K. KIVRINA, E.F. MAKOROV, V.Y. ROCHEV et R.A. STUKAN, Sov. Phys. JETP, 36 (1973) 1226
- [47] E. GELERINTER et G.C. FRYBURG, Appl. Phys. Lett., 18 (1971) 84
- [48] G.R. LUCKHURST, M. PTAK et A.J. SANSON, Chem. Soc. Far. Tr. II, 69(1973)1752
- [49] S.L. ARORA, J.L. FERGASON et A. SAUPE, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 10(1970)243

(CHAPITRE I)

- [50] T.R. TAYLOR, J.L. FERGASON et S.L. ARORA, Phys. Rev. Lett., 24 (1970) 359 ;
25 (1970) 11
- [51] D. JOHNSON et A. SAUPE, Phys. Rev. A15 (1977) 2079
- [52] R. BARTOLINO, J. DOUCET et G. DURAND, Ann. Phys., 3 (1978) 389
- [53] Y. GALERNE, Ann. Phys., 3 (1978) 397
Phys. Rev., A 24 (1981) 2284 ; Thèse, Orsay (1983)
- [54] D. DEMUS, S. DIELE, S. GRANDE et H. SACKMANN, "Advances in Liquid Crystals"
V6, édité par G.H.Brown, Academic Press, New York, London (1983)
- [55] NGUYEN HUU TINH, F. HARDOUIN, C. DESTRADE et H. GASPAROUX, J. Physique Lett.,
43 (1982) L-739
F. HARDOUIN et NGUYEN HUU TINH, J. Physique Lett., 43 (1982) L-779
- [56] E.S. WATSON, M.J. O'NEILL, J. JUSTIN et BRENNER, Anal. Chem., 36(1964)1233
- [57] N. BEKKEDAHL, J. Res. Nat. Bur. Stand. 45 (1949) 145
- [58] J.M. BUISINE, Thèse, Lille (1984)
- [59] J. BILLARD, Bul. Soc. Fr. Minéral. Cryst., 95 (1972) 206
B. SOULESTIN, Thèse d'Université, Lille (1981)
- [60] G.J. KRUGER, Phys. Reports, 82, 4 (1982) 229
- [61] F. VOLINO, A.J. DIANOUX et H. HERVET, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 38 (1977) 125
- [62] G.J. EVANS et M. EVANS, J.C.S. Faraday II, 73 (1977) 285
C.J. REID et M.W. EVANS, Mol. Phys., 40, 6 (1980) 1523
- [63] D. DECOSTER, Thèse, Lille (1983)
- [64] H. GASPAROUX, B. REGAYA et J. PROST, C.R. Acad. Sci. Paris, t. 272 B(1971)1168
M.F. ACHARD, H. GASPAROUX, F. HARDOUIN et G. SIGAUD,
J. Physique, Colloq. C3, 37 (1976) 107 ; J. Chem. Phys., 65, 4 (1976) 1387
- [65] A. BUKA et W.H. DE JEU, J. Physique, 43 (1982) 361
- [66] S. JEN, N.A. CLARK, P.S. PERSHAN et E.B. PRIESTLEY, Phys. Rev. Lett., 31, 26
(1973) 1552
- [67] C. DESTRADE, F. GUILLON et H. GASPAROUX, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 36 (1976)
115
- [68] M. CONSTANT et D. DECOSTER, J. Chem. Phys., 76, 4 (1982) 1708
- [69] E. GELERINTER et C. FLICK, Chem. Phys. Lett., 44, 2 (1976) 300
A. SANSON et M. PTAK, J. Physique, 42 (1981) 331
- [70] I. DOZOV, P. MARTINOT-LAGARDE et G. DURAND, J. Physique Lett., 44 (1983)L817
- [71] J.C. FILIPPINI et Y. POGGI, J. Physique Lett., 37 (1976) L-17
- [72] I.N. DOZOV et I.I. PENCHEV, Acta Physica Polonica, A54 (1978) 649

