

N° d'ordre : 1185

50376
1984
255

THÈSE

présentée à

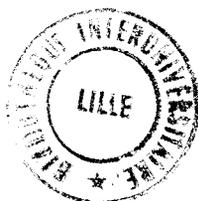
L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR 3^{ème} CYCLE

par

Christian LEGRAND



MESURES AUTOMATIQUES DE PERMITTIVITES, APPLICATION A LA CARACTERISATION DIELECTRIQUE DE SUBSTANCES MESOMORPHES.

Soutenu le 10 juillet 1984 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :	M. E.	CONSTANT	Président
	M. J.P.	PARNEIX	Rapporteur
	M. A.	CHAPOTON	Examinateur
	M.	NGUYEN HUU TINH	Examinateur
	M. N.	ISAERT	Examinateur

A mes parents,

à ma femme,

à ma fille

Cette étude a été effectuée au Centre Hyperfréquences et Semiconducteurs de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, dirigé par Monsieur le Professeur CONSTANT. Celui-ci m'a accueilli dans son laboratoire et me fait l'honneur de présider la Commission d'Examen, je lui en suis très reconnaissant.

Le sujet de ce travail m'a été proposé par Monsieur PARNEIX, qui en a assuré la direction ; qu'il soit assuré de ma profonde gratitude pour son extrême disponibilité et l'aide constante qu'il m'a apportée.

Je remercie tout particulièrement Monsieur le Professeur CHAPOTON dont la compétence et l'amicale collaboration ont été des éléments essentiels pour mener à bien ce travail.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à Monsieur NGUYEN HUU TINH qui a accepté de juger ce travail. Dans le cadre du Centre de Recherche P. Pascal à Bordeaux, il a synthétisé en collaboration avec Monsieur DESTRADE la grande partie des échantillons originaux utilisés dans ce travail ; qu'ils trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur ISAERT d'avoir accepté de juger ce travail. Je suis très sensible à sa présence dans ce jury.

Je tiens à remercier également mes camarades de laboratoire, ainsi que l'ensemble du personnel technique et administratif pour l'aide amicale et efficace qu'ils m'ont apportée lors de la réalisation de ce travail.

Une grande partie des expérimentations n'aurait pu être menée à bien sans le concours efficace de Messieurs MICHON, JENNEQUIN et ANDRIES.

Enfin, j'adresse mes remerciements à Mesdames PHELIPPEAU et HARES qui ont dactylographié ce mémoire.

SOMMAIRE
-:-:-:-:-

	PAGE
<u>INTRODUCTION</u>	1
BIBLIOGRAPHIE	3
<u>1ère PARTIE : MESURES AUTOMATIQUES DE PERMITTIVITES</u>	4
CHAPITRE I : DISPOSITIF 5Hz - 1GHz	
1. Dispositif de mesure	5
1.1. Analyseur d'impédances HP 4192 A	
1.2. Analyseur d'impédances HP 4191 A	
2. Cellules de mesure	11
3. Calcul de la permittivité	13
3.1. Calcul de la permittivité avec le HP 4192 A	
3.2. Calcul de la permittivité avec le HP 4191 A	
4. Exemples et tests	20
CHAPITRE II : DISPOSITIF 100 MHz - 18 GHz	
1. Dispositif de mesure	23
2. Cellules de mesure	25
3. Calcul de la permittivité	29
3.1. Cellules coaxiales cylindriques court-circuitées	
3.2. Cellules coaxiales carrées court-circuitées et circuit-ouvert.	
4. Exemples et tests	35
4.1. Cellules coaxiales cylindriques	
4.1.1. Matériaux sans pertes	
4.1.2. Matériaux avec pertes	
4.2. Cellules coaxiales carrées	
4.2.1. Cellules court-circuitées	
4.2.1.1. Matériaux sans pertes	
4.2.1.2. Matériaux avec pertes	
4.2.2. Cellules circuit-ouvert	
4.2.3. Cristal liquide	
CHAPITRE III : DISPOSITIFS ANNEXES	
1. Dispositifs de mise en température des cellules	47
2. Orientation en champ magnétique	48
BIBLIOGRAPHIE	50

2ème PARTIE : APPLICATIONS A LA CARACTERISATION DE SUBSTANCES

MESOMORPHES

	PAGE
CHAPITRE I : LES CRISTAUX LIQUIDES THERMOTROPES	
1. Les cristaux liquides à faible masse moléculaire	52
1.1. Les molécules allongées	52
1.1.1. Phase nématique - phase cholestérique	
1.1.2. Les phases smectiques	
1.1.3. Le phénomène rentrant	
1.2. Les molécules discoïdes	55
1.2.1. Phase nématique lenticulaire	
1.2.2. Les phases colonnaires	
1.2.3. Séquences de phases	
2. Les polymères mésomorphes	57
3. Les substances étudiées	57
3.1. Molécules allongées	
3.2. Molécules discoïdes	
3.3. Polymère mésomorphe	
CHAPITRE II : RESULTATS EXPERIMENTAUX	61
1. Etude diélectrique d'une série de mésomorphes à molécules fortement polaires (composés cyano)	63
2. Etude diélectrique de mésomorphes présentant des phases rentrantes	72
3. Etude diélectrique de deux mésomorphes à molécules discoïdes	85
4. Etude diélectrique d'un polymère mésomorphe	88
CHAPITRE III : DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX	
1. Modèle de Nordio-Rigatti-Segré	91
2. Interprétation des résultats expérimentaux	
2.1. Série de mésomorphes à molécules fortement polaires	96
2.2. Mésomorphes présentant des phases rentrantes	98
2.3. Mésomorphes à molécules discoïdes	100
2.4. Polymère mésomorphe	100
BIBLIOGRAPHIE	101
<u>CONCLUSION</u>	104
ANNEXE : METHODE DE DECOMPOSITION	108

INTRODUCTION

La spectroscopie diélectrique permet d'obtenir des informations [1] :

- d'une part sur la physique moléculaire des matériaux, et à ce titre elle apparaît comme complémentaire à d'autres techniques spectroscopiques telles que les rayons X, R.M.N., R.P.E., Infrarouge, etc... [2] .
- d'autre part sur la valeur de la permittivité diélectrique du matériau utilisé qui est un paramètre important en vue des applications.

Jusqu'à présent, le relevé des spectres diélectriques à large bande de fréquences nécessitait plusieurs dispositifs manuels qui rendaient les mesures longues et difficiles à mettre en oeuvre. Aussi, nous avons pensé que l'automatisation de cette technique était de nature à la rendre plus intéressante et attractive en améliorant sa rapidité et en augmentant le nombre de points expérimentaux, tout en lui conservant la précision des dispositifs classiques.

La première partie de ce mémoire décrit les techniques automatiques développées. Après avoir détaillé la réalisation et la mise au point des dispositifs de mesure originaux, nous décrivons les cellules permettant la caractérisation de substances isotropes ou anisotropes. Enfin, nous décrivons les dispositifs permettant la mise en température des échantillons ainsi que ceux permettant l'orientation en champ magnétique de liquides anisotropes: les cristaux liquides.

La caractérisation diélectrique des cristaux liquides fait l'objet de la deuxième partie de ce travail. Ces substances sont anisotropes et pour cette raison utilisées dans de nombreuses applications [3] . Ces dernières années, elles ont subi un développement surprenant par la découverte de nouvelles mésophases : en 1975, mise en évidence du phénomène rentrant [4, 5] , en 1977/78 synthèses de mésomorphes à molécules discoïdes [6, 7] et récemment apparition de polymères mésomorphes [8] . Les études entreprises sur ces substances ont pour but de mieux comprendre les phénomènes existants et aussi de trouver de nombreuses applications. Plusieurs études diélectriques de cristaux

16

21

15

liquides ont été effectuées au laboratoire [9 à 12] ainsi que par d'autres équipes [13 à 18] . Nous avons poursuivi une étude des nématiques.

par la caractérisation d'une série de mésomorphes à molécules fortement polaires. Une collaboration avec le Centre de Recherche Paul Pascal de Bordeaux, nous a permis d'étudier des substances tout à fait originales : mésomorphes présentant des phases rentrantes et mésomorphes à molécules discoïdes. Enfin, nous avons abordé une étude des polymères mésomorphes en collaboration avec le L.C.R. de la Thomson C.S.F.

Après avoir présenté brièvement l'ensemble des cristaux liquides thermotropes puis les substances étudiées, nous avons regroupé l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus en régimes statique et dynamique dans les deux directions de mesure pour les mésophases ainsi qu'en phase isotrope. Enfin, après un bref rappel du modèle théorique utilisé, nous interprétons les spectres obtenus en terme de dynamique moléculaire. Les résultats sont comparés à ceux obtenus par d'autres méthodes.

BIBLIOGRAPHIE (INTRODUCTION)

=====

- [1] C.J.F. BÖTTCHER, P. BORDEWIJK, Theory of Electric Polarization, Vol. 1, 2, Elsevier, New-York, (1978)
- [2] D.H. WHIFFEN, Spectroscopie, Flammarion, Paris (1972)
- [3] Voir par exemple : Adv. in Liq. Cryst. Research and Appl., Pergamon Press, Paris (1981)
- [4] P.E. CLADIS, Phys. Rev. Lett., 35; 48 (1975)
- [5] F. HARDOUIN, G. SIGAUD, M.F. ACHARD, H. GASPAROUX, Phys. Lett., A71, 347 (1979)
- [6] S. CHANDRASEKHAR, B.K. SHADASHIVA, K.A. SURESH, Pramana, 9, 471 (1977)
- [7] NGUYEN HUU TINH, J.C. DUBOIS, J. MALTHETE, C. DESTRADE, C.R. Acad. Sci., Paris, 286C, 463 (1978)
- [8] Voir par exemple : Polymer Liquid Crystals, A. CIFERRI, W.R. KRIBGAUM, ROBERT B. MEYER, Academic Press (1982)
- [9] J.P. PARNEIX, Thèse doctorat 3ème cycle, Lille (1975)
- [10] D. LIPPENS, Thèse doctorat 3ème cycle, Lille (1978)
- [11] J.P. PARNEIX, Thèse doctorat d'état, Lille (1982)
- [12] C. DRUON, Thèse doctorat d'état, Lille, à paraître (1984)
- [13] W.H. de JEU, Liquid Crystals, Solid State Physics Suppl., n° 14, Academic Press, N.Y. (1978)
- [14] L. BATA, A. BUKA, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 63, 307 (1981)
- [15] B.R. RATNA, R. SHASHIDHAR, K.U. RAO, Liquid Crystal, S. CHANDRASEKHAR, Heyden London p. 135 (1980)
- [16] L. BENGUIGUI, F. HARDOUIN, J. Physique Lett., 42, L381 (1981)
- [17] H. KRESSE, Fortshritte der Physik, 30, 507 (1982)
- [18] M. DAVIES, R. MOUTRAN, A.H. PRICE, M.S. BEEVERS, G. WILLIAMS, J. Chem. Soc. II, 72, 1447 (1976)

PREMIERE PARTIE

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

MESURES AUTOMATIQUES DE PERMITTIVITES

La caractérisation diélectrique par spectroscopie hertzienne consiste à mesurer dans la plus grande gamme possible de fréquences, avec la température, pour paramètre, la permittivité complexe $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ d'un échantillon. Le relevé des spectres diélectriques nécessite l'utilisation de dispositifs de mesure et la réalisation de cellules appropriés.

L'ensemble de ces dispositifs et les problèmes rencontrés lors de leur mise au point sont décrits dans cette première partie.

CHAPITRE I

DISPOSITIF 5Hz - 1GHz

1. DISPOSITIFS DE MESURE

La détermination de la permittivité complexe d'un matériau se ramène à la mesure de l'admittance d'entrée d'une cellule dans laquelle est introduit l'échantillon à caractériser. Pour réaliser automatiquement cette mesure dans la gamme de fréquences 5 Hz - 1 GHz, nous avons utilisé deux analyseurs d'impédances commerciaux Hewlett-Packard HP 4192 A et HP 4191 A.

Ces dispositifs offrent de nombreux avantages :

- système complètement piloté par ordinateur ;
- mesure rapide de nombreux paramètres ;
- fonctionnement dans une large gamme de fréquences
(HP 4192 A : 5 Hz - 13 MHz ; HP 4191 A : 1 MHz - 1GHz).

L'ensemble du dispositif expérimental est représenté figure 1.

La cellule est connectée successivement à chaque analyseur d'impédances qui donne à chaque fréquence l'admittance d'entrée de la cellule. Le calculateur pilote chaque dispositif par l'intermédiaire d'un bus IEEE et effectue le calcul de la permittivité. Les résultats sont visualisés sur imprimante ou table traçante (tracé des courbes ϵ' (f), ϵ'' (f) et diagramme de Cole et Cole $\epsilon''(\epsilon')$).

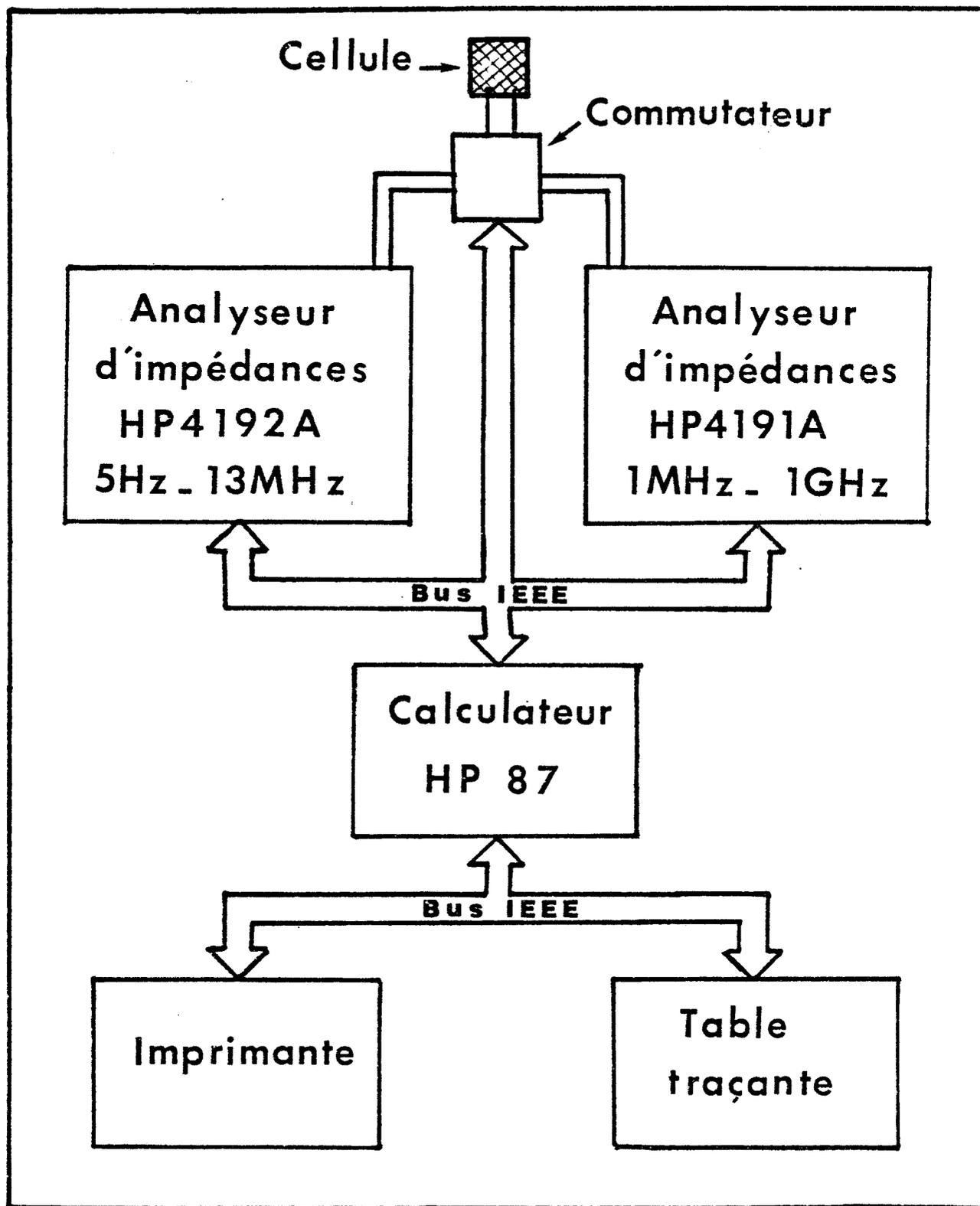


Figure 1 : Dispositif automatique 5Hz - 1GHz



1.1. Analyseur d'impédances HP 4192 A

Un schéma de principe de la mesure d'impédances à l'aide de l'analyseur HP 4192 A est présenté figure 2. Le synthétiseur de fréquences interne génère un signal de fréquence variable. L'impédance du dipôle inconnu s'obtient en mesurant le courant complexe (module, phase) le traversant ainsi que la tension complexe à ses bornes. L'utilisation de câbles coaxiaux améliore la précision de la mesure en hautes fréquences. Ils diminuent les effets d'inductance mutuelle et d'inductance en réalisant un blindage et, puisque les câbles de courant sont traversés par deux courants opposés, le champ magnétique résultant est nul. Les principales caractéristiques du HP 4192 A sont résumées dans le tableau 1 [1].

Les liaisons électriques et mécaniques de la cellule de mesure à l'analyseur d'impédances sont réalisés par un connecteur conçu au laboratoire (figure 3). L'entrée est reliée aux quatre fiches BNC accessibles sur la face avant du HP 4192 A et la sortie est constituée d'une fiche APC 7 sur laquelle peut être connectée la cellule (ce standard permet une connexion directe à l'analyseur d'impédances HP 4191 A). Les deux points hauts sont reliés au conducteur intérieur de la cellule et les deux points bas au conducteur extérieur et à la terre. Cette mise à la terre annule toutes les perturbations créées par le dispositif de mise en température et par l'électro-aimant.

La sélection de la fréquence, l'exécution et la lecture de la mesure et toutes les opérations exécutables manuellement sur la face avant sont programmables par l'intermédiaire d'un bus IEEE. La partie mesure du programme élaboré place l'analyseur d'impédances dans la configuration choisie (schéma équivalent parallèle, mesure de capacité et de conductance, moyennage,...), point par point, affiche la fréquence de mesure, ordonne l'exécution de la mesure, et lit les résultats obtenus. Le calculateur effectue ensuite le calcul de la permittivité. Le programme permet d'obtenir 100 points de mesure. Nous utilisons un balayage en fréquence logarithmique (20 points/décade) plus intéressant en caractérisation diélectrique. Les mesures peuvent être stockées sur disque pour être traitées par le calculateur par la suite.

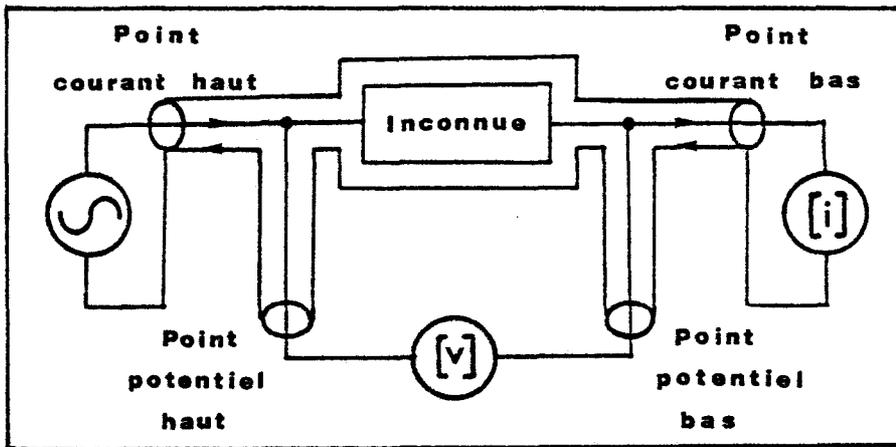


Figure 2 : Principe de la mesure d'impédances du HP 4192 A

Gamme de fréquences : 5 Hz - 13 MHz
Résolution : 10^{-3} Hz à 1 KHz précision : ± 50 ppm
4 paramètres en transmission : gain/pertes, niveaux, phase, temps de propagation
11 paramètres d'impédance : $ Z $ $ Y $ θ R X G B L C Q D
Niveau de sortie : 1.1 Vrms à 5 mVrms
Temps de mesure : 200 mS (normal) 1.4s (moyennage sur 10 mesures)
Schéma électrique équivalent série ou parallèle
Mesure points bas flottants ou à la terre

TABLEAU 1 : Principales caractéristiques de l'analyseur d'impédances HP 4192 A

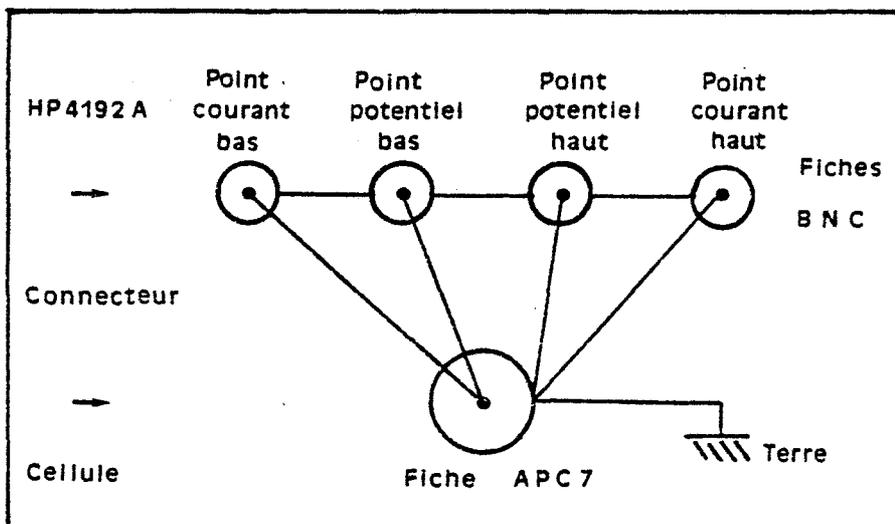


Figure 3 : Schéma du connecteur HP 4192 A - cellule de mesure

1.2. Analyseur d'impédances HP 4191 A

Le principe de mesure de l'analyseur d'impédances HP 4191 A est différent de celui du HP 4192 A. L'impédance inconnue est placée dans une branche d'un circuit type pont de Wheatstone (figure 4). Un calcul simple montre que :

$$e_2 = \frac{1}{8} \frac{Z - Z_x}{Z + Z_x} e_1 \quad (1)$$

Le dispositif mesure le rapport des tensions $\frac{e_2}{e_1}$ et le coefficient de réflexion de l'inconnue est obtenu à l'aide de la relation :

$$\Gamma = \frac{Z - Z_x}{Z + Z_x} = 8 \frac{e_2}{e_1} \quad (2)$$

A partir du coefficient de réflexion de nombreux autres paramètres sont calculés par le dispositif. Les principales caractéristiques du HP 4191 A sont résumées dans le tableau 2 [2]. Avec ce dispositif, une calibration est nécessaire à l'aide d'éléments de référence (court-circuit, circuit-ouvert et charge adaptée). Elle permet de prendre en compte toutes les imperfections du circuit et ainsi d'obtenir une mesure corrigée dans le plan de calibration choisi. Les facteurs de correction sont stockés en permanence par l'analyseur. La connexion de la cellule de mesure au dispositif est directe, les standards étant identiques (APC 7). Le système est piloté par le même calculateur que le HP 4192 A. Le programme permet la calibration de l'appareil et réalise 51 points de mesure de 1 MHz à 1 GHz. Pour une meilleure précision, les fréquences de calibration et de mesure sont identiques. Le balayage en fréquence est ici aussi logarithmique (17 points/décade).