CHAPITRE II

- [1] A. CHAPOTON, Thèse, Lille (1973)
- [2] P. DEBYE, "Polar Molecules" Dover Publications, New-York (1945)
- [3] K.S. COLE et R.H. COLE, J. Chem. Phys., 9 (1941) 341
- [4] D.W. DAVIDSON et K.S. COLE, J. Chem. Phys., 18 (1951) 1484
- [5] A. CHAPOTON, G. RAVALITERA, M. CHOQUET, B. VANDORPE et L. GENGEMBRE, Rev. Phys. Appl. 10 (1975) 153
G. RAVALITERA, Thèse 3^e cycle, Lille (1975)
- [6] J.L. SALEFRAN, Thèse, Bordeaux (1978)
Y. DUTUIT, Thèse, Bordeaux (1980)
J.L. SALEFRAN et Y. DUTUIT, J. Chem. Phys., 74, 1 (1981) 3056
J.L. SALEFRAN, G. VICQ, G. DELBOS, Y. DUTUIT, M. THUT et A.M. BOTTREAU Adv. Mol. Relaxation Processes, 16 (1980) 63
- [7] G.R. LUCKHURST et C. ZANNONI, Proc. R. Soc. Lond., A, 343 (1975) 389
- [8] D.D. KLUG, D.E. KRANBUEHL et W.E. VAUGHAN, J. Chem. Phys. 50 (1969) 3904
- [9] T.W. NEE et R. ZWANZIG, J. Chem. Phys., 52 (1970) 6353
- [10] G. MEIER et A. SAUPE, Molec. Crystals, 1 (1966) 515
- [11] A.J. MARTIN, G. MEIER et A. SAUPE, Symp. Faraday Soc., 5, (1971) 119
- [12] P.L. NORDIO, G. RIGATTI et U. SEGRE, Mol. Phys. 25, (1973) 129
- [13] G.J. KRUGER, Phys. Rep., 82, 4 (1982) 229
- [14] C.J.F. BOTTCHER et P. BORDEWIJK, "Theory of Electric Polarization", Vol. 2, Elsevier, New-York (1978)
- [15] C. BROU, Chem. Phys. Lett., 3, 5 (1969) 319
- [16] M.H. COHEN et D. TURNBULL, J. Chem. Phys., 31, 5 (1959) 1164
- [17] H.R. ZELLER, Phys. Rev. A, 26, 3 (1982) 1785
- [18] H.R. ZELLER, Phys. Rev. Lett., 48, 5 (1982) 334
- [19] G. WILLIAMS, "Dielectric and Related Molecular Processes", Vol. 2, The Chemical Society, Burlington House, London (1975)
- [20] W.H. DE JEU, W.J.A. GOOSSENS et P. BORDEWIJK, J. Chem. Phys., 61, 5 (1974) 1985
W.H. DE JEU, "Liquid Crystals", Sol. State Phys. Suppl., 14, Academic Press, New-York (1978) 109

(CHAPITRE II)

- [21] M. DAVIES, R. MOUTRAN, A.H. PRICE, M.S. BEEVERS et G. WILLIAMS
J. Chem. Soc., Faraday Trans, 2, 72 (1976) 1447
- [22] N.V. MADHUSUDANA, B.S. SRIKANTA et M. SUBRAMANYA, Mol. Cryst. Liq. Cryst.,
82 (1982) 25
- [23] L. BENGUIGUI, J. Physique, 41 (1980) 341
- [24] M. SCHADT et C. VON PLANTA, J. Chem. Phys., 63, 10 (1975) 4379
A. BOLLER, M. CEREGHETTI, M. SCHADT et H. SCHERRER, Mol. Cryst. Liq. Cryst.,
42 (1977) 215
- [25] A. MIRCEA-ROUSSEL et F. RONDELEZ, J. Chem. Phys., 63, 6 (1975) 2311
A. MIRCEA-ROUSSEL, L. LEGER, F. RONDELEZ et W.H. DE JEU, J. Physique,
Coll. C1, 36 (1975) 93
- [26] P.G. CUMMINS, D.A. DUNMUR et D.A. LAIDER, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 30 (1975)
109
- [27] A. BUKA, P.G. OWEN et A.H. PRICE, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 51 (1979) 273
- [28] J.A. JANIK, J.M. JANIK, NGUYEN THI THOA, K. ROSCISZEWSKI et S. WROBEL,
Phys. Stat. Sol., a, 18 (1973) K 143
J.K. MOSCIKI, X.P. NGUYEN, M. RACHWALSKA, S. URBAN, S. WROBEL et J.A. JANIK,
Rapport 932/PS, Inst. Nucl. Phys., Cracovie (1976) ;
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 40 (1977) 177
- [29] H. KRESSE, Fortschritte der Physik, 30, 10 (1982) 507
H. KRESSE, D. DEMUS et S. KONIG, Phys. Stat. Sol. a, 41 (1977) 67
- [30] F. RONDELEZ, D. DIGUET et G. DURAND, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 15 (1971) 183
F. RONDELEZ et A. MIRCEA-ROUSSEL, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 28 (1974) 173
- [31] L. BATA, A. BUKA et G. MOLNAR, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 38 (1977) 155
- [32] B.R. RATNA, R. SHASHIDHAR et K.U. RAO, "Liquid Crystal", édité par
S.Chandrasekhar, Heyden, London (1980) 135
- [33] L. BENGUIGUI et F. HARDOUIN, J. Phys. Lett., 42 (1981) L-11
- [34] L. BENGUIGUI et F. HARDOUIN, J. Phys. Lett., 45 (1984) L-179

(CHAPITRE II)

- [35] D. LIPPENS, J.P. PARNEIX et A. CHAPOTON, J. Phys., 38 (1977) 1465
D. LIPPENS, Thèse 3^e cycle, Lille (1978)
D. LIPPENS, C. DRUON et J.M. WACRENIER, J. Physique, Coll. C3, 40 (1979) 306
J.P. PARNEIX, Thèse, Lille (1982)
J.P. PARNEIX, C. LEGRAND et D. DECOSTER, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 98(1983) 361
C. LEGRAND, J.P. PARNEIX, A. CHAPOTON, NGUYEN HUU TINH et C. DESTRADE,
J. Phys. Lett., 45(1984) L-283
- [36] Y. GALERNE, C.R. Acad. Sc., B, Paris, 278 (1974) 347
- [37] A. BUKA, L. BATA, K. PINTER et J. SZABON, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.,
72 (1982) 285
- [38] A. BUKA et L. BATA,
Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett., 49 (1979) 159 ;
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 63 (1981) 307
- [39] H. KRESSE, A. WIEGELEBEN et D. DEMUS, Kristall und Technik 15 (1980) 341
- [40] L. BENGUIGUI et D. CABIB, Phys. Stat. Sol. a, 47 (1978) 71