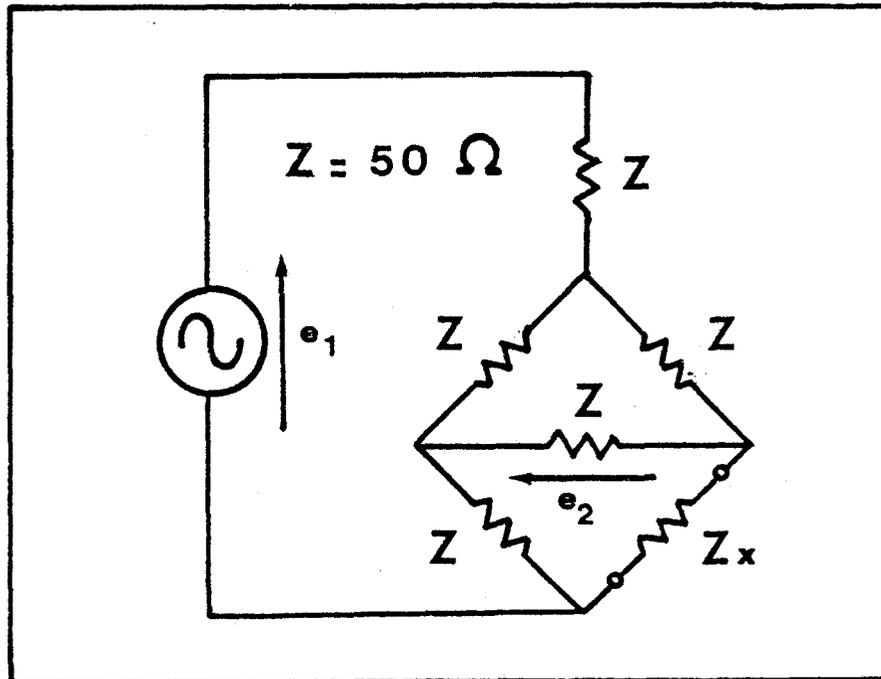


Figure 4 : Principe de la mesure d'impédances du HP 4191 A

Gamme de fréquences : 1 MHz - 1 GHz	
Résolution :	100KHz à 200KHz précision : ± 3 ppm
Mesure de paramètres d'impédance :	$ \Gamma $ Γ_x Γ_y $ Z $ $ Y $ θ R X G B L C Q D
Niveau de sortie : - 20dBm	
Temps de mesure : 0,8 s maximum	
Schéma électrique équivalent série ou parallèle	
Correction de longueur électrique	

Tableau 2 : Principales caractéristiques de l'analyseur d'impédances HP 4191 A



2. CELLULES DE MESURE

Les cellules de mesure ont été étudiées en particulier pour la caractérisation diélectrique de substances anisotropes telles que les cristaux liquides [3, 4]. Elles peuvent être toutefois utilisées pour caractériser des substances isotropes. Ces cellules sont dites à constantes localisées car leur conception est telle que dans la gamme de fréquences considérée (5 Hz - 1GHz), le schéma électrique équivalent à la partie active (celle où est placé l'échantillon) est indépendant de la fréquence.

Pour leur réalisation, nous avons dû répondre aux impératifs suivants :

- adaptation facile aux deux analyseurs d'impédances.
- bande de fréquences d'utilisation la plus large possible.
- champ électrique uniforme dans l'échantillon pour permettre la caractérisation de substances anisotropes.
- possibilité de placer la cellule dans l'entrefer d'un électro-aimant (30 mm pour $B \sim 1,2$ T) afin d'orienter l'axe optique \vec{n} de l'échantillon.
- capacité active maximum pour obtenir une bonne précision de mesure.
- volume d'échantillon nécessaire au remplissage minimum pour permettre la caractérisation de substances originales disponibles en faible quantité.

Pour répondre à toutes ces conditions, nous avons choisi de réaliser une cellule de mesure constituée de deux condensateurs plans placés à l'extrémité d'une ligne coaxiale réalisée dans le standard APC 7. Cette cellule est représentée figure 5. La pièce de silice à l'arrière de la cellule a pour rôle d'isoler électriquement et de centrer le conducteur extérieur et le conducteur intérieur. La silice permet d'effectuer des mesures à températures

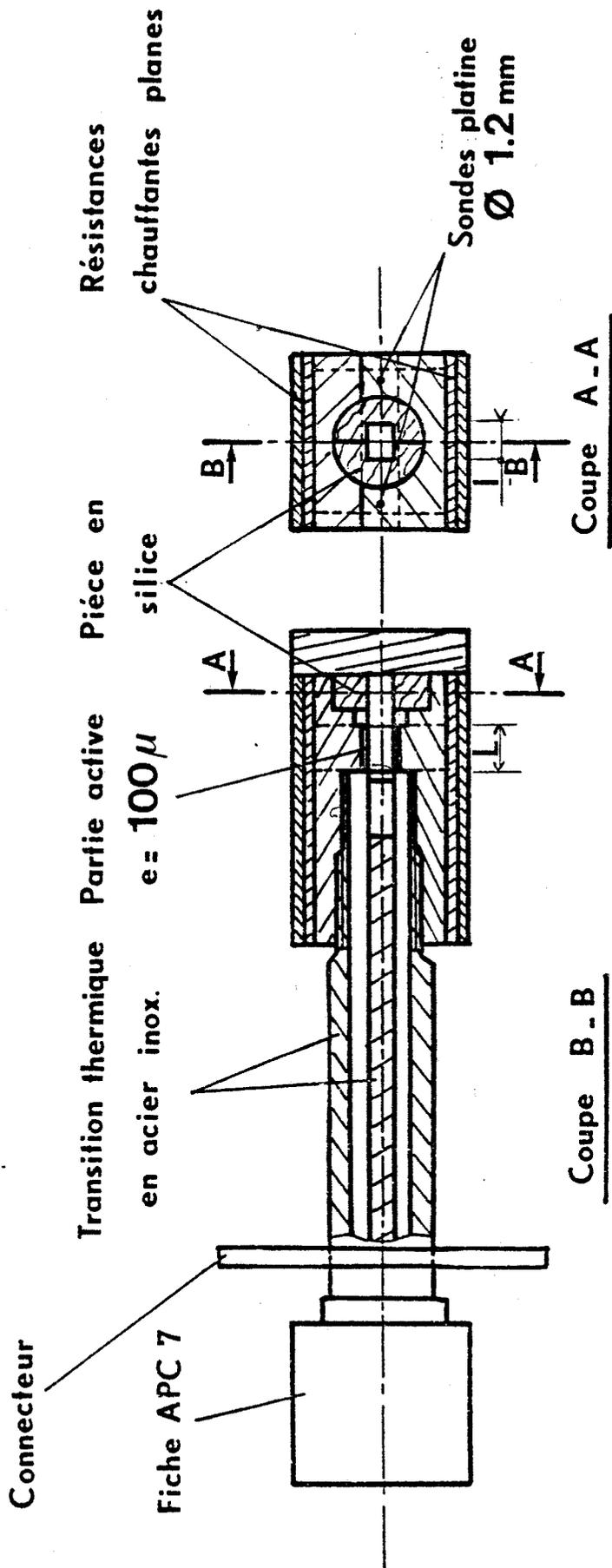


Figure 5 : Plan de la cellule à constantes localisées



élevées. Nous avons réduit au maximum l'épaisseur inter-électrodes de la cellule. La diminution de ce paramètre conduit à une diminution du volume d'échantillon ($2 \cdot \text{Surface} \cdot \text{épaisseur}$) et à une augmentation de la capacité active ($2 \epsilon_0 \cdot \text{Surface} / \text{épaisseur}$). Les cellules réalisées ont un espace inter-électrodes voisin de $100 \mu\text{m}$. Pour des épaisseurs plus faibles, nous sommes limités par des problèmes mécaniques et par les problèmes dus aux effets de parois qui peuvent alors ne plus être négligeables [5]. Pour les différentes cellules réalisées, le volume nécessaire au remplissage varie de 4 mm^3 à 10 mm^3 pour une capacité active variant de 3.54 pF à 8.85 pF (tableau 3). Nous avons testé lors de l'étalonnage, les variations de la capacité de la cellule entre plusieurs démontages et remontages successifs. Cette variation est toujours restée négligeable. Tous les problèmes liés à la mise en température de la cellule sont décrits dans le chapitre III.

L = longueur
l = largeur
(fig.5)

	e = 100 μm								
	L = 5mm		L = 7,5 mm			L = 10 mm			
l (mm)	4	5	3	4	5	3	4	5	
Ca (pF)	3.54	4.43	3.98	5.31	6.64	5.31	7.08	8.85	
V (mm^3)	4	5	4.5	6	7.5	6	8	10	

Tableau 3 : Capacités actives et volumes nécessaires au remplissage des différentes cellules à constantes localisées.

3. CALCUL DE LA PERMITTIVITE

La partie active de la cellule pouvant être considérée comme localisée, son schéma électrique équivalent est représenté figure 6. C_r représente la capacité résiduelle due aux lignes de champ qui ne se referment pas dans l'échantillon. C_a est la capacité active où est placé l'échantillon. La partie active est une admittance $\epsilon^* C_a \omega$ formée d'une capacité $\epsilon' C_a$ et d'une conduc-

tance $\varepsilon'' C_a \omega$. La partie connecteur APC7 - transmission thermique jusqu'à l'entrée de la partie active de la cellule est équivalente suivant la fréquence de mesure soit à une capacité C_{t1} si cette partie peut être considérée comme localisée, soit à un tronçon de ligne coaxiale à pertes si cette partie est distribuée. Nous avons vérifié que cette partie reste localisée pour des fréquences inférieures à 13 MHz c'est-à-dire pour toute la gamme de fréquences du HP 4192 A.

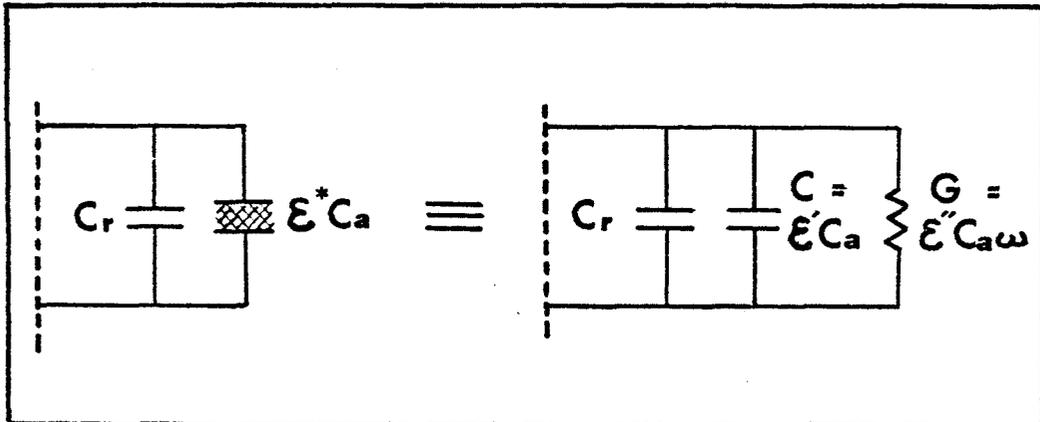


Figure 6 : Schéma électrique équivalent de la partie active de la cellule à constantes localisées.

3.1. Calcul de permittivité avec le HP 4192 A

L'analyseur d'impédances HP 4192 A mesure l'admittance de l'ensemble connecteur + cellule. Le calcul de la permittivité nécessite la connaissance de l'admittance de la cellule. Il faut donc caractériser parfaitement le connecteur à chaque fréquence. Le connecteur est un quadripôle que nous caractérisons par sa matrice hybride [h]. Cette matrice est calculée à partir de la mesure de l'admittance du connecteur lorsqu'à son extrémité sont placés successivement un court-circuit, un circuit ouvert et une charge 50 Ω. Le schéma équivalent est alors celui représenté figure 7. Les tensions et courants sont tels que :

$$\begin{cases} v_1 = h_{11} i_1 + h_{12} v_2 \\ i_2 = h_{12} i_1 + h_{22} v_2 \end{cases}$$

(le circuit étant passif $h_{12} = h_{21}$)

$$i_2 = - Y v_2$$

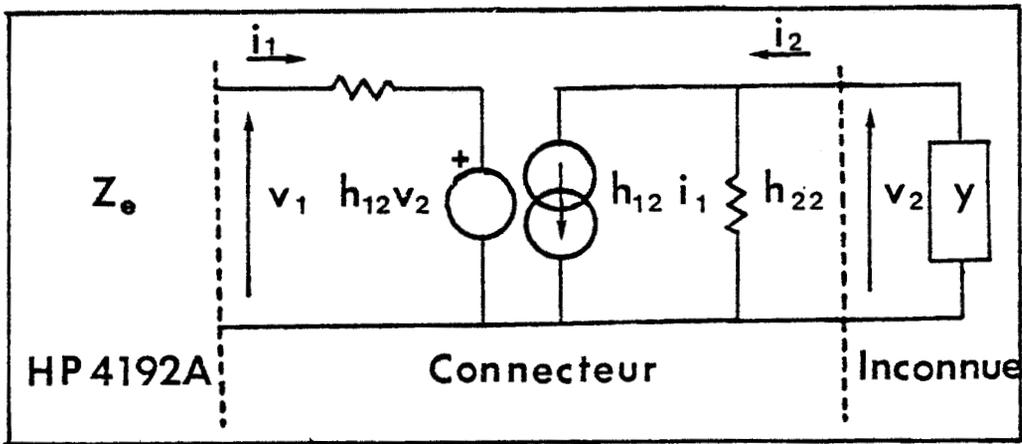


Figure 7 : Schéma électrique équivalent du connecteur (matrice [h])

L'impédance d'entrée et l'admittance inconnue vérifient la relation :

$$Z_e = \frac{v_1}{i_1} = h_{11} - \frac{h_{12}^2}{h_{22} + Y} \quad (3)$$

La caractérisation des trois dipôles de référence donne trois équations qui permettent le calcul des éléments de la matrice [h].

★ Court-circuit

Dans le cas de ce dipôle, le dispositif doit être programmé pour une mesure schéma équivalent série. En effet, une mesure schéma équivalent parallèle donne une admittance très grande dont la valeur est hors-gamme. Nous obtenons donc l'impédance du connecteur lorsque $Y = \infty$ soit :

$$Z_e = h_{11} \quad (4)$$

La caractérisation du court-circuit donne directement le paramètre h_{11} .

★ Circuit-ouvert et charge 50 Ω

Pour le circuit-ouvert, la mesure schéma équivalent parallèle est obligatoire (car $Z \sim \infty$), nous avons également adopté celle-ci pour la mesure avec charge 50 Ω. Dans chaque cas, l'admittance du circuit est donc la suivante :

circuit-ouvert: $Y = j\omega C = 0,08 \text{ pF standard APC 7 [14]}$.

$$Y_{\text{eco}} = \frac{h_{22} + j\omega C}{h_{11}(h_{22} + j\omega C) - h_{12}^2}$$

charge 50 Ω : $Y = G_c = 20 \text{ mS}$

$$Y_{eca} = \frac{h_{22} + G_c}{h_{11} (h_{22} + G_c) - h_{12}^2}$$

Ces mesures nous permettent de calculer h_{22} et h_{12}^2 :

$$h_{22} = \frac{(jC\omega (Y_{eco} h_{11} - 1) Y_{eca} - G_c (Y_{eca} h_{11} - 1) Y_{eco})}{Y_{eca} - Y_{eco}} \quad (5)$$

$$h_{12}^2 = \frac{(Y_{eca} h_{11} - 1) (G_c + h_{22})}{Y_{eca}} \quad (6)$$

Le programme permet la caractérisation du connecteur à chaque fréquence de mesure et les coefficients sont stockés dans le calculateur. L'admittance inconnue est calculée à l'aide de la relation suivante :

$$Y = G + j C\omega = \frac{h_{12}^2}{h_{11} - Z_e} - h_{22} \quad (7)$$

Remarque :

L'utilisation de la matrice $[z]$ ou de la matrice $[y]$ du connecteur n'a pas donné pas de résultats satisfaisants (z_{11} ou $y_{11} \rightarrow \infty$), de même que l'utilisation d'un schéma équivalent simplifié (figure 8).

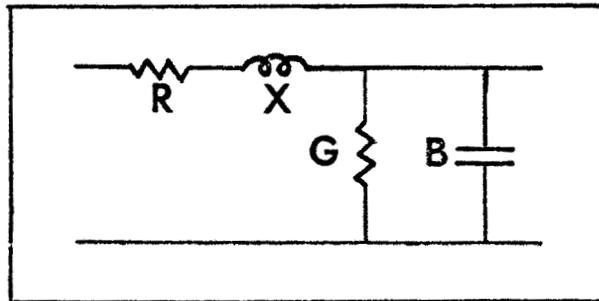


Figure 8 : Schéma électrique équivalent simplifié

Nous obtenons donc l'admittance de la cellule à chaque fréquence, il nous reste à calculer la permittivité. Le schéma équivalent de la cellule est celui représenté figure 9. La permittivité s'obtient à l'aide des relations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon' = \frac{C_e - (C_{tl} + C_r)}{C_a} \\ \epsilon'' = \frac{G_e}{C_a \omega} \end{array} \right. \quad (8)$$

où ω est la pulsation en rd/s.

Les différentes capacités C_a , C_r , C_{tl} sont déterminées par un étalonnage.

Remarque :

Nous avons rencontré un problème lors de la mise à la terre des points bas du HP 4192 A. Suivant la valeur du module de l'admittance mesurée $|Y|$, différents circuits de mesure sont commutés. A chaque gamme c'est-à-dire à chaque circuit, correspond une matrice $[h]$ différente. Nous avons observé que la mesure ne peut être précise que si la caractérisation du connecteur en circuit-couvert et la mesure de l'inconnue sont faites dans la même gamme. La caractérisation du connecteur est alors effectuée pour chacune des gammes et les matrices $[h]$ correspondantes stockées. La correction à l'aide de la relation (7) est faite avec les paramètres h_{ij} correspondants.