CHAPITRE III

- [1] A. CHAPOTON, Thèse, Lille (1973)
- [2] A. LEBRUN, "Méthodes de mesure de la permittivité complexe des diélectriques du continu à l'infrarouge"
Contrat Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique
Rapport 62 FR 107, Lille (1964)
- [3] M.D. BENADDA, J.C. CARRU et C. DRUON, J.Phys. E : Sci. Instrum., 15
(1982) 132
- [4] M. EL KADIRI, J.P. PARNEIX et A. CHAPOTON
-IEEE Instrumentation Measurements (à paraître)
-7è Colloque O.H.D., Bordeaux (1983)
- [5] T. GOUDSMEDT, J.P. PARNEIX et S. TOUTAIN, 5è Colloque O.H.D.,Lille (1979)
- [6] J.P. PARNEIX, C. DRUON et A. CHAPOTON, 8è Conférence Européenne Microonde,
Paris (1978)
- [7] J.P. PARNEIX, Thèse, Lille (1982)
- [8] C. DRUON et J.M. WACRENIER, J. Phys. E, Sci: Instrum.16 (1983) 151
- [9] P.G. DE GENNES, "The Physics of Liquid Crystals", Clarendon Press,
Oxford (1974)
- [10] H. ZOCHER et K. COOPER, Z. Phys. Chem.,132 (1928) 295
- [11] D. WIGHT et W. BERREMAN, Mol. Crys. Liq. Crys. 23 (1973) 215
V. WOLFF, W. GREUBEL et H. KRUGER, Mol. Crys. Liq. Crys. 23 (1973) 187
- [12] F.J. KAHN, G.N. TAYLOR et H. SCHONHORN, Proc. IEEE, 61 (1973);
Appl. Phys. Lett., 22 (1973) 386
- [13] J.E. PROUST, L. TER-MINASSIAN-SARAGA et E. GUYON, Sol. St. Comm.,
11 (1972) 1227
J.E. PROUST et L. TER-MINASSIAN-SARAGA, J. Phys., 36 (1975) C1-77
- [14] E. GUYON, J. Vac. Sci. Techno., 10, 5 (1973) 681
- [15] R. RIBOTTA, Thèse, Orsay (1975)
- [16] E. GUYON, P. PIERANSKI et M. BOIX, Lett. in appl.and engin. sci.,
1(1973) 19
- [17] W. URBACH, M. BOIX et E. GUYON, Appl. Phys. Lett., 25 (1974) 479
- [18] F. GRANDJEAN, Bull. Soc. Fr. Minéral, 39 (1916) 164
- [19] A.M. LEVELUT, J. Physique 36 (1975) 1029
M. PETROV, A.M. LEVELUT et G. DURAND, Mol. Crys. Liq. Crys.,82(1982)221
- [20] F. J. HAHN, Physics Today, May (1982) 66
- [21] C. MAUGUIN, C.R.Acad.Sc. Paris, 152 (1911) 1680
- [22] G.W. GRAY, J. Physique Coll. C1, 36 (1975) 337
- [23] NGUYEN HUU TINH, Thèse, Bordeaux (1978)
- [24] J.C. DUBOIS et A. ZANN, J. Physique,Coll. C3,37, 6 (1976) 35
- [25] G.W. SMITH, Z.G. GARDLUND et R.J. CURTIS, Mol. Crys. Liq. Crys.,19(1973)327
- [26] J.W. GOODBY et G.W. GRAY, J. Physique Coll. C3, 40, 4 (1979) 27
- [27] J.J. BENATTAR, A.M. LEVELUT et L. STRZELECKI, J. Physique, 39(1978) 1233
- [28] J.P. VAN METER, R.T. KLINGBIEL et D.J. GENOVA, Sol.State Comm.,16(1975)315

.../...

(CHAPITRE III)

- [29] NGUYEN HUU TINH, F. HARDOUIN et G. SIGAUD, Mol. Crys. Liq. Crys. Lett., 56 (1980) 189
- [30] H.J. DEUTSCHER, W. WEISSFLOG, D. DEMUS et G. PELZL:DDR-WP86269 (1970)
- [31] S.L. ARORA, J.L. FERGASON et A. SAUPE, Mol. Crys. Liq. Crys., 10 (1970) 243
- [32] D. JOHNSON, D. ALLENDER, R. DE HOFF, E. OPPENHEIM, C. MAZE et R.REYNOLDS, Phys. Rev. B, 16, 1 (1877) 470

CHAPITRE IV

- [1] V.I. MINKIN, D.A. OSIPOV et Y.A. ZHDANOV
"Dipole moments in organic chemistry", Plenum Press, New-York (1970)
- [2] R.T. KLINGBIEL, D.J. GENOVA, T.R. CRISWELL et J.P. VAN METER
J. Am. Chem. Soc., 96, 25 (1974) 7651
J.P. VAN METER, R.T. KLINGBIEL et D.J. GENOVA
Sol. St. Comm., 16 (1975) 315
- [3] G.W. GRAY, J. Physique Coll. C1, 36 (1975) 337
- [4] BDH Chemicals Ltd, Poole, Royaume Uni
- [5] C. DRUON et J.M. WACRENIER, J. Physique, 38 (1977) 47;
Ann. Physique, V3 (1978) 199
J.M. WACRENIER, C. DRUON et D. LIPPENS, Mol. Phys., 43, 1 (1981) 97
- [6] NGUYEN HUU TINH, Thèse, Bordeaux (1978)
- [7] J.C. DUBOIS et A. ZANN, Laboratoire Central de Recherches de la Société Thomson, Orsay, France
- [8] J.C. DUBOIS et A. ZANN, J. Physique, Coll., C3, 37, 6 (1976) 35
- [9] C. DRUON et J.M. WACRENIER, Mol. Crys. Liq. Crys., 88 (1982) 99
A.M. LEVELUT et C. DRUON, J. Physique Lett., 43 (1982) L-193
- [10] G.W. SMITH, Z.G. GARDLUNG et R.J. CURTIS, Mol. Crys. Liq. Crys., 19 (1973) 327
- [11] A. BUKA et L. BATA, Central Research Institute for Physics, Budapest, Hongrie
- [12] J.W. GOODBY et G.W. GRAY, J. Physique, Coll. C3, 40, 4 (1979) 27
- [13] J.J. BENATTAR, A.M. LEVELUT et L. STRZELECKI, J. Physique, 39 (1978) 1233
- [14] A.M. LEVELUT et L. STRZELECKI, Laboratoire de Physique des Solides, Orsay, France
- [15] C. DRUON et J.M. WACRENIER, J. Physique Lett., 45 (1984) L-169
- [16] J.P. VAN METER, R.T. KLINGBIEL et D.J. GENOVA, Sol. St. Comm., 16 (1975) 315
- [17] H. GASPAROUX, Centre de Recherche Paul Pascal, Talence, France
- [18] C. DRUON, J.M. WACRENIER, Mol. Crys. Liq. Crys., 98 (1983) 201
C. DRUON, J.M. WACRENIER, F. HARDOUIN, NGUYEN HUU TINH et H. GASPAROUX, J. Physique, 44 (1983) 1195
- [19] NGUYEN HUU TINH, F. HARDOUIN et G. SIGAUD, Mol. Crys. Liq. Crys. Lett., 56 (1980) 189

{CHAPITRE IV}

- [20] H.J. DEUTSCHER, W. WEISSFLOG, D. DEMUS et G. PELZL :DDR-WP 86269(1970)
- [21] C. DRUON et J.M. WACRENIER, Mol. Crys. Liq. Crys., (à paraître)
- [22] S.L. ARORA, J.L. FERGASON et A. SAUPE, Mol. Crys. Liq. Crys.,
10 (1970) 243
- [23] D. JOHNSON, D. ALLENDER, R. DE HOFF, C. MAZE, E. OPPENHEIM et R. REYNOLDS,
Phys. Rev., B, 16, 1 (1977) 470
- [24] D.L. JOHNSON et M.E. NEUBERT, Liquid Crystal Institute,
Kent State University, Ohio, USA

CHAPITRE V

- [1] P.G. DE GENNES, "The Physics of Liquid Crystals", Clarendon Press, Oxford (1974)
- [2] A. MIRCEA-ROUSSEL et F. RONDELEZ, J. Chem. Phys., 63, 6 (1975) 2311
- [3] A. MIRCEA-ROUSSEL, L. LEGER, F. RONDELEZ et W.H. DE JEU, J. Physique, Coll. C1, 36(1975) 93
- [4] J.P. PARNEIX, Thèse, Lille (1982)
- [5] W.H. DE JEU et T.W. LATHOUWERS, Z. Naturforsch. 29a (1974) 905 ; 30a (1975) 79
- [6] W.H. DE JEU, W.J.A. GOOSSENS et P. BORDEWIJK, J. Chem. Phys., 61, 5 (1974) 1985
- [7] W.H. DE JEU, Solid State Phys., 34 (1978) 109
- [8] D. LIPPENS, Thèse 3è cycle, Lille (1978)
- [9] D. LIPPENS, J.P. PARNEIX et A. CHAPOTON, J. Physique, 38 (1977) 1465
- [10] P.L. NORDIO, G. RIGATTI et U. SEGRE, Mol. Phys., 25, 1 (1973) 129
- [11] J.D. HOFFMAN et H.G. PFEIFFER, J. Chem. Phys., 22 (1954) 132
- [12] F. PERRIN, J. Phys. Radium Paris, 5(1934) 497 ; 7,1 (1936)
- [13] L.M. BLINON, "Adv. Liq. Cryst. Res. and Appl.", Perg. Press (1981)
- [14] A. BUKA, L. BATA et H. KRESSE, Rapport du Central Research Institute for Physics, Budapest (1980)