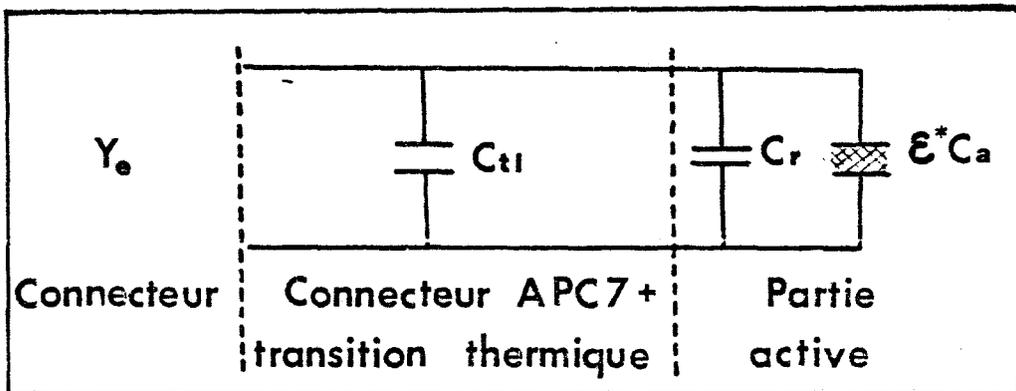


Figure 9 : Schéma électrique équivalent de la cellule dans la gamme de fréquences du HP 4192 A

3.2. Calcul de la permittivité avec le HP 4191 A

L'analyseur d'impédances HP 4191 A donne directement après calibration dans le plan de mesure désiré, le coefficient de réflexion ou l'admittance de la cellule mesurée par rapport à $Z_c = 50 \Omega$.

Le tronçon de ligne ne peut plus être considéré comme localisé dans toute la gamme de fréquences. Nous devons donc considérer pour la cellule le schéma équivalent figure 10.

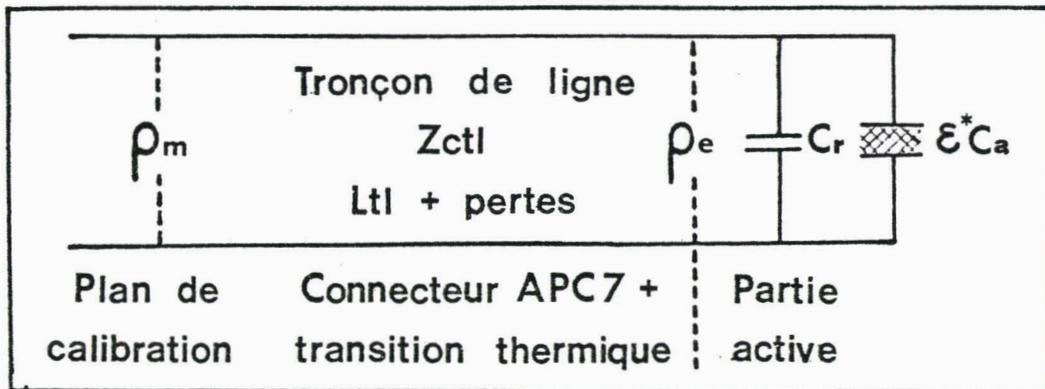


Figure 10 : Schéma électrique équivalent de la cellule dans la gamme de fréquences du HP 4191A

Un travail effectué au laboratoire a montré l'influence de l'impédance caractéristique du tronçon de ligne sur la mesure de permittivité [6]. Les dimensions du conducteur intérieur et du conducteur extérieur du tronçon de ligne sont telles que $Z_{ctl} = 50.8 \Omega$. Nous avons tenu compte de cette valeur pour le calcul de la permittivité.

Ce calcul est effectué de la manière suivante :

- mesure de ρ_m par rapport à 50Ω
- calcul de ρ_m par rapport à Z_{ctl}

- prise en compte du tronçon de ligne à pertes :

$$\begin{cases} \rho_{ex} = (\rho_{mx} \cos(2\beta L_{tl}) + \rho_{my} \sin(2\beta L_{tl})) \rho_{cc} \\ \rho_{ey} = (-\rho_{mx} \sin(2\beta L_{tl}) + \rho_{my} \cos(2\beta L_{tl})) \rho_{cc} \end{cases}$$

avec β constante de propagation dans le vide à la fréquence de mesure

L_{tl} , $|\rho_{cc}|$ obtenus en mesurant à chaque fréquence le coefficient de réflexion du tronçon de ligne court-circuité.

Nous avons remarqué que L_{tl} indépendant de la fréquence donne la mesure la plus précise.

- Calcul de $Y_e = G_e + jC_e \omega$ à l'aide de ρ_e

- Calcul de ϵ^*

$$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon' = \frac{C_e - C_r}{C_a} \\ \epsilon'' = \frac{G_e}{C_a \omega} \end{array} \right. \quad (9)$$

Pour les deux dispositifs, le calcul de ϵ^* nécessite la détermination de C_a et C_r alors que C_{t1} est calculée par la relation :

$$C_{t1} \text{ (pF)} = 0.6666 \frac{50}{Z_{ct1} \text{ (\Omega)}} L_{t1} \text{ (cm)}$$

Ces grandeurs sont déterminées par un étalonnage préalable de la cellule. Il se fait sur différentes valeurs de permittivités ϵ' (mieux connue que les pertes ϵ''). Les produits étalons utilisés avec leurs caractéristiques trouvées dans la littérature sont présentés dans le tableau 4 [7]. La caractérisation de tous ces échantillons nous donne quatre équations :

$$C_r + \epsilon'_i C_a = C_i \quad (10)$$

i de 1 à 4

C_a et C_r sont calculées pour obtenir une erreur minimale (méthode des moindres carrés).

	t(°C)	ϵ_s	ϵ_∞	fc(GHz)
Huile de paraffine	25	2.18	-	-
Monochlorobenzène (C6H5Cl)	25	5.63	2.35	15.46
Iodobenzène (C6H5I)	21	4.64	2.76	5.85
Dichloro 1, 2 benzène	25	9.93	-	-

TABLEAU 4 : Produits étalons utilisés

4. EXEMPLES ET TESTS

Après avoir exposé la méthode de mesure, nous présentons maintenant quelques résultats expérimentaux. Nous donnons les courbes $\epsilon'(f)$ ainsi que les courbes $\epsilon''(f)$ et $\epsilon''(\epsilon')$ lorsqu'est observé un phénomène de relaxation (cas des alcools).

La figure 12 présente les résultats de l'étalonnage de la cellule $L = 5 \text{ mm}$, $l = 4 \text{ mm}$ pour les différents produits étalons ainsi que la cellule vide. Nous avons obtenu $C_a = 3.92 \text{ pF}$, $C_r = 1.76 \text{ pF}$, $L_{t1} = 8.47 \text{ cm}$, $Z_{ct1} = 50.8 \Omega$, $C_{t1} = 5.56 \text{ pF}$.

Sur les figures 13 et 14 sont données les spectres expérimentaux de deux alcools dont la fréquence de relaxation est inférieure à 1 GHz.

Ces résultats montrent un très bon accord avec les valeurs trouvées dans la littérature [7]. La précision est meilleure que 2 % sur ϵ' et 5 % sur ϵ'' . Nous observons un bon recouplement des mesures dans la bande de fréquences communes aux deux analyseurs d'impédances (1 MHz - 13 MHz).

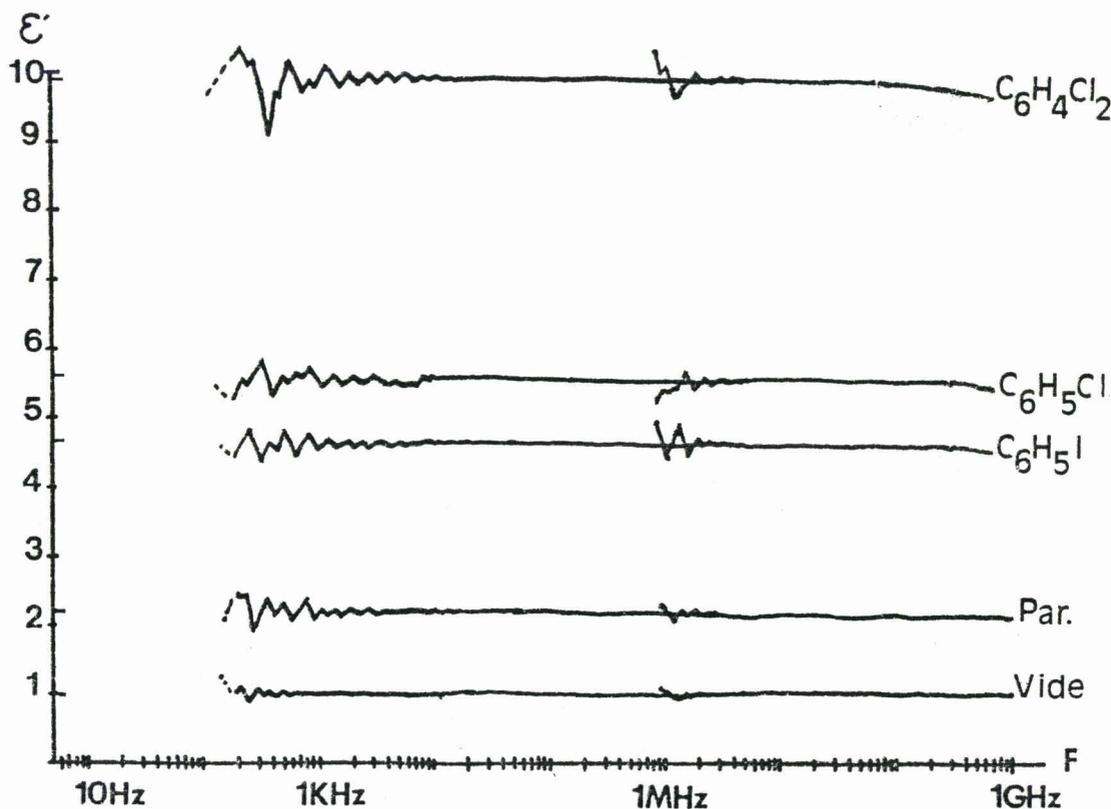


Figure 12 : Résultats de l'étalonnage de la cellule $L = 5 \text{ mm}$, $l = 4 \text{ mm}$

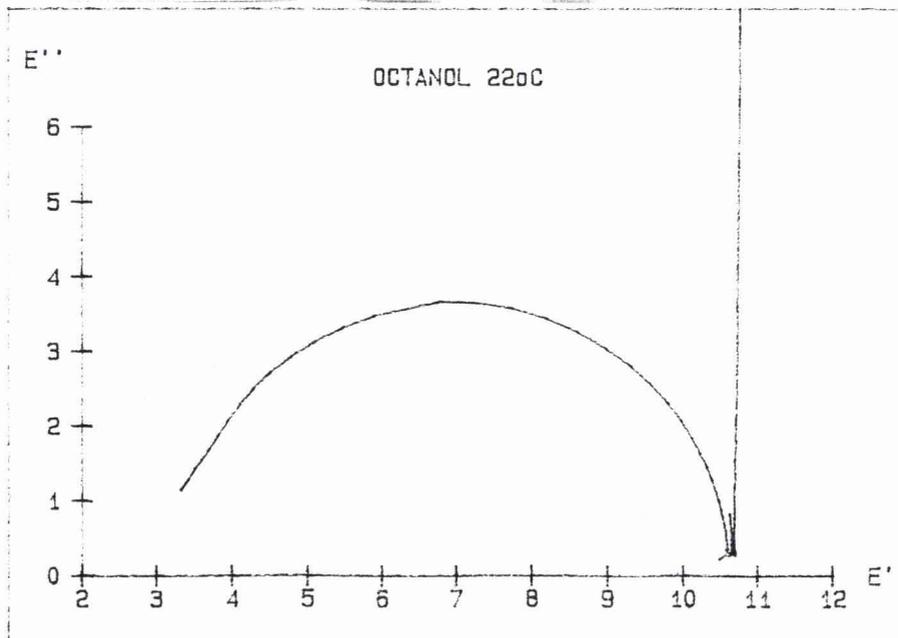
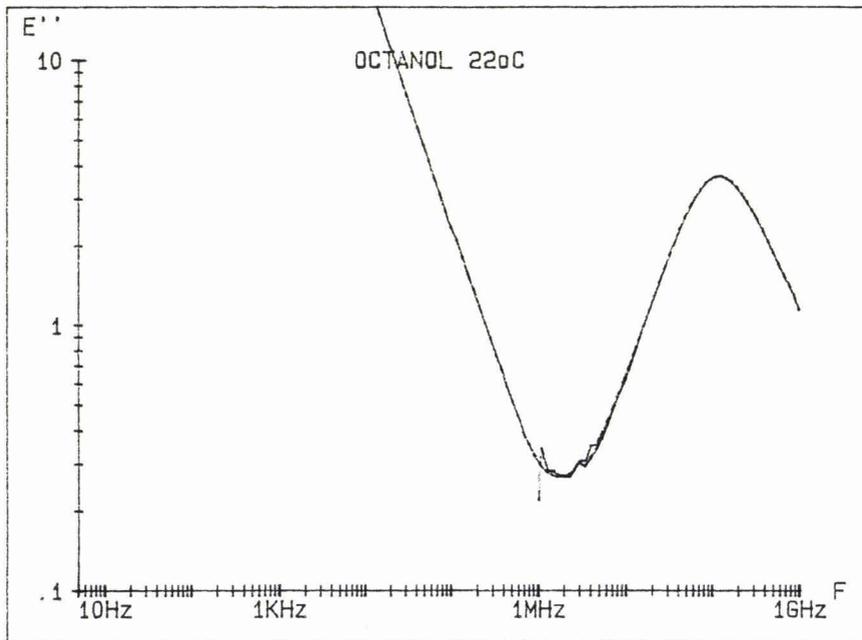
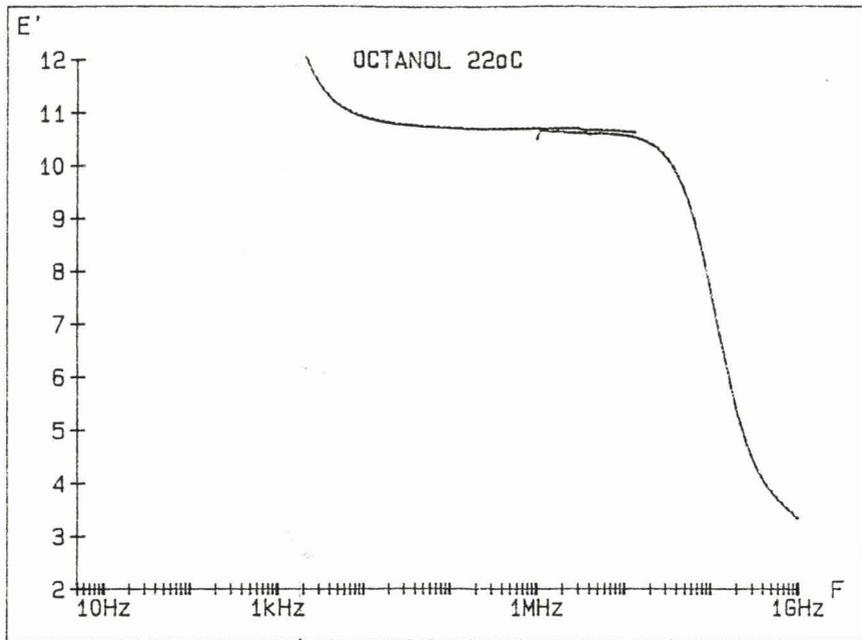


Figure 13 : Résultats obtenus avec l'1-Octanol à 22°C



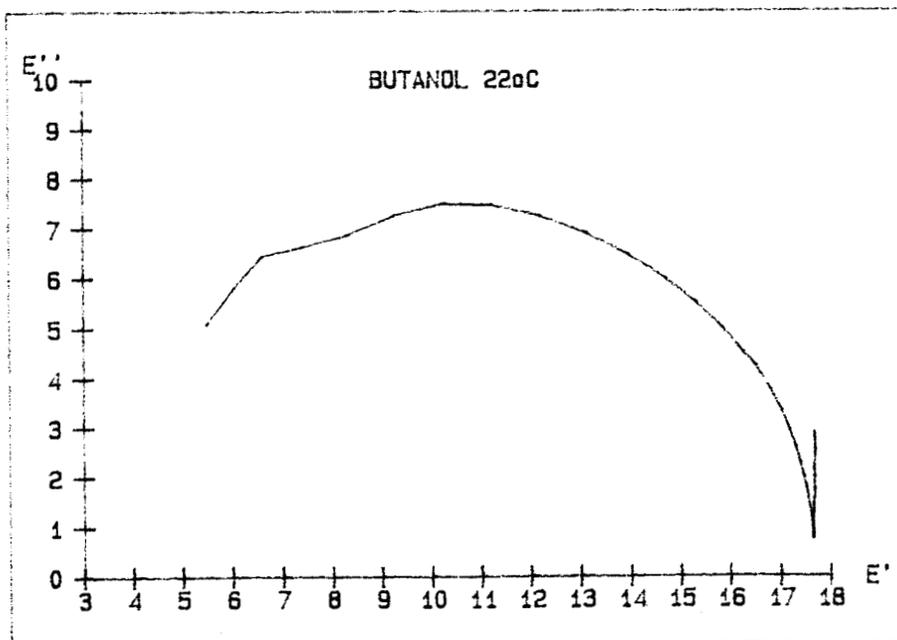
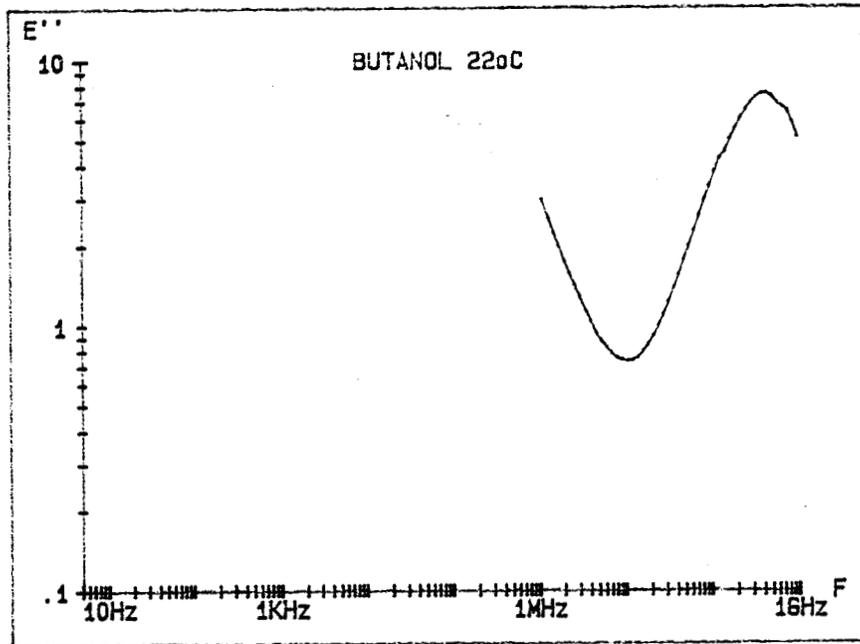
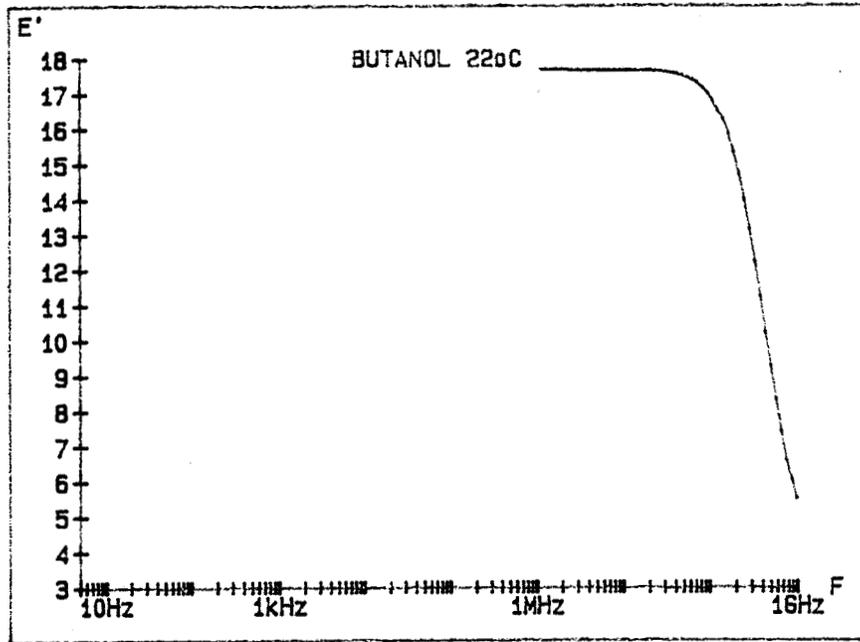


Figure 14 : Résultats obtenus avec le Butanol à 22°C



CHAPITRE II

DISPOSITIF 100MHz - 18GHz

1. DISPOSITIF DE MESURE

Nous avons utilisé un analyseur de réseau Hewlett-Packard HP 8410 B.

A partir de la mesure à toute fréquence préalablement choisie du coefficient de réflexion d'une cellule de mesure contenant l'échantillon, nous avons développé un modèle permettant le calcul de la permittivité de l'échantillon [8]. L'ensemble est automatisé par un calculateur HP 9825 (figure 15).

Ce dispositif mesure les paramètres S_{ij} d'un quadripôle dans la gamme de fréquences 100 MHz - 18 GHz. Pour couvrir cette bande de fréquences, le générateur utilise deux tiroirs différents :

tiroir 100 MHz - 2 GHz, tiroir 2 GHz - 18 GHz

Nous l'avons essentiellement utilisé en mesure de coefficient de réflexion dans la bande 2 GHz - 18 GHz.

Une calibration du dispositif est nécessaire pour obtenir des mesures corrigées et définir le plan de mesure (caractérisation d'éléments de référence : charge adaptée, court-circuit, circuit-ouvert). Les facteurs de correction sont stockés dans le calculateur. Le programme permet de réaliser 80 points de mesure de 2 à 18 GHz.

Dans notre cas, pour obtenir le coefficient de réflexion et donc l'admittance (réduite) dans le plan d'entrée de la cellule, il faut caractériser un court-circuit de référence (court-circuit dans le plan d'entrée de la cellule), le coefficient de réflexion à l'entrée de la cellule est alors obtenu à l'aide de la relation $\rho = -\rho_{\text{mesuré}} / \rho_{\text{référence}}$.

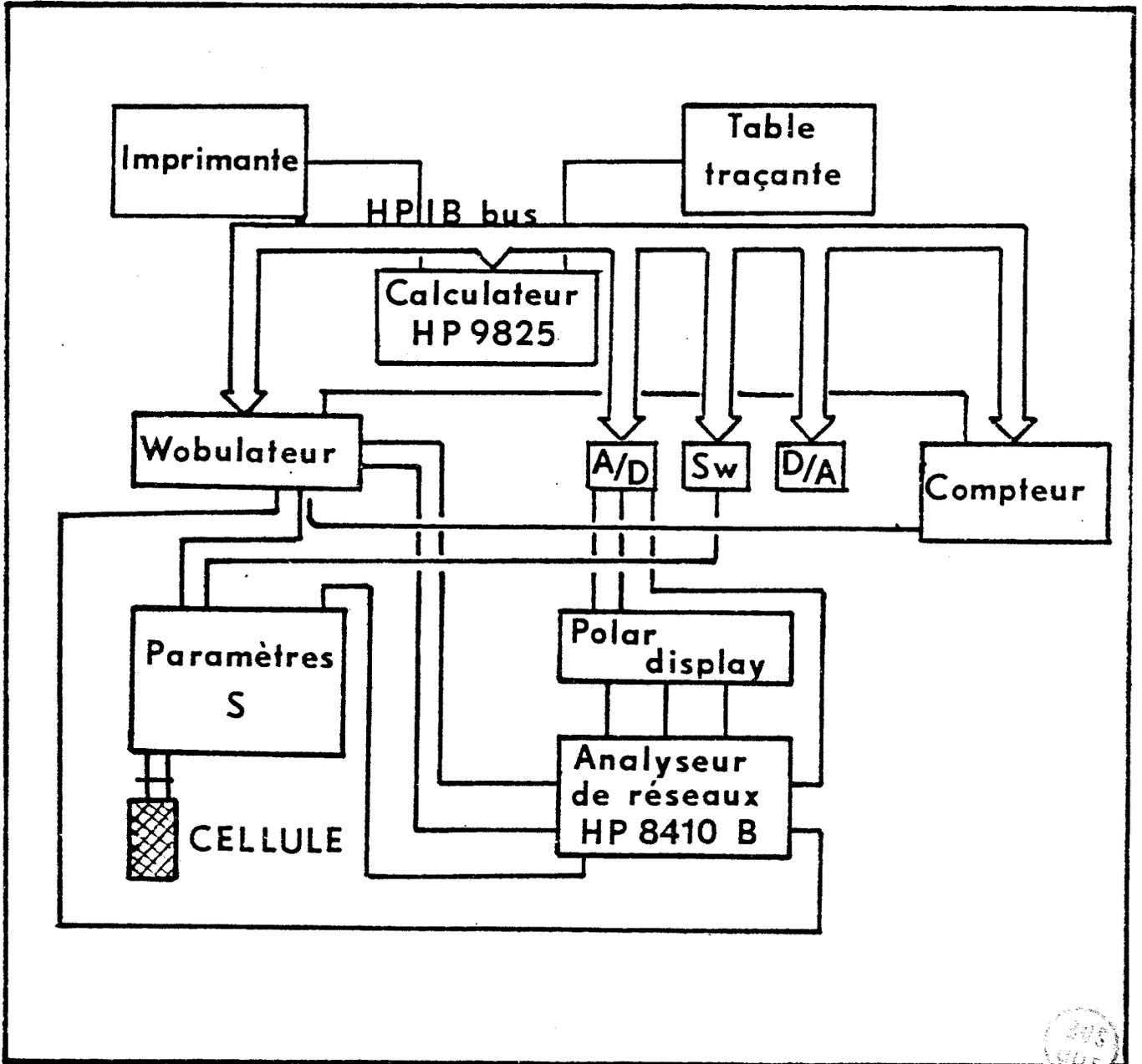


Figure 15 : Dispositif automatique 100 MHz - 18 GHz

2. CELLULES DE MESURE

Dans cette gamme de fréquences, les cellules sont à constantes distribuées. La cellule précédente n'est plus utilisable car il faut connaître la relation entre la permittivité et le coefficient de réflexion.

Nous avons étudié deux principaux types de cellules :

- cellules à structure coaxiale cylindrique court-circuitée
ou circuit ouvert

La partie active de la cellule est un tronçon de ligne coaxiale cylindrique (figure 16) dont les dimensions sont celles du standard de l'analyseur de réseaux (APC7). L'étanchéité à l'entrée de la cellule est réalisée par une rondelle de mica. Cette structure permet l'étude de matériaux isotropes solides ou liquides. L'étude des cellules coaxiales cylindriques circuit-ouvert a déjà fait l'objet d'une étude au laboratoire [6] et ne sera donc pas abordée ici.

- cellules à structure coaxiale carrée court-circuitée
ou circuit-ouvert

Cette cellule a été étudiée pour la caractérisation diélectrique de substances anisotropes (figure 17) [8].

Le schéma montre que deux parallélépipèdes de silice sont placés dans la section droite de la cellule. Ils ont les rôles suivants :

- obtenir un champ électrique le plus uniforme possible dans l'échantillon.
- diminuer le volume d'échantillon nécessaire au remplissage.
- centrer le conducteur central.

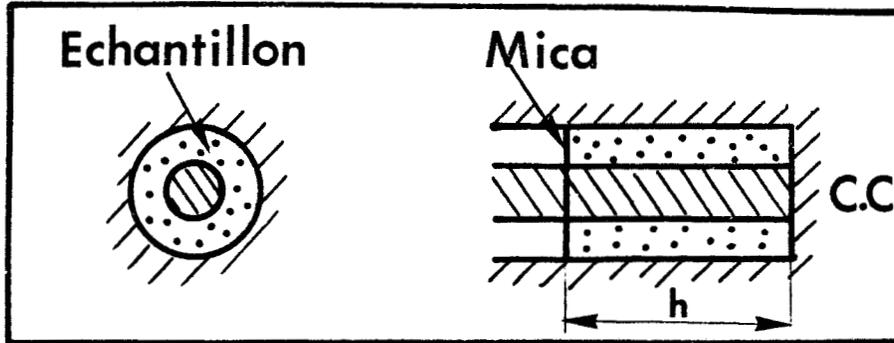


Figure 16 : Schéma de la cellule coaxiale cylindrique court-circuitée

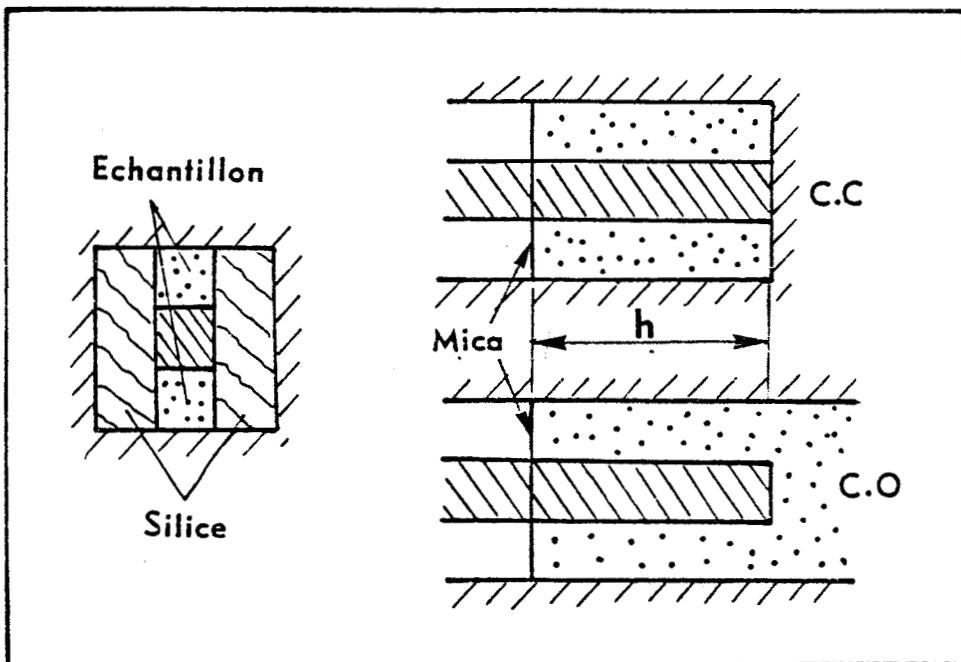


Figure 17 : Schéma des cellules coaxiales carrées court-circuitée et circuit ouvert



Les dimensions sont celles du standard APC7 pour limiter la discontinuité existante à l'entrée de la cellule (plan du mica). Les plans de ces différentes cellules sont présentés figures 18 et 19. Les volumes d'échantillon nécessaires au remplissage sont plus importants que ceux de la cellule à constantes localisées (tableau 5). La cellule coaxiale carrée est prévue pour être placée dans l'entrefer de l'électroaimant. Le dispositif de mise en température est le même que celui de la cellule à constantes localisées.

h = longueur géométrique (fig. 16, 17)	h (cm)	V (mm ³)
Cellules cylindriques	1	310
	1.5	465
	2	620
Cellules carrées	1	120
	1.5	180
	2	240

TABEAU 5 : Volumes de remplissage des cellules coaxiales

Figure 19 : Plan de la cellule coaxiale carrée court-circuitée ou circuit ouvert

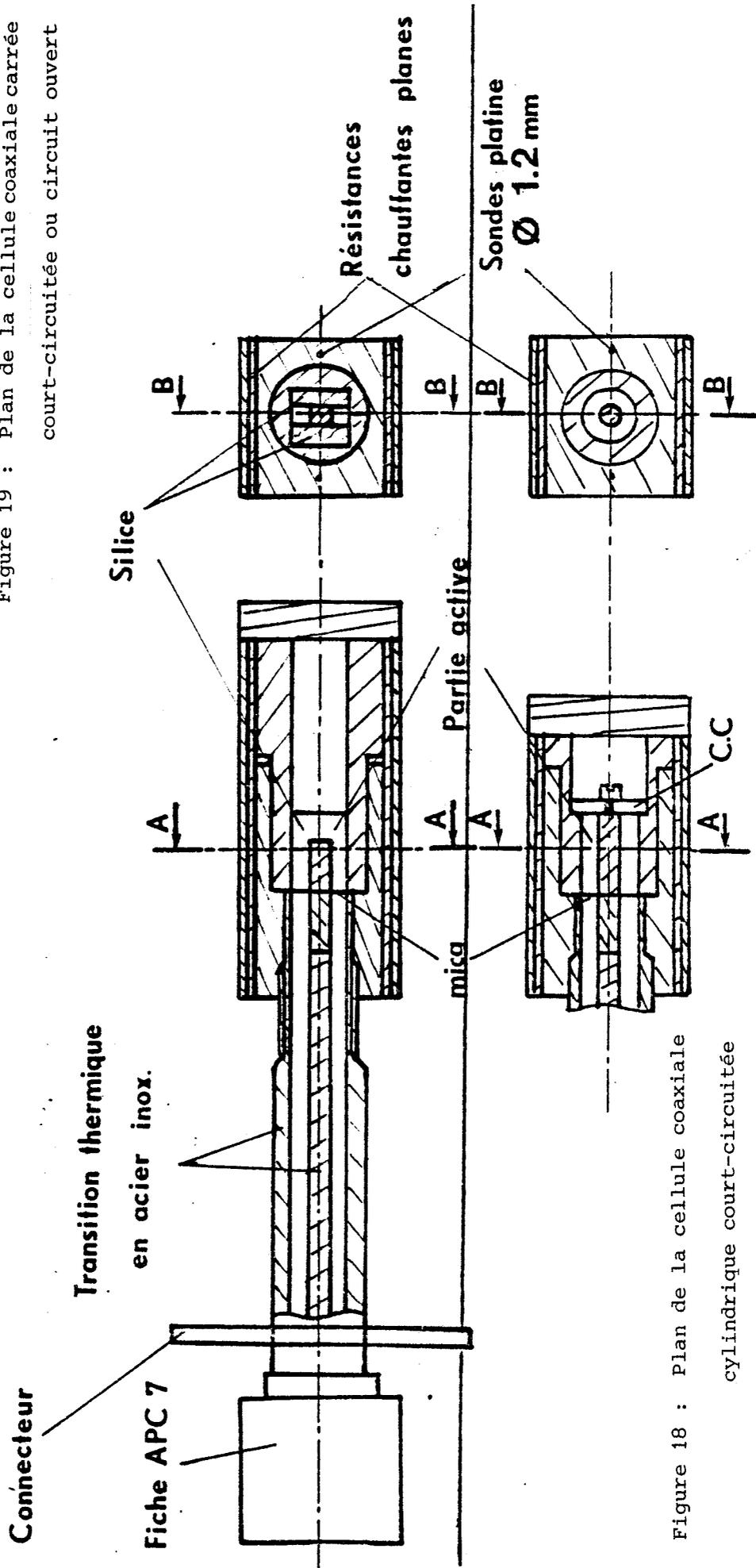


Figure 18 : Plan de la cellule coaxiale cylindrique court-circuitée

Coupe B-B

Coupe A-A



3. CALCUL DE LA PERMITTIVITE

La permittivité complexe ϵ^* de l'échantillon doit être reliée à l'admittance d'entrée de la cellule (plan du mica).

3.1. Cellules coaxiales cylindriques court-circuitées

En supposant un mode TEM dans la cellule, la théorie des lignes s'applique, l'admittance d'entrée de la cellule vérifie la relation suivante (figure 20) [9] :

$$Y_e = Y'_c \coth \gamma' h \quad (11)$$

avec
$$\gamma' = \alpha' + j\beta' = j\omega \sqrt{\epsilon_0 \epsilon^*} \quad (12)$$

Y'_c et γ' : admittance caractéristique et constante de propagation dans la cellule remplie de l'échantillon.

ω pulsation rd/s
 h longueur de la cellule

L'analyseur de réseaux mesure à chaque fréquence l'admittance d'entrée de la cellule réduite par rapport à Y_c ($Z_c = 50 \Omega$)

$$y_e = g_e + j b_e = \frac{Y_e}{Y_c} \quad (13)$$

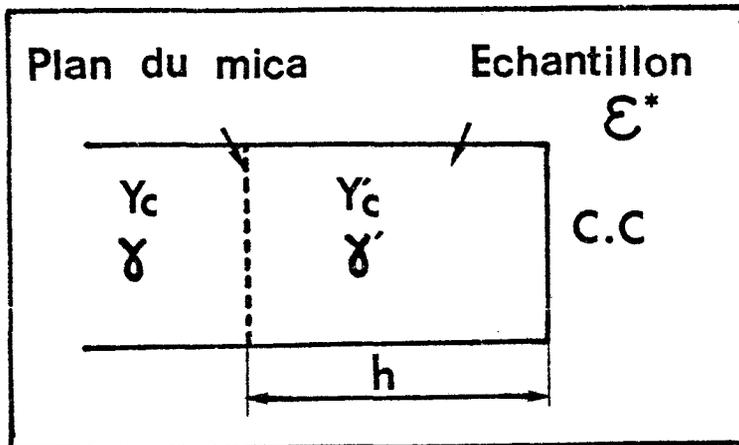


Figure 20 : Schéma électrique de la cellule coaxiale cylindrique court-circuitée

Les constantes de propagation et les impédances caractéristiques sont telles que :

$$\frac{y'_c}{Y_{c\text{vide}}} = \frac{\gamma'}{\gamma} = \frac{\gamma'}{j\beta} \quad (14)$$

où $\gamma = j\beta$ constante de propagation dans le vide

$Y_{c\text{vide}}$ = admittance caractéristique de la cellule vide

Les relations (11) (13) (14) donnent :

$$g_e + j b_e = \frac{\gamma'}{j\beta} \coth \gamma' h$$

en posant $\gamma' h = u + jv$ et en développant le terme $\coth \gamma' h$, nous obtenons le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} -b_e \beta h = \frac{u \operatorname{sh} 2u + v \sin 2v}{\operatorname{ch} 2u - \cos 2v} \\ g_e \beta h = \frac{v \operatorname{sh} 2u - u \sin 2v}{\operatorname{ch} 2u - \cos 2v} \end{cases} \quad (15)$$

(12) donne $u + jv = j\omega h \sqrt{\epsilon_0 (\epsilon' - j\epsilon'')}$

avec $\epsilon'^* = \epsilon' - j\epsilon''$

d'où

$$\begin{cases} \epsilon' = \frac{v^2 - u^2}{(\beta h)^2} \\ \epsilon'' = \frac{2uv}{(\beta h)^2} \end{cases}$$

Le calcul de ϵ'^* à partir de y_e nécessite la résolution du système d'équations (15).

Une résolution numérique à l'aide du calculateur pilotant l'analyseur de réseaux a été mise au point. La méthode utilisée est la méthode de Newton appliquée au système de deux équations à deux inconnues [10]. Cette méthode est détaillée dans l'annexe. Le programme réalisé résout le système d'équations à chaque fréquence, calcule la permittivité et permet le tracé des courbes $\epsilon'(f)$, $\epsilon''(f)$ et $\epsilon''(\epsilon')$.

3.2. Cellules coaxiales carrées court-circuitées et circuit-ouvert

Cette cellule possède une section droite inhomogène pour permettre la caractérisation de substances anisotropes. Pour calculer la permittivité de l'échantillon, nous avons introduit la permittivité fictive ϵ_f^* définie telle que la cellule uniformément remplie d'un échantillon de permittivité ϵ_f^* soit équivalente à la cellule réelle (figure 21). La permittivité peut alors être déterminée en admettant la relation suivante :

$$\epsilon_f^* = \theta \epsilon^* + (1 - \theta) \epsilon_q^*$$

θ est un facteur de forme lié à la géométrie de la cellule.

Puisque $\epsilon_q^* = \epsilon'_q$ nous obtenons :

$$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon' = \frac{\epsilon'_f - (1 - \theta) \epsilon'_q}{\theta} \\ \epsilon'' = \frac{\epsilon''_f}{\theta} \end{array} \right.$$

Le facteur de forme θ a été déterminé théoriquement et expérimentalement.

En supposant un mode de propagation quasi-TEM, nous avons calculé la carte des potentiels pour différentes permittivités en appliquant la méthode des différences finies à une section droite de la cellule [10] .

Sur la figure 22, nous avons représenté les résultats obtenus pour la cellule vide, nous voyons que le champ électrique est pratiquement uniforme dans l'échantillon. Ce cas est le plus défavorable, en effet plus la permittivité de l'échantillon sera élevée et plus il canaliserà les lignes de champ.

Connaissant la carte des potentiels, nous en avons déduit la capacité équivalente C_f et donc la permittivité fictive ϵ'_f par deux méthodes différentes : méthode des énergies, méthode théorème de Gauss [11]. La figure 23 représente l'évolution obtenue de ϵ'_f en fonction de ϵ' et également la courbe facteur de forme $\theta = \frac{\epsilon'_f - \epsilon'_q}{\epsilon'_f - \epsilon'}$ en fonction de ϵ' . On remarque une légère diminution de θ lorsque ϵ' augmente. Ceci peut être interprété par une concentration plus forte de lignes de champ dans le matériau lorsque ϵ' augmente.