CHAPITRE VI

- [1] A.J. LEADBETTER, J.C. FROST, J.P. GAUGHAN, G.W. GRAY et A. MOSLEY
J. Physique, 40 (1979) 375
- [2] A.M. LEVELUT et C. DRUON, J. Physique Lett., 43 (1982) L 193
- [3] A. BUKA, P.G. OWEN et A.H. PRICE, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 51 (1979) 273
- [4] J.M. WACRENIER, Thèse, Lille (1975)
- [5] J.M. WACRENIER, C. DRUON et P. TABOURIER, J. Phys. C. : Solid St. Phys.,
13 (1980) 4399
- [6] C. DRUON et J.M. WACRENIER, Colloque d'Optique Hertzienne
et Diélectriques, Lille (1979)
- [7] J.M. WACRENIER, C. DRUON et D. LIPPENS, Mol. Phys., 43, 1 (1981) 97
- [8] G.J. FULLER, Thèse, Southampton, Royaume Uni. (1980)
- [9] ORSAY LIQUID CRYSTALS GROUP, J. Chem. Phys., 51 (1969) 816 ;
Phys. Rev. Lett., 22 (1969) 1361
- [10] P.G. DE GENNES, C.R. Acad. Sci., Paris, 266 (1968)-15
- [11] D. LIPPENS, J.P. PARNEIX et A. CHAPOTON, J. Physique, 38,(1977) 1465
- [12] A.J. LEADBETTER, R.M. RICHARDSON et C.N. COLLING, J. Physique, Colloq. C1,
36 (1975) 37
- [13] M. DAVIES, R. MOUTRAN, A.H. PRICE, M.S. BEEUERS et G. WILLIAMS
J. Chem. Soc. Faraday Trans., II, 72 (1976) 1447
- [14] P. BORDEWIJK, Physica, 75 (1974) 146
- [15] D. DECOSTER, Thèse, Lille (1983)
- [16] W. MAIER et A. SAUPE, Z. Naturf.(a) 13,(1958) 564 ; 14 (1960) 882 ;
15 (1960) 287
- [17] A. BUKA et W.H. DE JEU, J. Physique, 43 (1982) 361
- [18] C. DRUON et J.M. WACRENIER, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 88 (1982) 99
- [19] P.L. NORDIO, G. RIGATTI et U. SEGRE, Mol. Phys., 25, 1 (1973) 129
- [20] J.P. PARNEIX et A. CHAPOTON, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 78 (1981) 115
- [21] L. BATA, A. BUKA et MOLNAR, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 38 (1977) 155
- [22] Y. GALERNE, C.R. Acad. Sc. Paris, B, 278 (1974) 347
- [23] F. RONDELEZ, Thèse , Orsay (1973)
- [24] L. BENGUIGUI et F. HARDOUIN, J. Physique Lett., 42 (1981) L 381

.../...