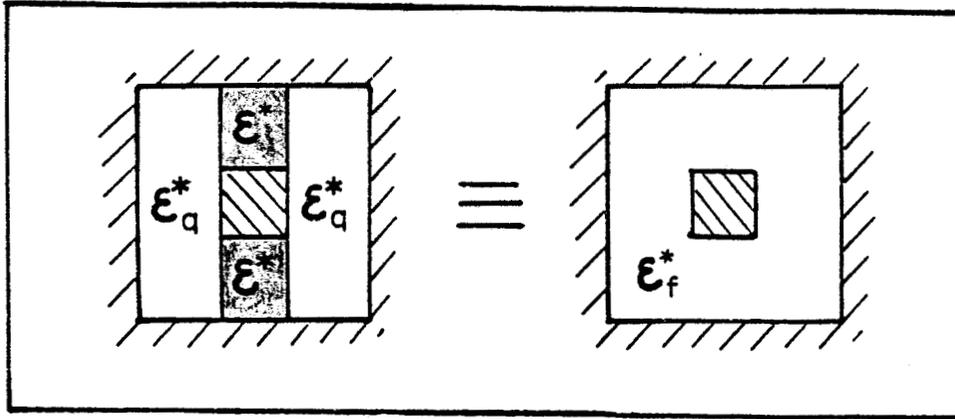


Figure 21 : Equivalence utilisée pour le calcul de la permittivité dans le cas de la cellule coaxiale carrée

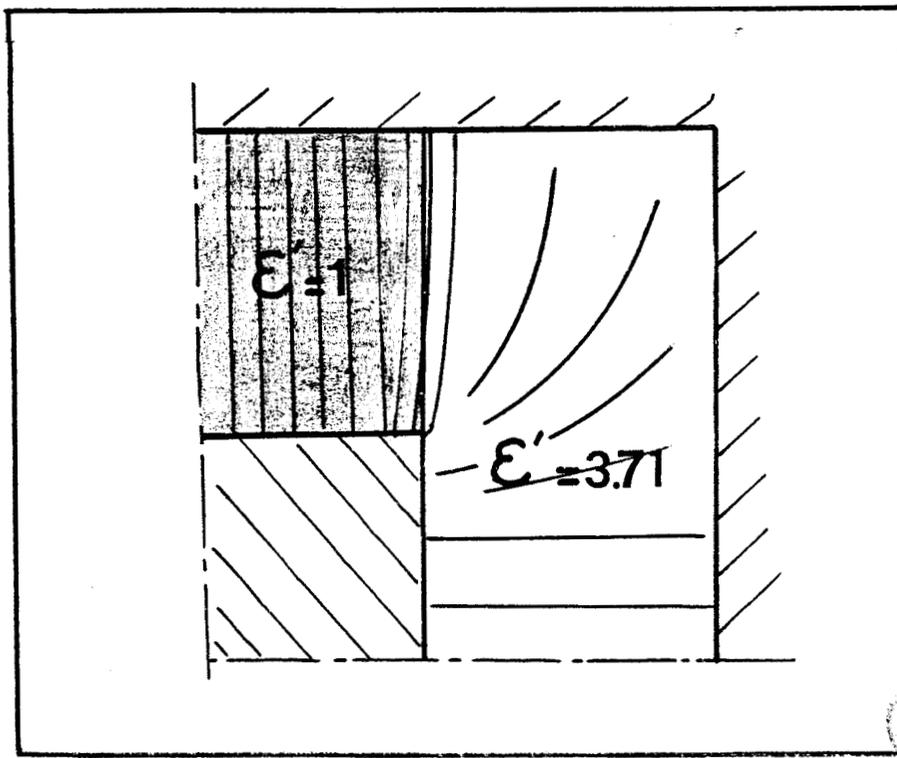


Figure 22 : Carte de champ obtenue pour $\epsilon' = 1$

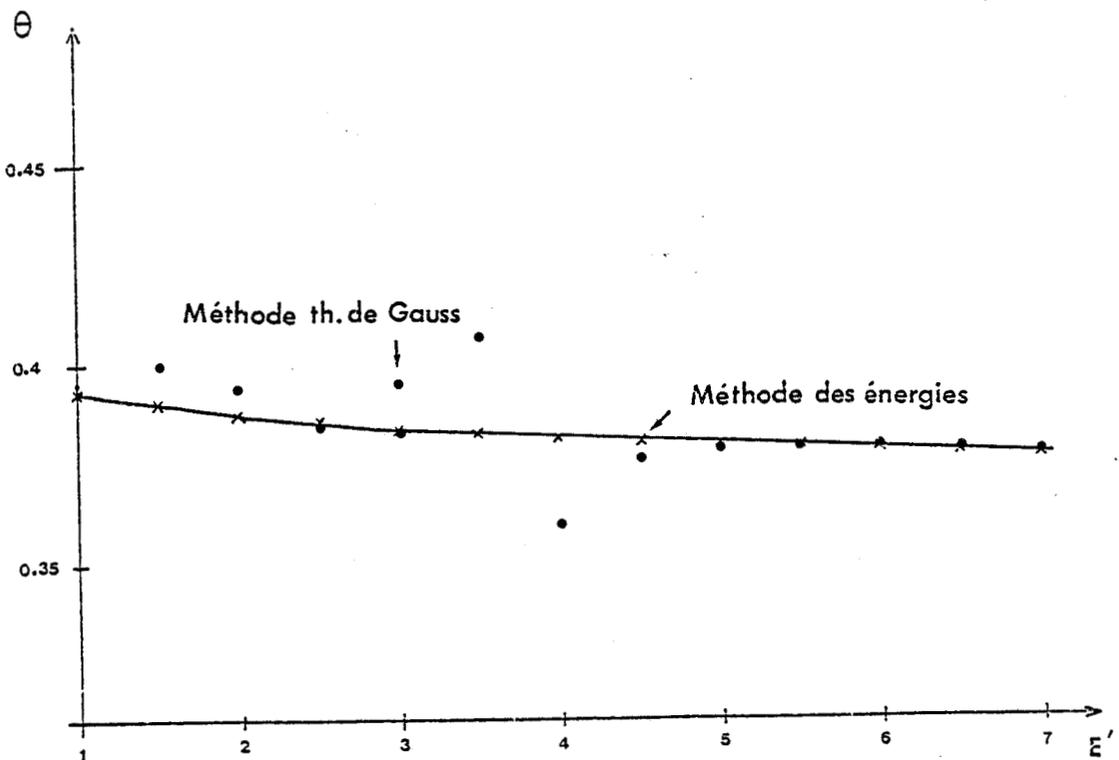
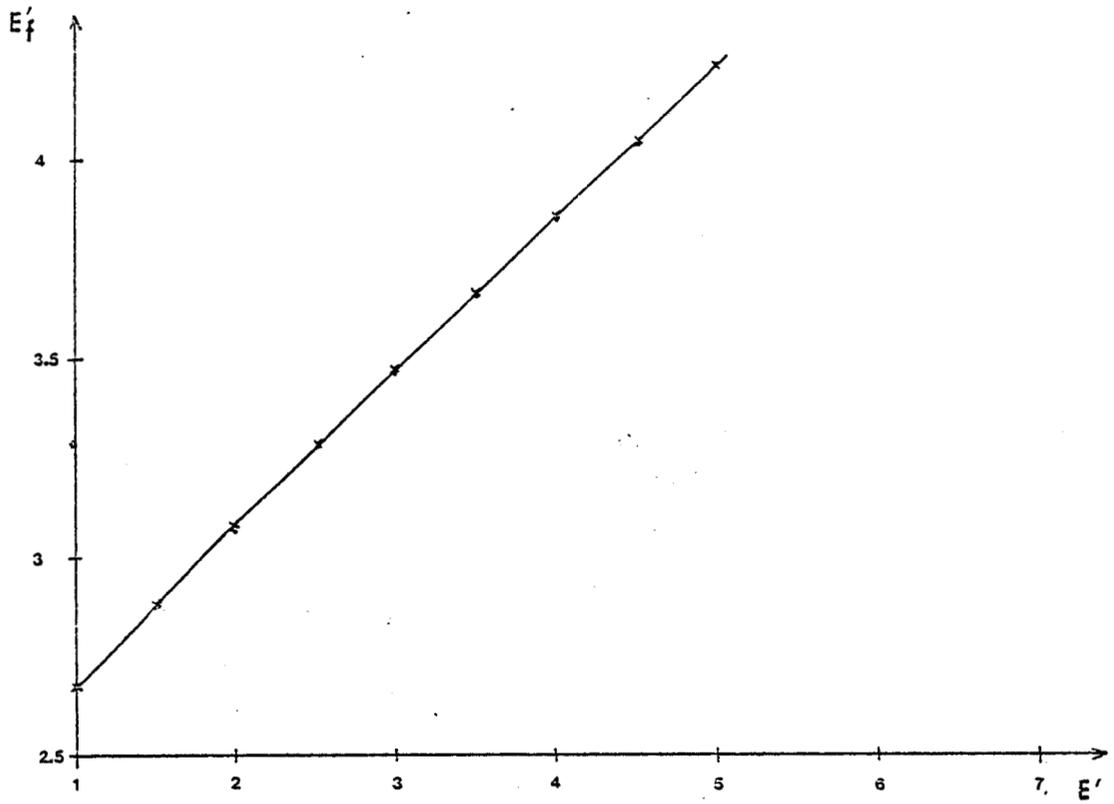


Figure 23 : Courbes $\epsilon'_f (\epsilon')$ et $\theta(\epsilon')$

Le calcul de la permittivité se fait en calculant d'abord ϵ'_f par la méthode décrite pour la cellule coaxiale cylindrique. Il est possible d'appliquer cette méthode car la cellule est considérée comme homogènement remplie d'un échantillon de permittivité ϵ^*_f .

Il faut tenir compte de l'impédance caractéristique de la cellule coaxiale carrée complètement vide qui est différente de 50Ω . Le calcul numérique précédent nous a donné $Z_{c \text{ vide}} = 45.7 \Omega$. Dans ce cas, le système d'équations à résoudre est le suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} -b_e \beta h \frac{Y_c}{Y_{c \text{ vide}}} = \frac{u \operatorname{sh} 2u + v \sin 2v}{\operatorname{ch} 2u - \cos 2v} \\ g_e \beta h \frac{Y_c}{Y_{c \text{ vide}}} = \frac{v \operatorname{sh} 2u - u \sin 2v}{\operatorname{ch} 2u - \cos 2v} \end{array} \right. \quad (17)$$

avec $\frac{Y_c}{Y_{c \text{ vide}}} = 0,914$ agissant comme un facteur multiplicatif.

Dans le cas d'une cellule circuit-ouvert [6], le système est différent et la longueur électrique devient $h' = h$ géométrique + Δh . Δh est dû aux lignes de champ qui se referment à l'extrémité de la cellule. Δh doit être déterminée par un étalonnage. Le système est alors le suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} b_e \beta (h + \Delta h) \frac{Y_c}{Y_{c \text{ vide}}} = \frac{v \operatorname{sh} 2u + u \sin 2v}{\operatorname{ch} 2u + \cos 2v} \\ g_e \beta (h + \Delta h) \frac{Y_c}{Y_{c \text{ vide}}} = \frac{v \sin 2v - u \operatorname{sh} 2u}{\operatorname{ch} 2u + \cos 2v} \end{array} \right. \quad (18)$$

La méthode de résolution numérique est la même que pour la cellule court-circuitée. Le calcul de ϵ^* se fait comme précédemment à partir de ϵ'_f . Cette cellule a l'avantage de ne pas avoir de fréquence limite basse. C'est pour cette raison que nous l'avons étudiée.

4. EXEMPLES ET TESTS

4.1. Cellules coaxiales cylindriques

La validité de la méthode de mesure a été testée à l'aide de différents produits étalons [7]. Ces produits se divisent en 2 catégories : les matériaux sans pertes et les matériaux avec pertes (tableau 6).

	t (°C)	ϵ_s	ϵ_∞	fc (GHz)
Benzène	25	2.238	-	-
Tetrachlorure de carbone	25	2.025	-	-
Cyclohexane	25	2.23	-	-
Monochlorobenzène	25	5.63	2.35	15.46
Iodobenzène	21	4.64	2.76	5.85

TABLEAU 6 : Matériaux sans pertes et avec pertes

4.1.1. Matériaux sans pertes

Pour ces échantillons, la permittivité dépend très peu de la température. Si nous représentons l'admittance de la cellule sur abaque de Smith, les points tournent autour de l'abaque puisqu'il n'y a pas de pertes.

Sur les figures 24 et 25, nous présentons les résultats obtenus pour le benzène à température ambiante pour les cellules cylindriques $h = 1$ cm et $h = 1.5$ cm de 2 à 18 GHz. On obtient un bon accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs trouvées dans la littérature.

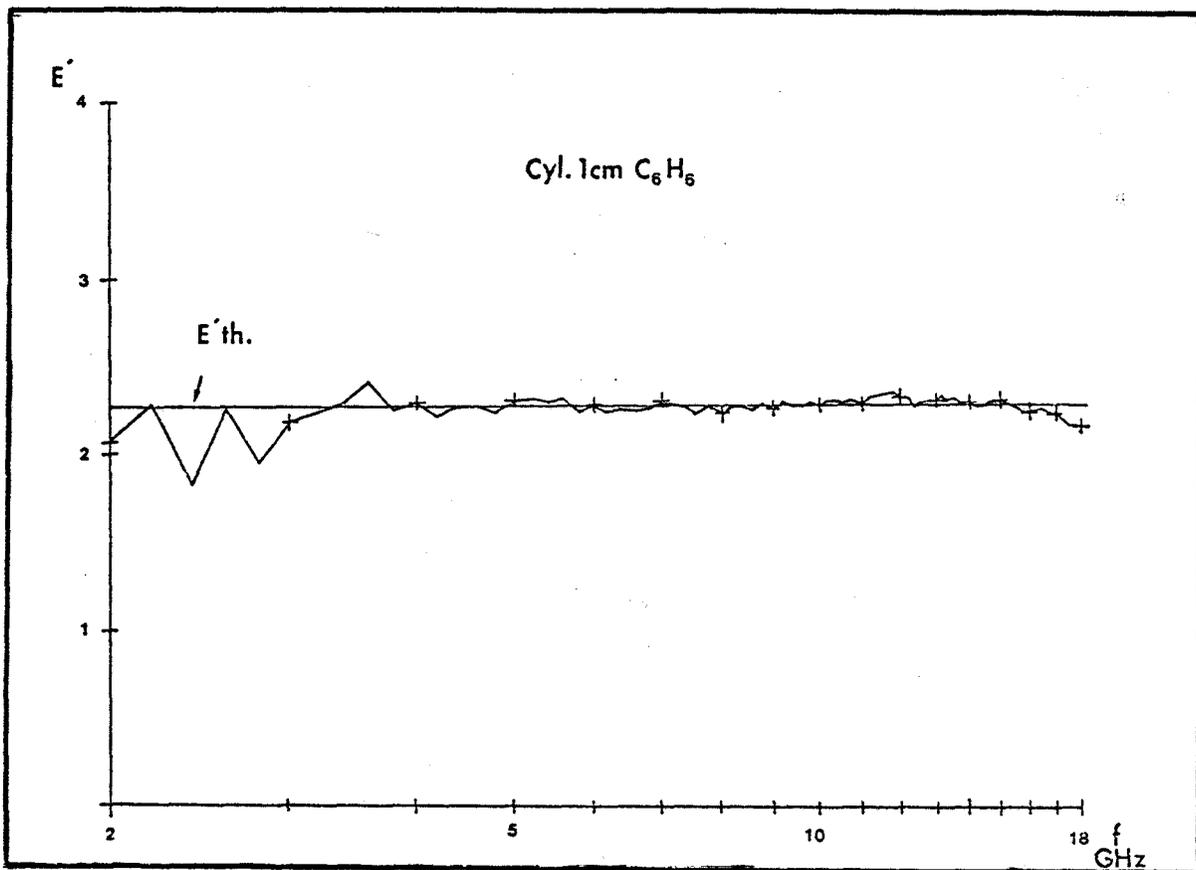


Figure 25 : Résultats obtenus pour le benzène pour la cellule coaxiale cylindrique $h = 1$ cm

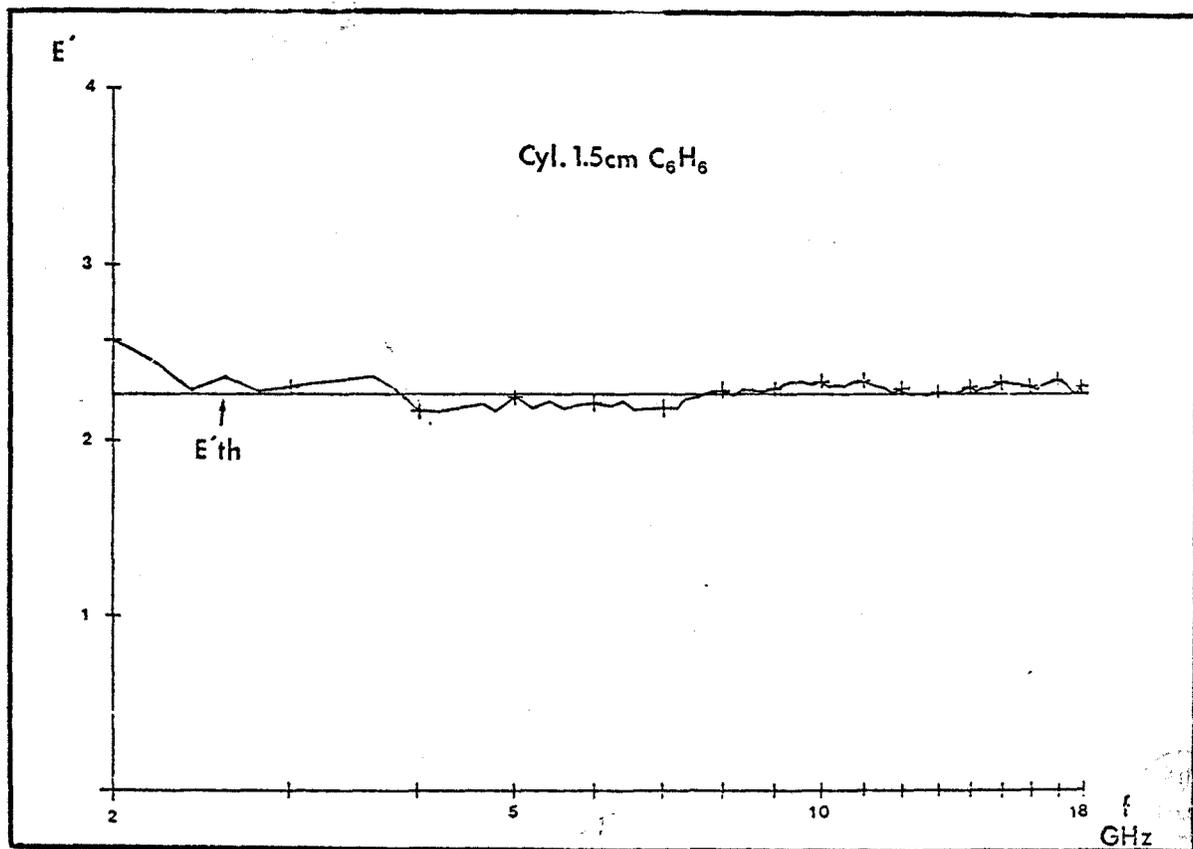


Figure 24 : Résultats obtenus avec le benzène pour la cellule coaxiale cylindrique $h = 1.5$ cm

Nous remarquons une zone où les mesures sont imprécises pour les fréquences les plus basses. En effet, plus la fréquence décroît et plus la différence entre la mesure de la cellule vide et la mesure de la cellule remplie de l'échantillon diminue. Il existe donc une fréquence limite inférieure en dessous de laquelle la mesure est imprécise. Cette fréquence augmente avec la longueur h de la cellule et la permittivité de l'échantillon ϵ' .

Le tétrachlorure de carbone et le cyclohexane ont donné des résultats analogues.

Nous avons également caractérisé un cylindre de silice identique à celle utilisée pour les cellules coaxiales carrées (figure 26). Nous avons obtenu $\epsilon'_q = 3.71$ indépendante de la fréquence jusque 18 GHz. Ce cylindre étant solide, nous avons pu effectuer la même mesure en supprimant le mica et ainsi étudier son influence sur la mesure. Son influence est relativement faible et maximale (différence maximale des deux courbes) lorsque l'admittance

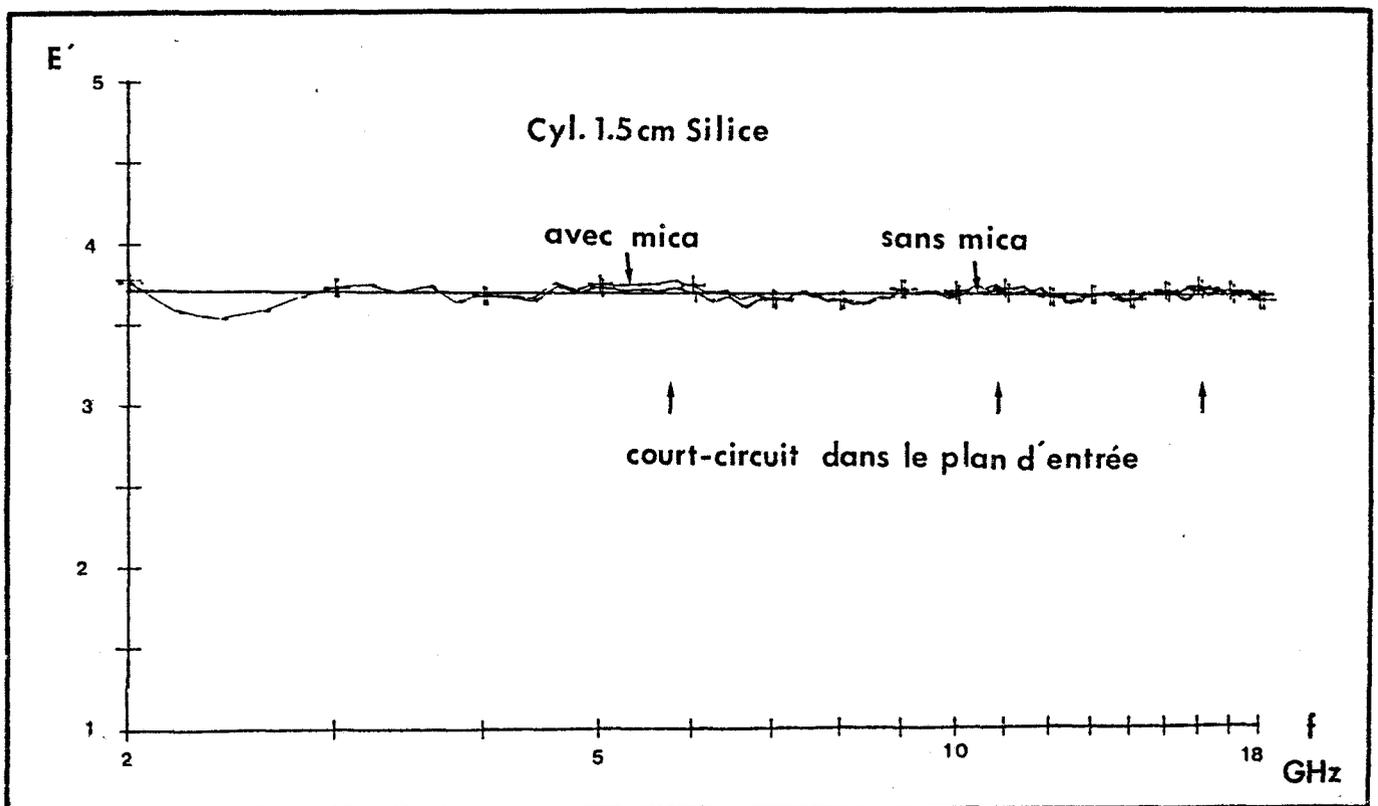


Figure 26 : Résultats de la caractérisation d'un cylindre de silice

d'entrée de la cellule est proche de celle d'un court-circuit. Dans ce cas, le mica isolant perturbe plus fortement les lignes de courants maximales dans ce plan.