(CHAPITRE VI)

- [25] J. PROST, Proceedings of the Conference on Liquid Crystals of one and two dimensional order, Garmish-Partenkircher, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York, édité par W.Helfrich et G.Heppke (1980)
- [26] J.D. HOFFMAN et H.G. PFEIFFER, J. Chem. Phys., 22 (1954) 132
- [27] L. BATA et A. BUKA, Acta Physica Polonica, A 54 (1978) 635
- [28] B.R. RATNA, R. SHASHIDHAR et K.U. RAO, "Liquid Crystal", édité par S. Chandrasekhar, Heyder, London (1980) 135
- [29] F. HARDOUIN, A.M. LEVELUT et G. SIGAUD, J. Physique, 42 (1981) 71
- [30] G. SIGAUD, F. HARDOUIN, M.F. ACHARD et A.M. LEVELUT, J. Physique, 42 (1981) 107
- [31] C. DRUON, J.M. WACRENIER, F. HARDOUIN, NGUYEN HUU TINH et H. GASPAROUX J. Physique, 44 (1983) 1195
- [32] L. BENGUIGUI, J. Physique, 44 (1983) 273
- [33] C. DRUON et J.M. WACRENIER, J. Physique Lett., 45 (1984) L 169
- [34] J. DOUCET, A.M. LEVELUT, M. LAMBERT, L. LIEBERT et L. STRZELECKI, J. Physique, Colloq. C1, 36 (1975) 13
- A.J. LEADBETTER, J. FROST, J.P. GAUGHAN et M.A. MAZID, J. Physique, Colloq. C3, 40 (1979) 185
- J.J. BENATTAR, A.M. LEVELUT et L. STRZELECKI, J. Physique, 39 (1978) 1233
- [35] F. VOLINO, A.J. DIANOUX et R.E. LECHNER Phys. Rev. Lett., 34, 8 (1975) 451 ; J. Physique Lett., 35 (1974) L 151
- A.J. LEADBETTER, R.M. RICHARDSON et J.C. FROST, J. Physique, Colloq. C3, 40 (1979) 125
- A.J. DIANOUX et F. VOLINO, Ann. Phys., 3 (1978) 191
- F. VOLINO, A.J. DIANOUX et H. HERVET, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 38(1977)125

CHAPITRE VII

- [1] R.A. WISE, D.H. SMITH et J.W. DOANE, Phys. Rev. A, 7 (1973) 1366
- [2] R.M. HORNREICH et S. SHTRIKMAN, Solid State Commun., 17 (1975) 1141
- [3] H. HERVET, F. VOLINOT, A.J. DIANOUX et R.E. LECHNER,
J. Physique Lett., 35 (1974) L-151
Phys. Rev. Lett., 34 (1975) 451
- [4] J. SELIGER, R. OSREDHAR, V. ZAGAR et R. BLINC, Phys. Rev. Lett., 38(1977)411
- [5] A. BUKA et W.H. DE JEU, J. Physique, 43 (1982) 361
- [6] A. DE VRIES, J. Physique, Coll. C1, 36 (1975) 1
- [7] S.L. ARORA, J.L. FERGASON et A. SAUPE, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 10 (1970) 243
- [8] T.R. TAYLOR, J.L. FERGASON et S.L. ARORA, Phys. Rev. Lett., 24 (1970) 359 ;
25 (1970) 11
- [9] Y. GALERNE, Thèse , Orsay (1983)
- [10] R. BARTOLINO, J. DOUCET et G. DURAND, Ann. Phys. 3 (1978) 389
- [11] D. BRISBIN, R. DE HOFF, T.E. LOCKHART et D.L. JOHNSON, Phys. Rev. Lett.,
43, 6 (1979) 1171
- [12] A. BUKA et L. BATA, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett., 49 (1979) 159 ;
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 63 (1981) 307
- [13] T.R. TAYLOR, S.L. ARORA et J.L. FERGASON, Phys. Rev. Lett., 25,11 (1970) 722
- [14] W.H. DE JEU, J. Physique, 38 (1977) 1265
- [15] R.G. PRIEST, J. Chem. Phys., 65, 1 (1976) 408

BIBLIOGRAPHIE DE LA CONCLUSION

- [1] C. ZANONNI et M. GUERRA
Mol. Phys., 44 (1981) 849

- [2] D. DECOSTER
Thèse, Lille (1983)