Pour toutes ces mesures, nous avons obtenu $\epsilon'' < 0.05$ dans la bande de fréquences. Cette valeur représente la limite basse des valeurs de ϵ'' que l'on pourra mesurer avec cette méthode.

4.1.2. Matériaux avec pertes

Les courbes obtenues sur l'abaque de Smith sont alors des spirales. A titre d'exemple, la figure 27 donne les résultats obtenus pour le chlorobenzène avec différentes longueurs de cellule. Nous remarquons que plus la cellule est longue, plus les points de mesure tendent rapidement vers une zone où ils sont très rapprochés, la mesure est alors imprécise. Ceci peut être interprété par l'augmentation de la quantité de produit donc des pertes globales dans la cellule. Il existe donc une fréquence limite haute.

Pour les matériaux à fortes pertes, les cellules les plus courtes doivent être utilisées. Sur la figure 28, nous présentons les résultats directs de la mesure obtenus avec l'iodobenzène pour la cellule $h = 1$ cm. Nous observons un bon accord entre les résultats expérimentaux et les valeurs trouvées dans la littérature. La fréquence limite basse existe comme précédemment.

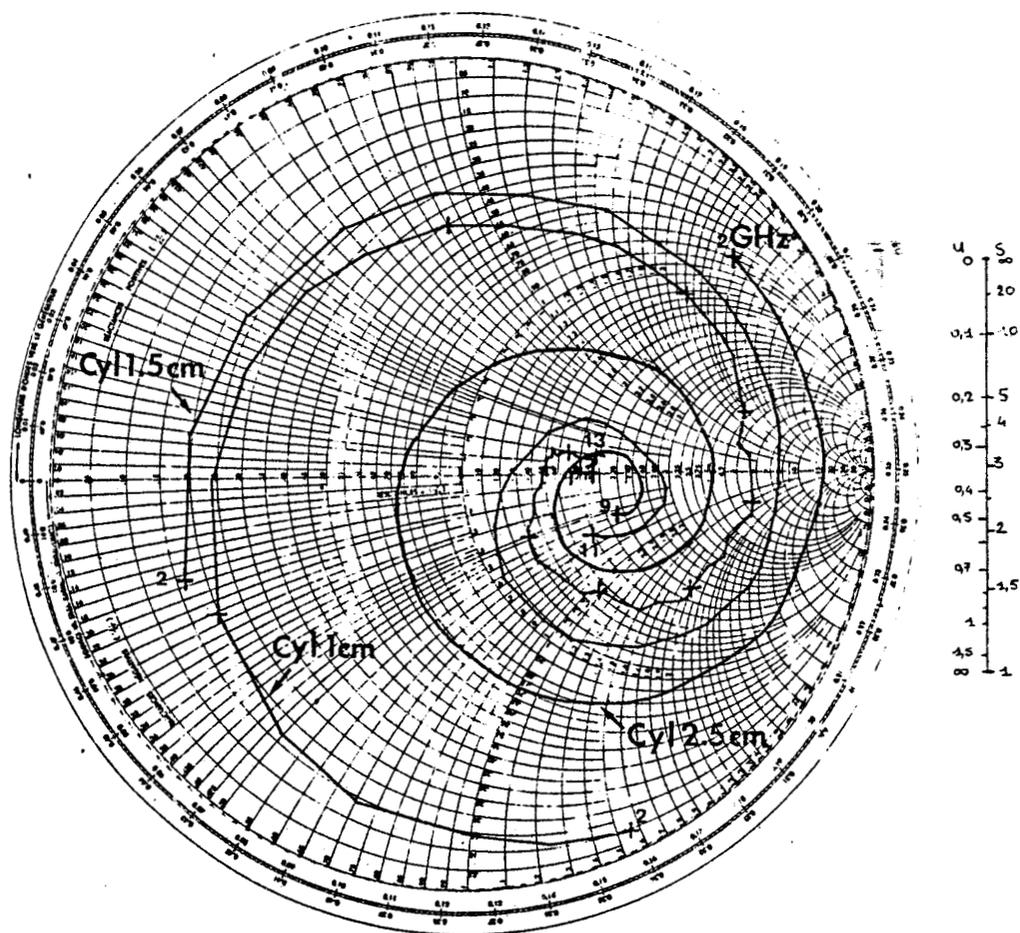


Figure 27 : Abagues de Smith obtenus avec le monochlorobenzène pour les cellules coaxiales cylindriques $h = 1, 1,5$ et $2,5$ cm

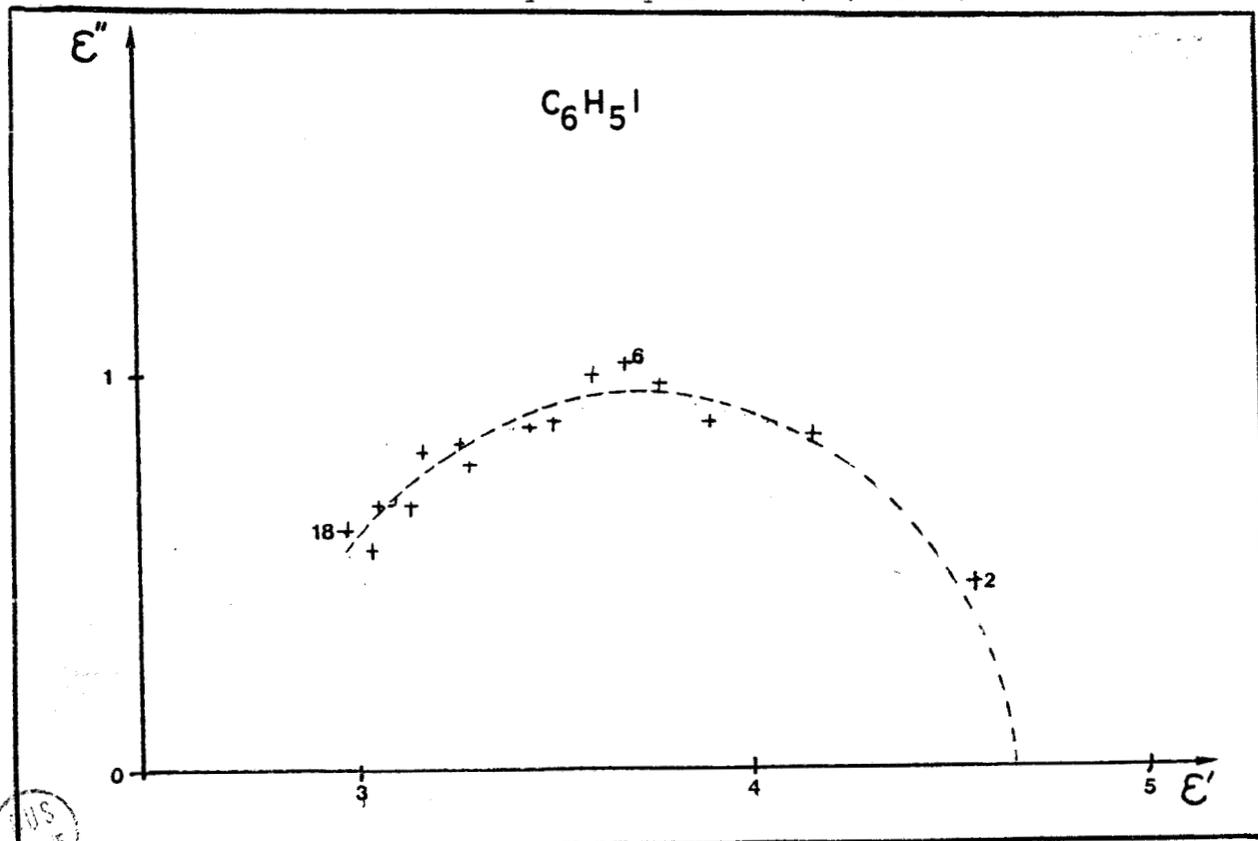


Figure 28

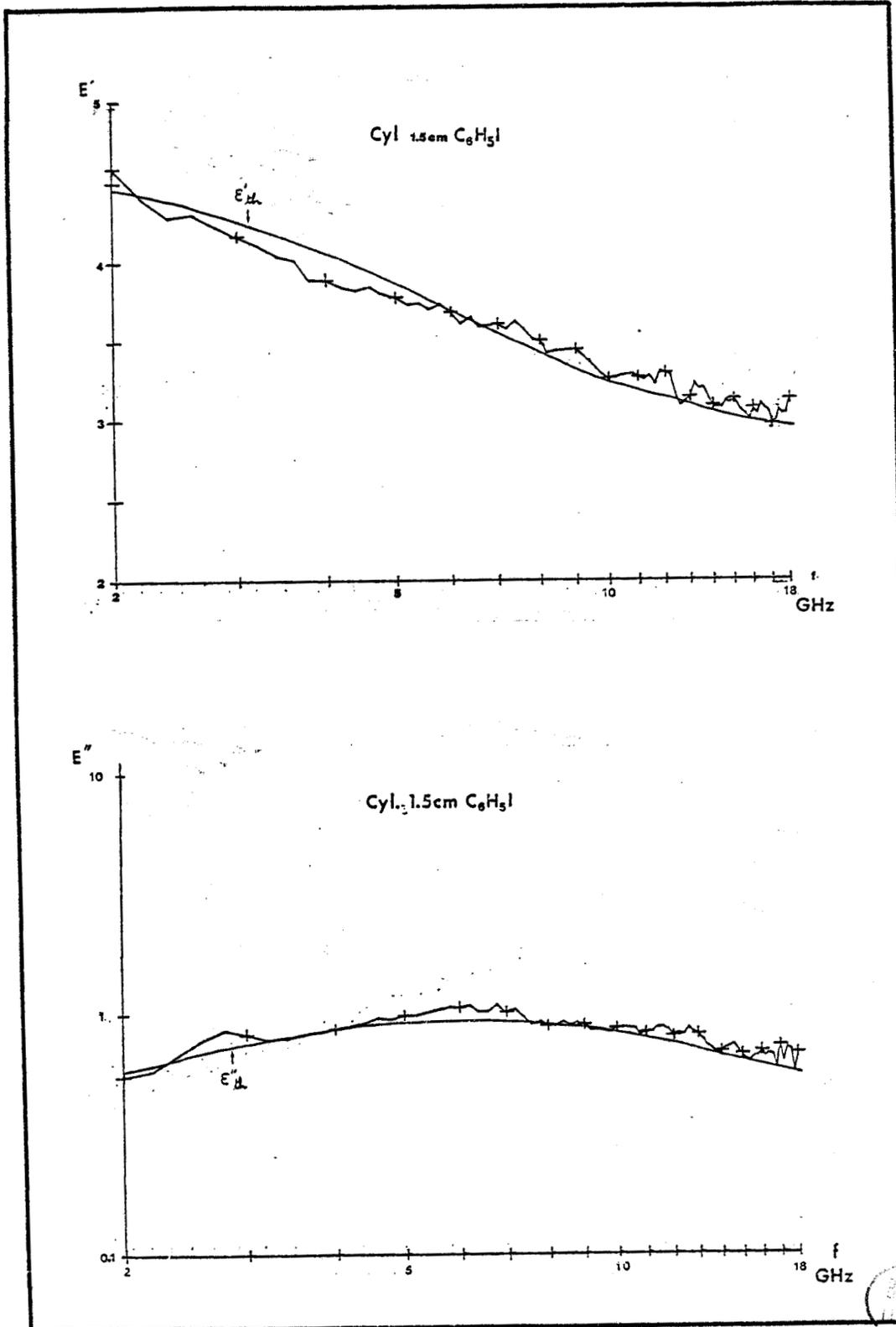


Figure 28 : Résultats obtenus avec l'iodobenzène pour la cellule coaxiale cylindrique h = 1.5 cm

4.2. Cellules coaxiales carrées court-circuitées et circuit-ouvert

4.2.1. Cellules court-circuitées

4.2.1.1. Matériaux sans pertes

La courbe $\epsilon'(f)$ obtenue pour la cellule carrée 1.5 cm remplie de benzène est présentée figure 29. Nous avons également caractérisé les cellules 1 cm et 1.5 cm complètement remplies de silice, les échantillons sont alors deux parallélépipèdes de silice (figure 30). Les résultats montrent un écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs trouvées dans la littérature vérifiées par les cellules cylindriques.

4.2.1.2. Matériaux avec pertes

L'abaque de Smith obtenue pour la cellule 1.5 cm remplie de monochlorobenzène est présentée figure 31. Remarquons que les pertes globales étant plus faibles dans la cellule (silice sans pertes), la mesure est possible jusque 18 GHz.

Sur la figure 32, nous donnons les résultats expérimentaux du iodobenzène à température ambiante. L'écart sur ϵ' existe toujours, par contre les pertes ϵ'' mesurées sont en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature.

L'ensemble des mesures effectuées permettent de dire que l'écart sur la permittivité ϵ' est pratiquement indépendant de la longueur de la cellule, de la permittivité de l'échantillon et de la fréquence jusque 15 GHz. Les courbes $\epsilon'_f(\epsilon')$ expérimentales et théoriques sont comparées figure 33.

Nous interprétons cet écart comme un effet de la discontinuité existant dans le plan d'entrée de la cellule. Nous corrigeons la mesure en considérant que cet effet est d'augmenter la longueur électrique de la cellule [12]. Cette longueur devient $h' = h + \Delta h$

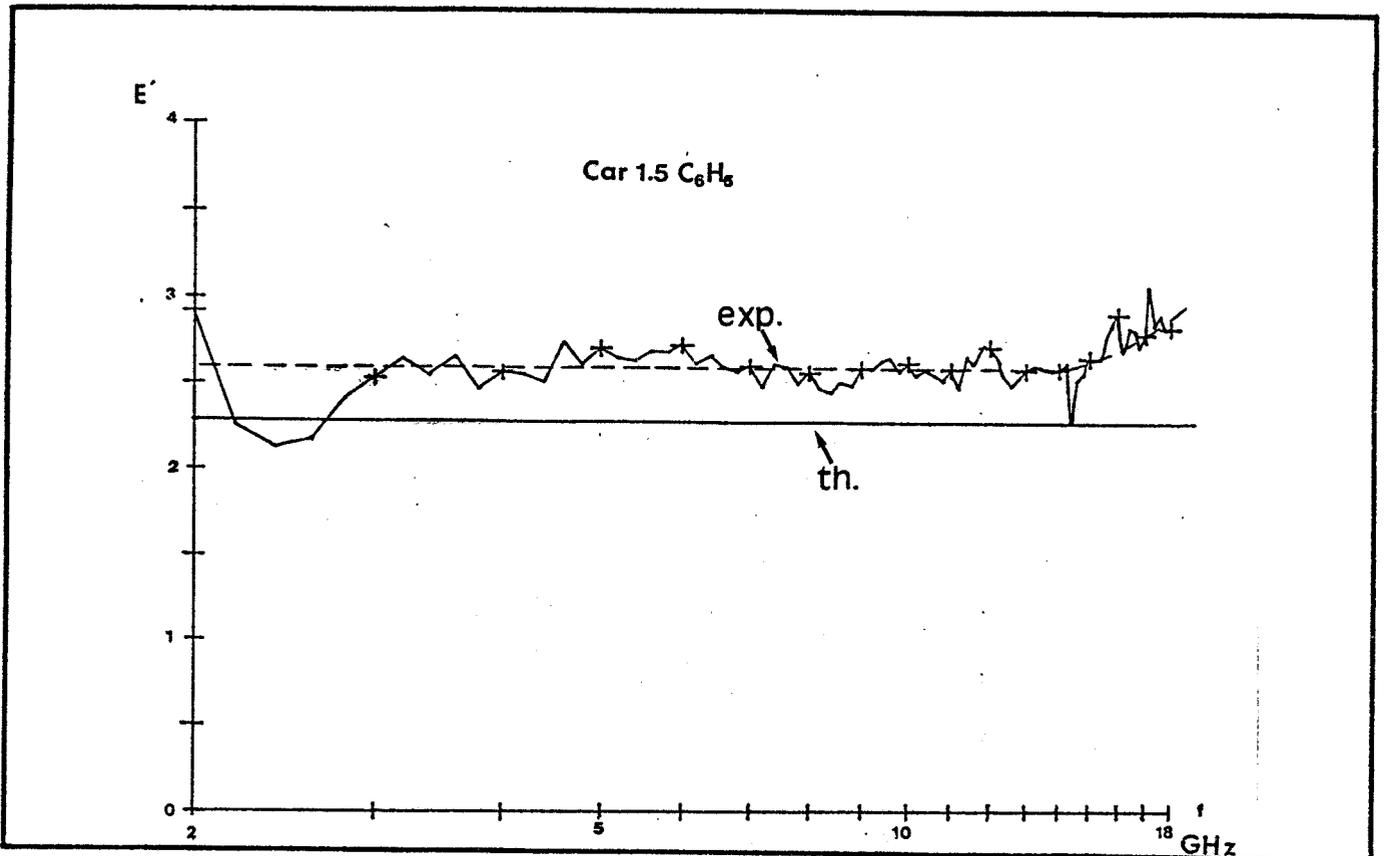


Figure 29 : Résultats obtenus avec le benzène pour la cellule coaxiale carrée
h = 1,5 cm

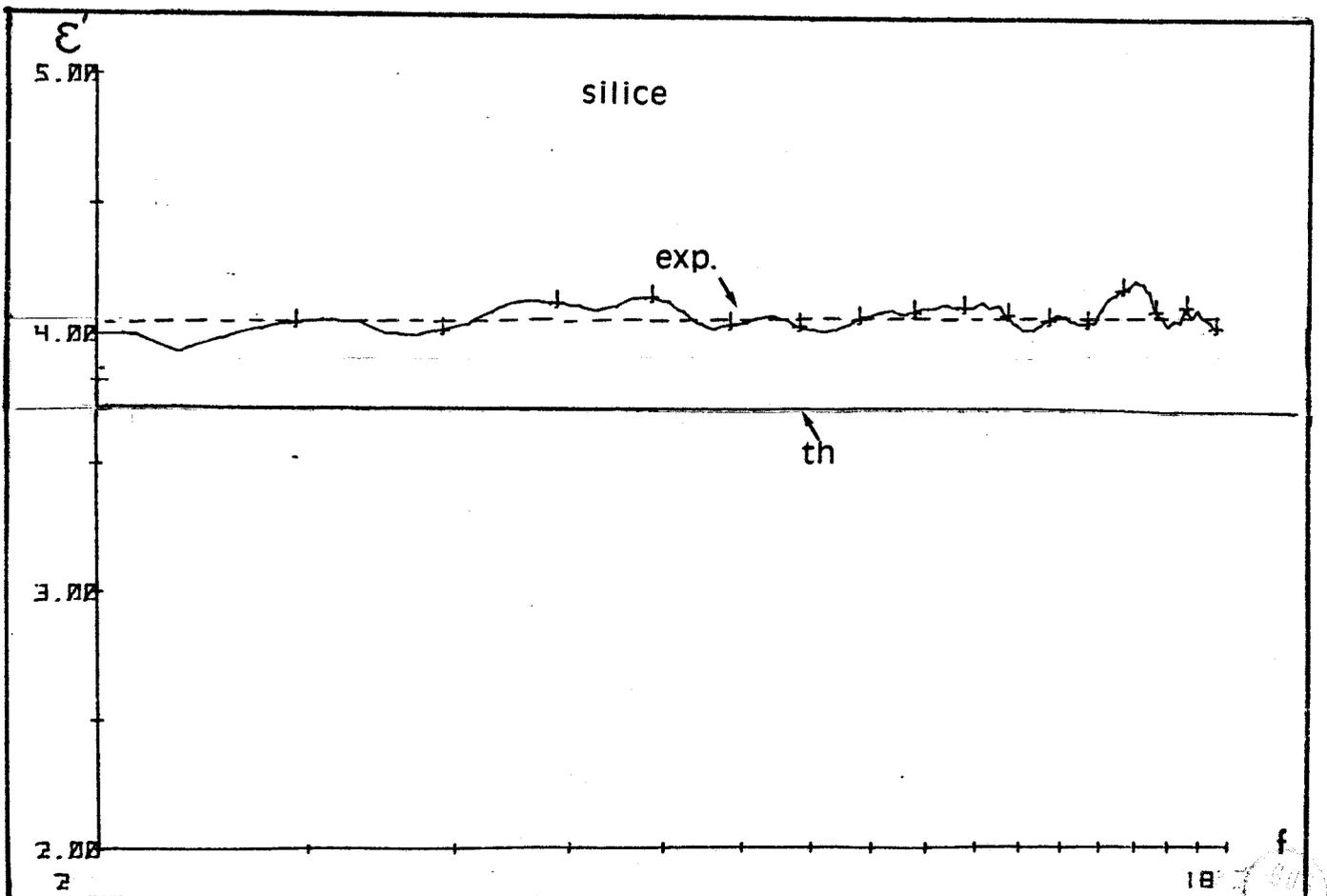


Figure 30 : Résultats obtenus pour la cellule coaxiale carrée h = 1,5 cm
complètement remplie de silice

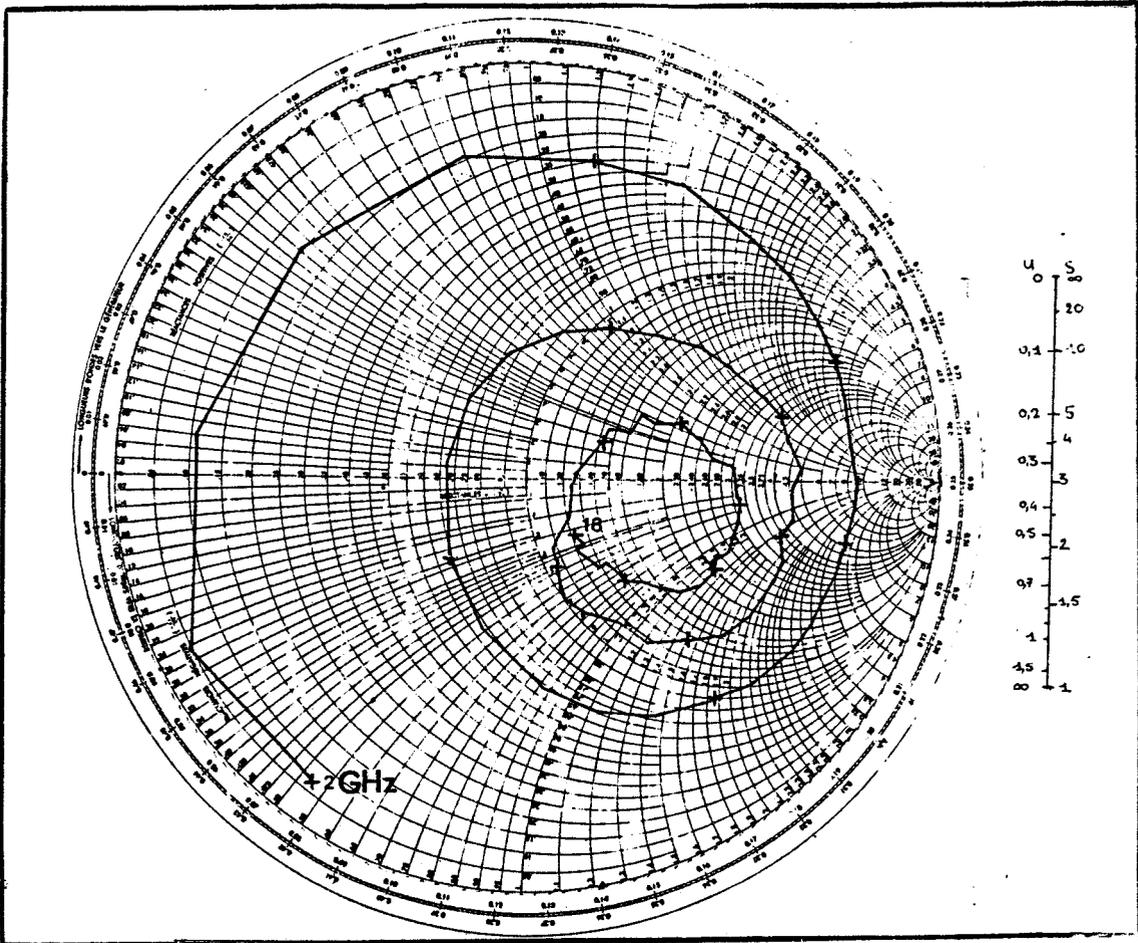


Figure 31 : Abaque de Smith obtenu avec le monochlorobenzène pour la cellule coaxiale carrée $h = 1,5$ cm

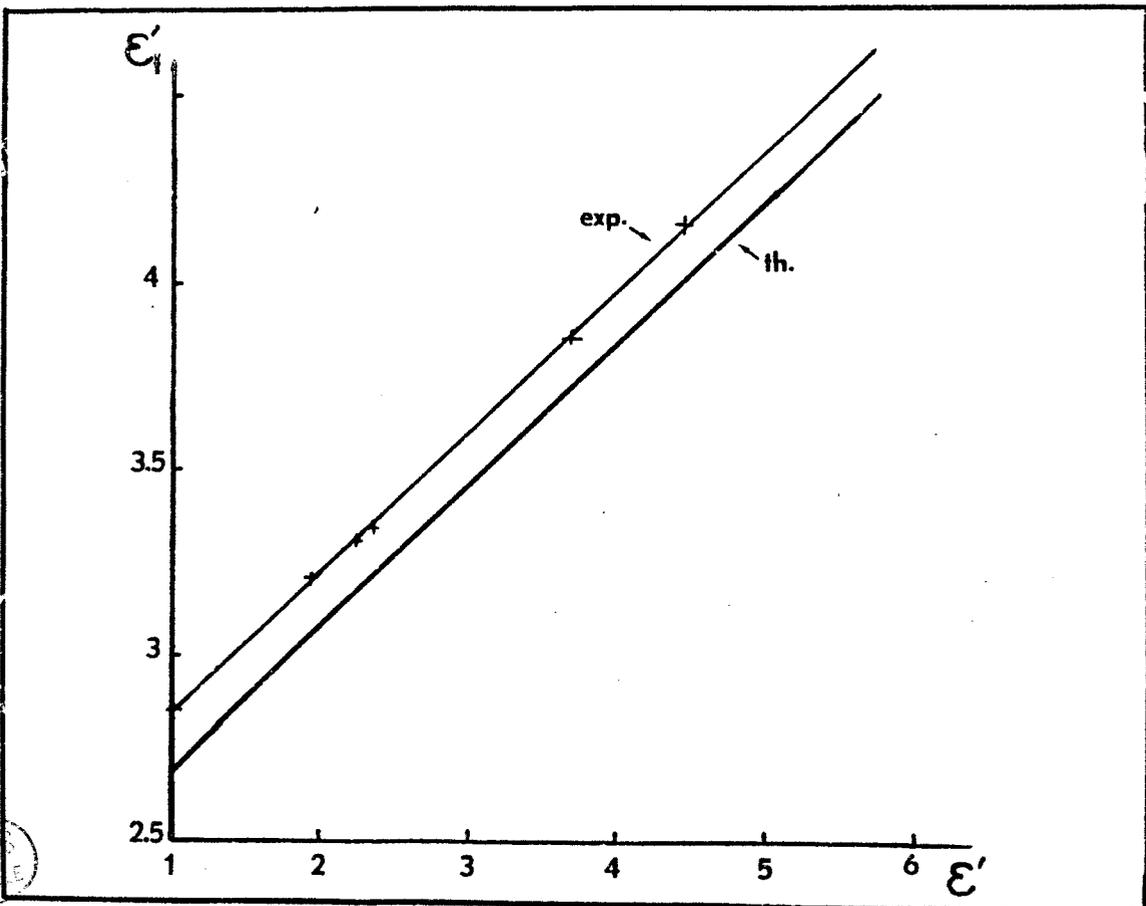


Figure 33 : Courbes $\epsilon'_f(\epsilon')$ expérimentales et théoriques

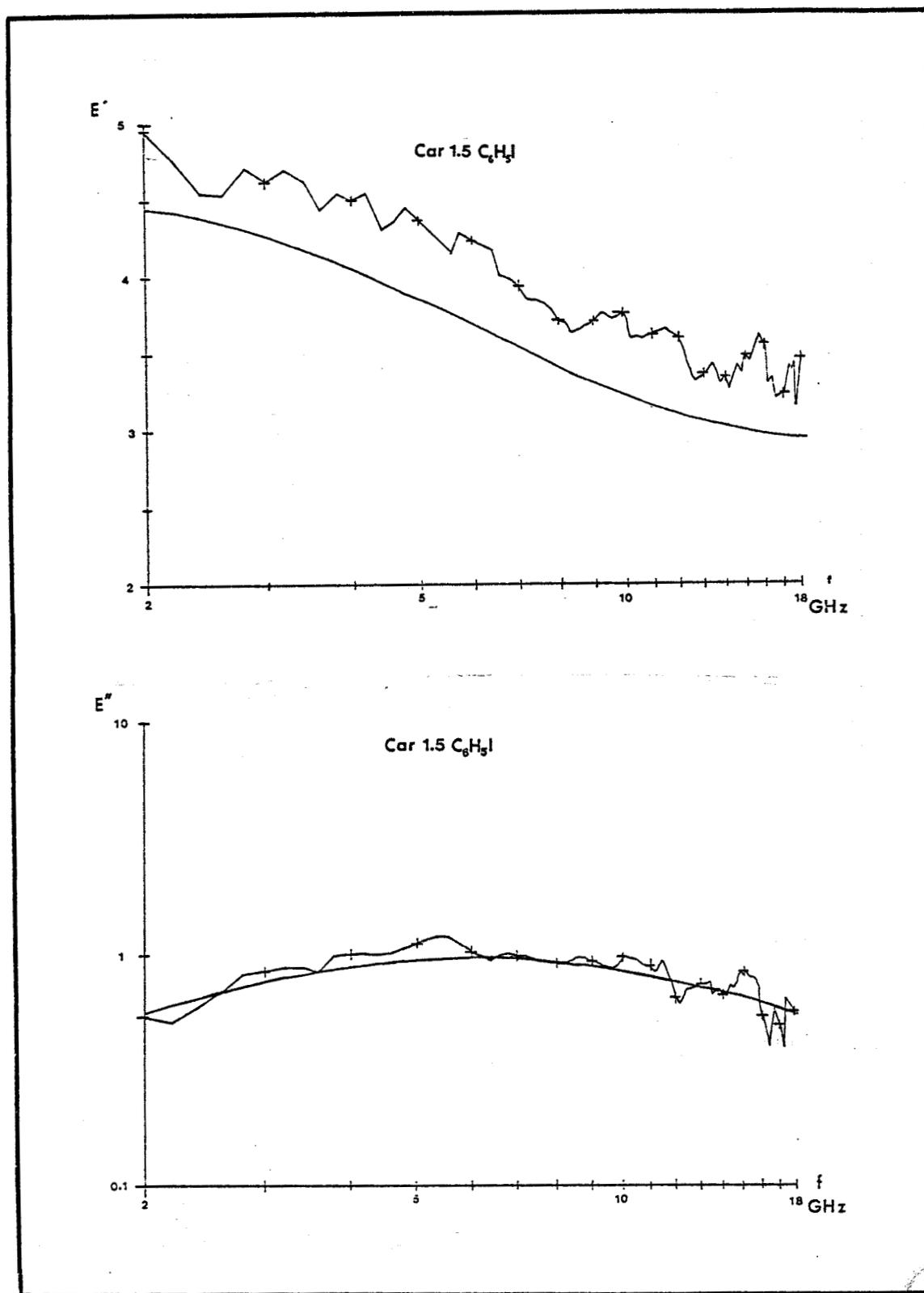


Figure 32 : Résultats obtenus avec l'iodobenzène pour la cellule coaxiale carrée 1,5 cm

Expérimentalement, nous avons obtenu $\Delta h = 0.3$ mm. Après correction, les résultats expérimentaux sont en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature.

Pour ces cellules existe une fréquence limite basse comme pour les cellules cylindriques.

4.2.2. Cellules circuit-ouvert

Ces cellules offrent l'avantage de ne pas présenter de fréquence limite basse par contre la longueur électrique est moins bien définie (circuit-ouvert) [6]. Un étalonnage est nécessaire pour obtenir Δh en fonction de ϵ' . Nous avons représenté les résultats préliminaires obtenus pour le benzène et l'abaque de Smith pour le monochlorobenzène à température ambiante (figures 34 et 35).

4.3. Cristal liquide

Afin d'illustrer les possibilités de la méthode de mesure pour les substances anisotropes, nous avons caractérisé un cristal liquide en phase nématique dans les deux directions de mesure (figure 36). Nous avons choisi pour cela le MPABB déjà caractérisé au laboratoire avec d'autres dispositifs [13]. Les résultats obtenus sont eux aussi très satisfaisants.

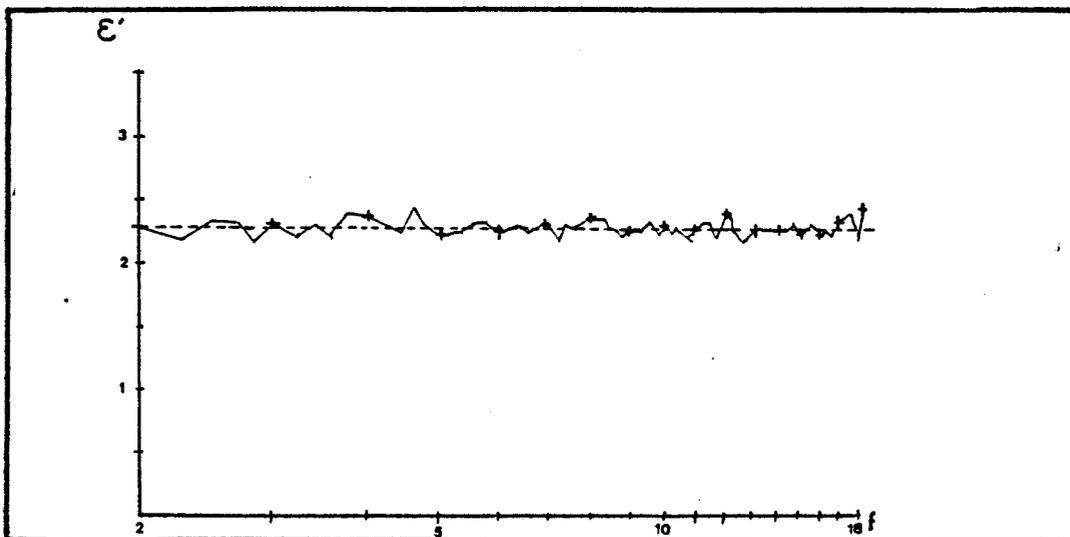


Figure 34 : Résultats obtenus avec le benzène pour la cellule coaxiale carrée circuit ouvert $h = 1,5$ cm

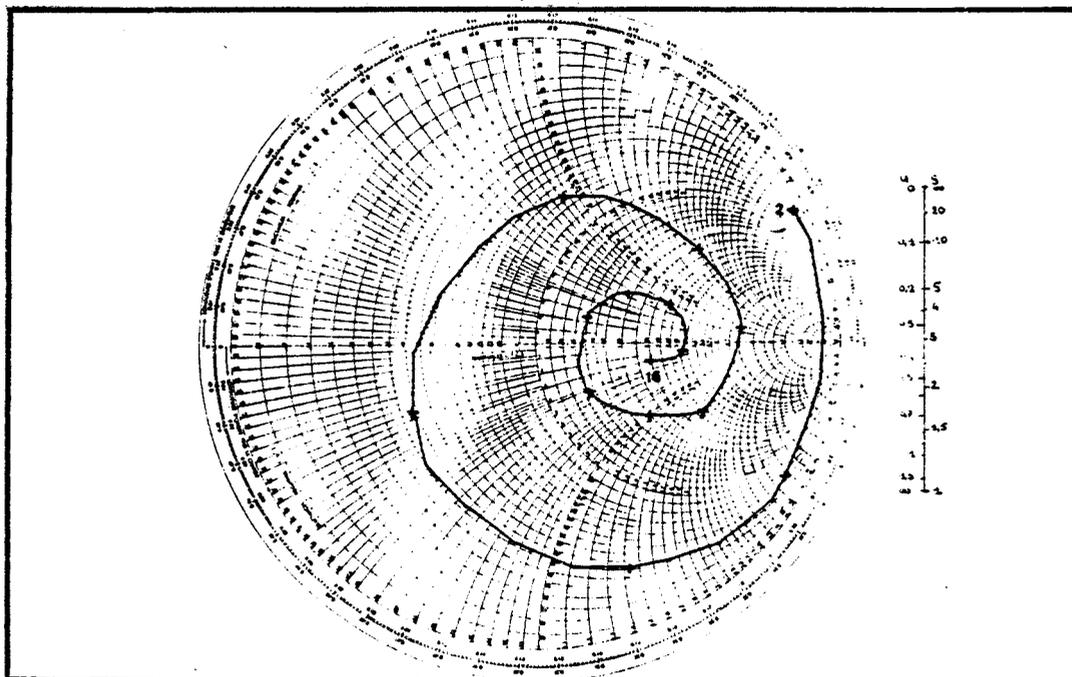


figure 35 : Abaque de Smith obtenu avec le monochlorobenzène pour la cellule coaxiale carrée circuit ouvert $h = 1$ cm.

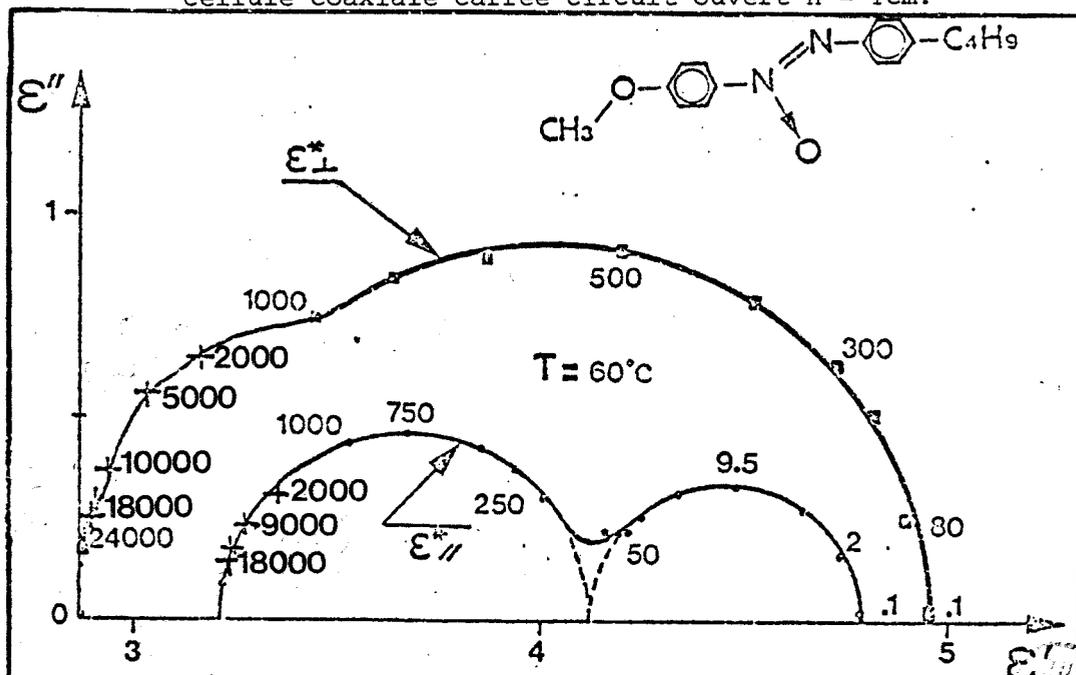


Figure 36 : Caractérisation du MPABB en phase nématique

CHAPITRE III

DISPOSITIFS ANNEXES

1. DISPOSITIF DE MISE EN TEMPERATURE DES CELLULES

Ces dispositifs sont identiques pour toutes les cellules. Le chauffage de la cellule est réalisé par des résistances chauffantes planes (Thermofoils) placées sur deux côtés de la cellule. La mesure de la température et la prise de température pour la régulation sont effectuées par deux sondes au platine (SDL 100 Ω \varnothing 1,2 mm). Les régulations sont de type tout ou rien avec PID (modèle STATOP). La mesure de la température est faite par un thermomètre numérique (CHAUVIN-ARNOUX).

La conception des cellules a permis d'obtenir une température maximale de fonctionnement de 230° C qui est la température maximale d'utilisation des résistances chauffantes donnée par le constructeur.

L'isolement thermique cellule - dispositif de mesure est réalisé par une transition thermique en acier inoxydable (standard APC 7) (figures 5, 18, 19).

La précision sur la température dépend des erreurs apportées par la sonde au platine et le thermomètre numérique. Nous l'avons estimée à $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$.