BIBLIOGRAPHIE DES ANNEXES

- [1] S.H. GLARUM, J. Chem. Phys., 33 (1960) 1371
- [2] R. KUBO, J. Phys. Soc. Japan, 12 (1957) 570 ; Lectures in Theoretical Physics, Vol. I, Interscience N.Y. (1959)
- [3] R.H. COLE, J. Chem. Phys., 42 (1965) 637
- [4] E. FATUZZO et P.R. MASON, Proc. Phys. Soc. Lond., 90 (1967) 741
- [5] D.D. KLUG, D.E. KRANBUEHL et W.E. VAUGHAN, J. Chem. Phys., 50 (1969) 3904
- [6] L. ONSAGER, J. Am. Chem. Soc., 58 (1936) 1486
- [7] T.W. NEE et R. ZWANZIG, J. Chem. Phys., 52 (1970) 6353
- [8] U.M. TITULAER et J.M. DEUTCH, J. Chem. Phys., 60, 4 (1974) 1502
- [9] G.R. LUCKHURST et C. ZANNONI, Proc. R. Soc. Lond., A, 343 (1975) 389
- [10] P.L. NORDIO, G. RIGATTI et U. SEGRE, Mol. Phys., 25, 1 (1973) 129
- [11] D. LIPPENS, Thèse 3^e cycle, Lille (1978)
- [12] J.M. WACRENIER, C. DRUON et D. LIPPENS, Mol. Phys., 43, 1 (1981) 97
- [13] M.E. ROSE, "Elementary theory of angular momentum" (1957) Wiley
- [14] R.L.J. HUMPHRIES, P.G. JAMES et G.R. LUCKHURST, J.C.S. Faraday Trans II, 68 (1972) 1031
- [15] J.D. HOFFMAN et H.G. PFEIFFER, J. Chem. Phys., 22, 1 (1954) 132
- [16] R.G. PRIEST, J. Chem. Phys., 65, 1 (1976) 408



RESUME:

Le travail exposé concerne l'étude à large bande de fréquences (du continu à 30 GHz) des propriétés diélectriques de quelques phases smectiques de cristaux liquides thermotropes constitués de molécules allongées.

Une description générale, qui ne peut être exhaustive, des différentes phases smectiques présentées par ces mésogènes est tout d'abord effectuée. Les informations, obtenues par diverses méthodes d'investigation, pouvant être utilisées en relaxation diélectrique ou comparées à celles fournies par l'étude diélectrique sont ensuite exposées. Après avoir rappelé les représentations utilisées pour l'analyse du régime dynamique, l'essentiel du formalisme théorique employé pour l'interprétation des résultats expérimentaux est décrit. Ces parties introductives se terminent par une présentation des conditions expérimentales et des douze mésogènes étudiés.

Les résultats expérimentaux relatifs à chaque matériau sont ensuite classés sous forme de fiches. Une première analyse de l'ensemble de ces résultats met en évidence les domaines de relaxation dus aux mouvements de la molécule considérée comme rigide, domaines bien expliqués par la théorie. Les informations apportées par cette étude, en particulier l'énergie d'activation des mécanismes, sont discutées. La poursuite de cette analyse montre dans chaque cas l'existence de domaines de relaxation supplémentaires situés dans les parties basse fréquence et haute fréquence du spectre. Ceux-ci traduisent la présence respectivement soit de mouvements hydrodynamiques ou d'un ordre local particulier soit de mouvements intramoléculaires.

Les propriétés diélectriques des phases S_{Ad} , S_{A1} , S_{A2} et S_A^v ont ainsi pu être précisées. De même l'analyse des mouvements moléculaires rend compte de l'ordre local des structures plus ordonnées comme celles des phases S_B , S_G et surtout S_E .

Finalement, l'utilisation du formalisme théorique dans un contexte précis a permis d'obtenir des informations quantitatives sur la phase smectique C. En particulier, l'angle d'inclinaison des molécules a pu être déterminé pour des matériaux présentant une transition de type S_C-N ou de type S_C-S_A .

MOTS CLES:

Relaxation diélectrique

Cristaux liquides

Phases smectiques

Dynamique moléculaire