En ce qui concerne la cellule à constantes localisées, nous avons mesuré le gradient de température existant entre le conducteur intérieur et le conducteur extérieur en fonction de la température. Cette mesure a été effectuée à l'aide de deux thermocouples montés en opposition et d'un microvoltmètre. Pour $t \leq 200^{\circ}\text{C}$, nous avons obtenu $\Delta t < 0.1^{\circ}\text{C}$. Ceci montre une bonne fiabilité de la cellule. Pour cette cellule, l'espace inter-électrodes étant faible (100 μm), nous avons remarqué une variation de la capacité active de la cellule en fonction de la température, ceci est dû à la dilatation des différentes pièces de laiton. Nous tenons compte de cet effet en calculant la capacité active à chaque température de mesure à l'aide de la courbe $C_a(t)$ relevée expérimentalement (mesures cellule vide) (figure 37). Compte tenu des faibles dimensions extérieures de la cellule

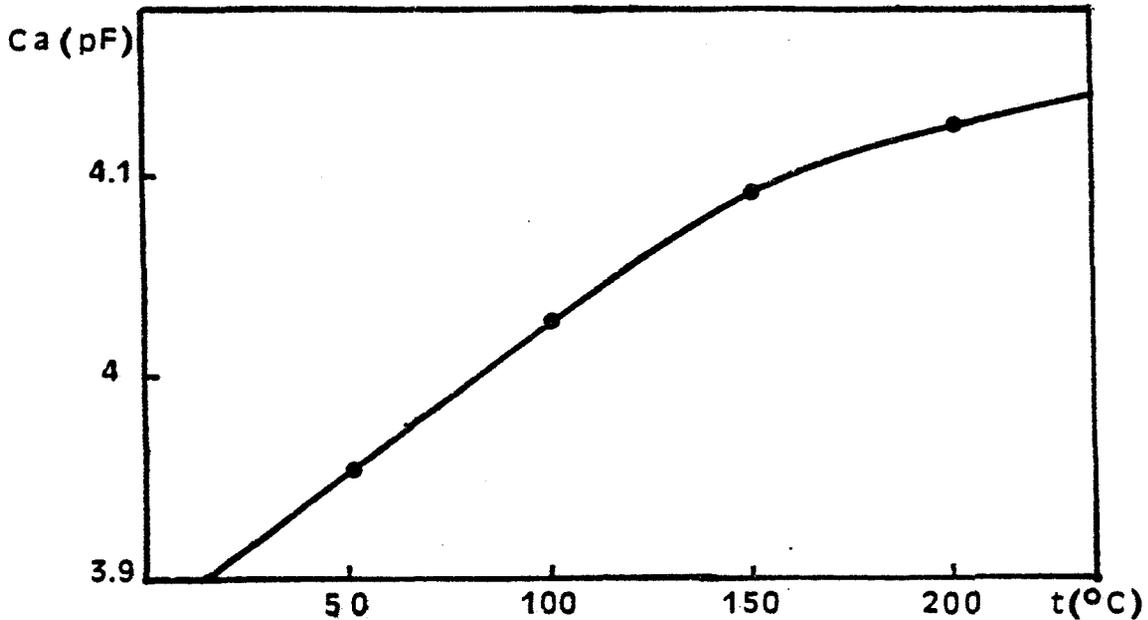


Figure 37 : Evolution de la capacité active en fonction de la température

(20 mm) et pour limiter les effets de l'électroaimant sur la stabilité de la température, la cellule peut être placée dans une enceinte isolante thermique constituée de plaques de mica et d'acier inoxydable.

2. Orientation en champ magnétique

Dans le cas des cristaux liquides, la mesure de la permittivité est effectuée selon deux orientations différentes de l'axe optique \vec{n} de l'échantillon par rapport au champ électrique: $\epsilon_{//}^*$ et ϵ_{\perp}^* lorsque $\vec{E} // \vec{n}$ et $\vec{E} \perp \vec{n}$ respectivement (figure 38). L'orientation de l'axe optique \vec{n} est obtenue à l'aide d'un champ magnétique \vec{H} . Nous avons utilisé un électroaimant (DRUSCH) qui permet d'obtenir une intensité de 1,2 T pour un entrefer de 30 mm. L'intensité de ce champ doit être maximum pour éviter les effets de parois qui créent une mauvaise orientation de l'échantillon. Ces effets sont en général négligeables [5].

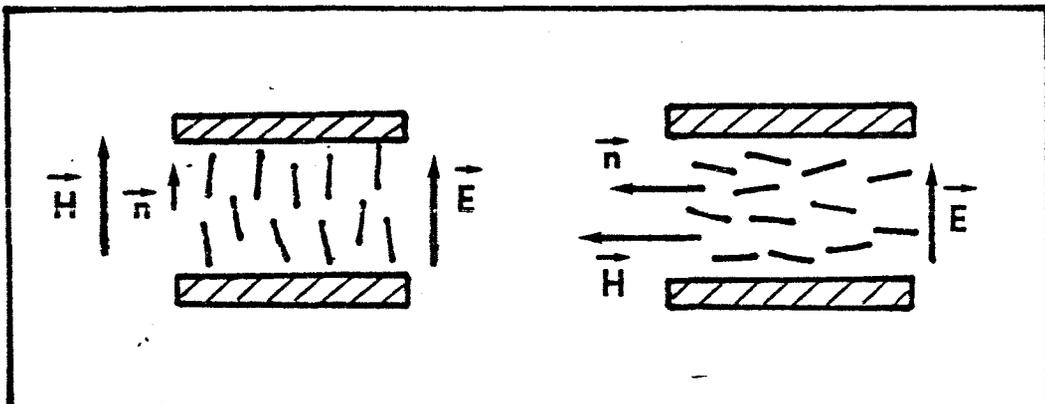


Figure 38 : Mesures pour l'axe optique parallèle et perpendiculaire au champ électrique

Nous avons résumé les principales caractéristiques du dispositif mis au point dans le tableau 7.

Gammes de fréquences	Dispositif	Cellule	Nombre de points	Précision	ϵ'' min.	Volume d'échantil.	Gamme de température
5Hz-1GHz	Analyseurs d'impédances HP4192A HP4191A	Cellules à constantes localisées	150	$\epsilon' \pm 2 \%$ $\epsilon'' \pm 5 \%$	0,01	$\sim 5 \text{ mm}^3$	Ambiante à 230° C
100MHz-18GHz	Analyseur de réseaux HP 8410B	Cellules coaxiales cylindriques ou carrées	80 (2-18GHz)	$\epsilon' \pm 2 \%$ $\epsilon'' \pm 5 \%$	0,05	$\geq 120 \text{ mm}^3$	Ambiante à 230° C

Tableau 7 : Caractéristiques principales de l'ensemble automatique

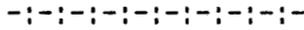
5Hz - 18GHz

B I B L I O G R A P H I E

lère PARTIE

- [1] Notice d'utilisation, Impedance Analyzer HP 4192 A
- [2] Notice d'utilisation, Impedance Analyzer HP 4191 A
- [3] C. DRUON, J.M. WACRENIER, J. Phys. E., 42, L - 111 (1981).
- [4] J.P. PARNEIX, C. LEGRAND, P. LE BARNY, J.C. DUBOIS, 4th European Winter Conference on Liquid Crystals of Low Dimensional Order and their Applications, BOVEC, (1984).
- [5] P.G. de GENNES, The physics of Liquid Crystals , Clarendon Press, Oxford (1974)
- [6] S. VILLERS, rapport D.E.A., LILLE, (1983)
- [7] Tables of Dielectric Dispersion, National Bureau of Standards, Circular 89 U.S.A. (1958)
- [8] J.P. PARNEIX, S. TOUTAIN, C. LEGRAND, I.E.E.E. Trans. M.T.T., 30, 2015 (1982)
- [9] C. LEGRAND, Rapport D.E.A., LILLE (1982)
- [10] J.P. PELLETIER, Méthodes numériques appliquées au calcul scientifique, Masson (1971)
- [11] H.E. GREEN, I.E.E.E. Trans. M.T.T., 13, 5 (1965)
- [12] Waveguide Handbook, MARCUVITZ, Mc Graw Hill (1951)
- [13] J.P. PARNEIX, Thèse doctorat d'état, LILLE (1982)
- [14] M. RAZAZ, I. BRIAN DAVIES, I.E.E.E. Trans. M.T.T., 27, 6, 564 (1979)
- [15] M.D. BENADDA, J.C. CARRU, C. DRUON, J. Phys. E. Sci. Instrum., 15, 132 (1982)

DEUXIEME PARTIE



APPLICATION A LA CARACTERISATION DIELECTRIQUE
DE SUBSTANCES MESOMORPHES

CHAPITRE I

LES CRISTAUX LIQUIDES THERMOTROPES

Les cristaux liquides thermotropes sont des substances qui présentent des états intermédiaires ou mésophases entre la phase liquide et la phase solide. Les changements d'états sont obtenus par variation de la température (pour les cristaux liquides lyotropes, les changements d'états sont fonction de la concentration moléculaire [1]). A ce jour, ces phases mésomorphes ont été obtenues avec des molécules de configuration différente : molécules allongées, molécules discoïdes et molécules en chaîne (les polymères mésomorphes). Nous présentons rapidement dans les paragraphes suivants les principales mésophases observées pour chaque type de molécules en indiquant en particulier les propriétés de symétrie.

1. CRISTAUX LIQUIDES A FAIBLE MASSE MOLECULAIRE (LOW WEIGHT MOLECULAR LIQUID CRYSTALS)

1.1. Les molécules allongées

Ces molécules donnent naissance à trois catégories de mésophases qui correspondent chacune à un ordre moléculaire particulier : les nématiques, les cholestériques et les smectiques [1].

1.1.1. Phase nématique - Phase cholestérique

La phase nématique est obtenue lorsque les molécules s'orientent suivant un axe optique \vec{n} (figure 39). Les centres de gravité des molécules sont distribués au hasard, les états \vec{n} et $-\vec{n}$ sont équivalents. Une étude diélectrique de ces mésophases en fonction de la structure moléculaire a déjà été effectuée au laboratoire [3]. La phase cholestérique est obtenue pour des molécules assymétriques (existence d'un carbone assymétrique). Elle est représentée figure 40. Chaque plan de la structure est celle d'un nématique et les directeurs \vec{n} décrivent une hélice. Cette phase a des propriétés optiques particulières [2]. Nous ne l'avons pas étudiée dans ce travail.

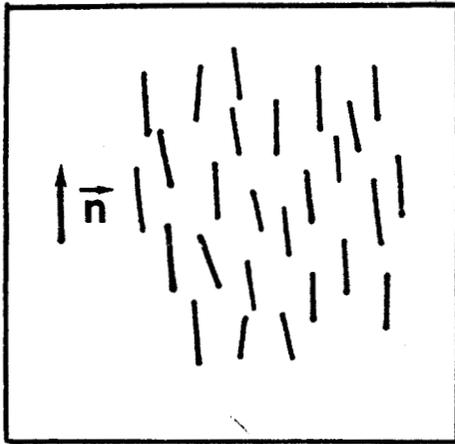


Figure 39 : Phase nématique

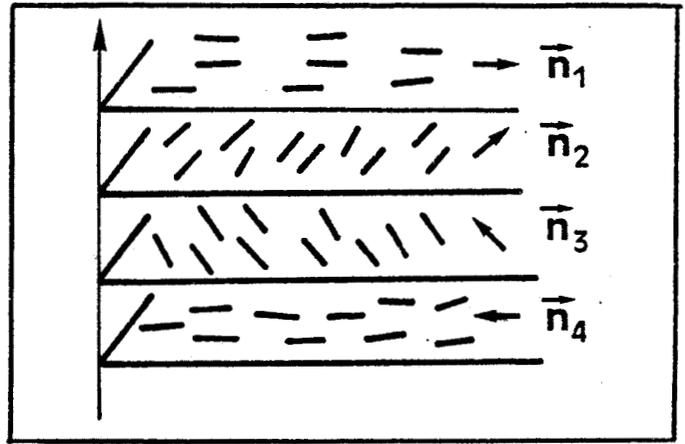


Figure 40 : Phase cholestérique

1.1.2. Les phases smectiques

En plus de l'ordre orientationnel des nématiques existe un ordre translationnel, les molécules formant des couches. Suivant les propriétés des molécules dans les couches, les phases smectiques sont divisées en plusieurs catégories notées A, B, C... I. Nous nous limitons à une présentation des phases smectiques A et C.

Les phases smectiques A

Les molécules peuvent se déplacer librement à l'intérieur des couches (liquide à deux dimensions) et sont orientées perpendiculairement aux plans des couches. Pendant longtemps, la seule phase smectique A connue fut celle pour laquelle l'épaisseur moyenne des couches est voisine d'une longueur de molécule [1]. Elle est actuellement notée smectique A1 ($d \sim l$, figure 41). Les synthèses de plus en plus nombreuses de composés fortement polaires (ex : groupement CN ou NO₂ de dipôle $\sim 4D$) ont permis de montrer l'existence de phases smectiques A dont les épaisseurs de couches sont comprises entre une et deux longueurs de molécule. C'est ainsi qu'ont été observées la phase smectique bicouche A2 (typiquement $d \sim 1.9 l$) [4] et la phase smectique partiellement bicouche Ad (typiquement $d \sim 1.3 l$ ou $1.7 l$) [5,6] . Ces phases sont supposées liées à l'existence de fortes interactions dipolaires entre molécules voisines (recouvrement par paires) (figure 42 et 43). Il peut également apparaître une modulation des dipôles dans le plan des couches et l'on obtient alors la phase smectique A antiphase notée S_A^{\sim} [7] (figure 44). Un modèle théorique de ces différentes phases faisant intervenir différentes modulations de densité a été proposé [9, 10] . Des transitions en fonction de la température peuvent avoir lieu entre ces différentes phases [6, 7, 8] .

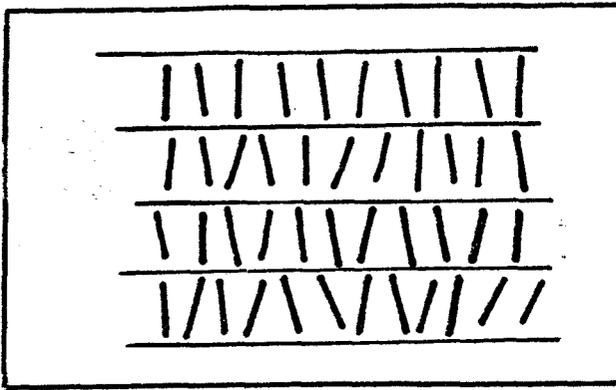


Figure 41 : Phase smectique A1

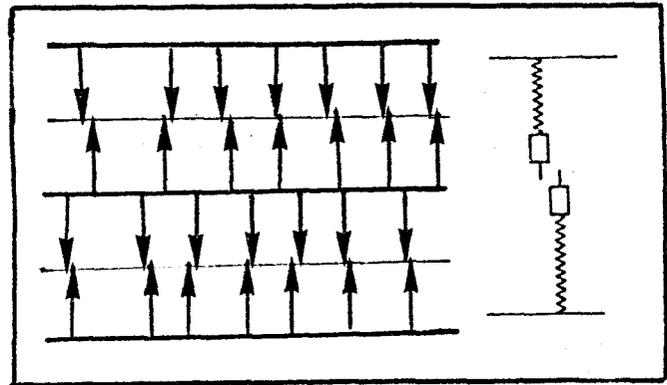


Figure 42 : Phase smectique A2

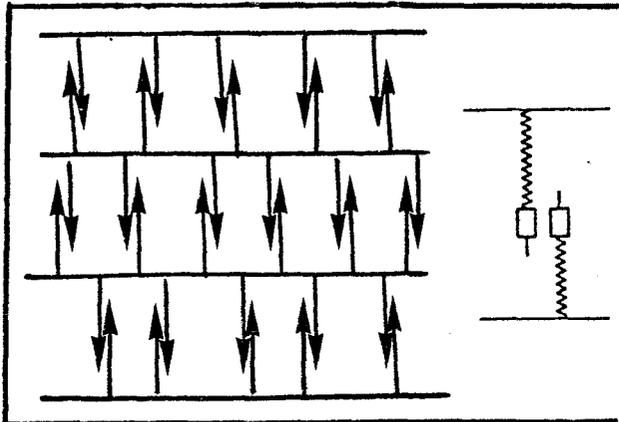


Figure 43 : Phase smectique A_d

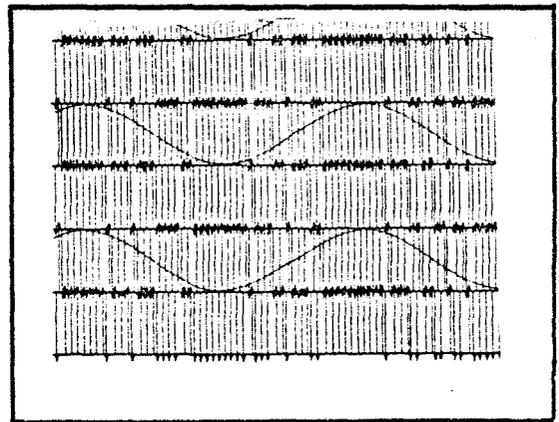


Figure 44 : Phase smectique \tilde{A}

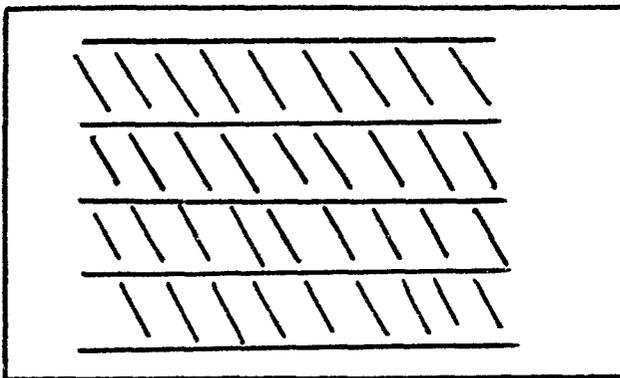
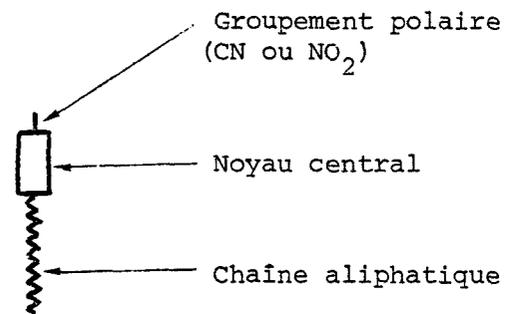


Figure 45 : Phase smectique C



Les phases smectiques C

Les propriétés sont similaires à celles de la phase S_A mais les molécules sont inclinées dans les couches (figure 45). Plusieurs phases smectiques C ont également été mises en évidence (ex: S_{C2}, S_C^v) [10] .

Une étude diélectrique des phases smectiques a été réalisée au laboratoire [13] .

1.1.3. Le phénomène rentrant

Les phases smectiques étant plus ordonnées que les phases nématiques, la succession normale des phases en fonction de la température est $I \rightleftharpoons N \rightleftharpoons S \rightleftharpoons C$; une diminution de la température donne naissance à une phase plus ordonnée. En 1975, fut observée sur un mélange la séquence inhabituelle $I \rightleftharpoons N \rightleftharpoons S_A \rightleftharpoons N \rightleftharpoons C$ [14]. La phase nématique basse température fut appelée phase nématique rentrante. Le phénomène rentrant fut ensuite observé sur un corps pur à haute pression [15] puis à la pression atmosphérique [16]. Dans ce dernier cas fut mis en évidence le phénomène doublement rentrant de séquence $I \rightleftharpoons N \rightleftharpoons S_A \rightleftharpoons N \rightleftharpoons S_A \rightleftharpoons C$. Depuis ces phénomènes ont été observés sur de nombreux corps purs et mélanges [17 à 20] et même récemment une triple rentrance [21]. Jusqu'à ce jour, peu d'études diélectriques du phénomène rentrant ont été effectuées [22 à 24]. Nous avons pensé que la caractérisation de telles substances pouvait compléter les autres études physiques déjà effectuées et apporter des informations intéressantes pour la compréhension de ces systèmes.

1.2. Les molécules discoïdes

Des molécules non plus assimilables à des objets unidimensionnels mais bidimensionnels peuvent donner naissance à des cristaux liquides thermotropes. En 1977-1978, plusieurs laboratoires à la suite de la synthèse de dérivées hexasubstitués du benzène [25] et du triphénylène [26,27] montraient l'existence entre l'état solide et l'état liquide d'une phase correspondant à des empilements de disques moléculaires en colonnes parallèles placés aux noeuds d'un réseau bidimensionnel hexagonal. Très rapidement, ce nouveau type de matériaux montrait un polymorphisme très varié : phases en colonnes, nématique, cholestérique, séquences inverses et rentrantes.

1.2.1. Phase nématique lenticulaire

Découverte en 1979 [28], elle est comparable à la phase nématique ordinaire. Les molécules discoïdes s'orientent perpendiculairement à un directeur \vec{n} , les centres de gravités sont distribués au hasard (figure 46). Elle est notée N_D (N nématique, D discoïdes). Lorsque les molécules sont assymétriques, des phases cholestériques sont obtenues comme pour les molécules allongées.

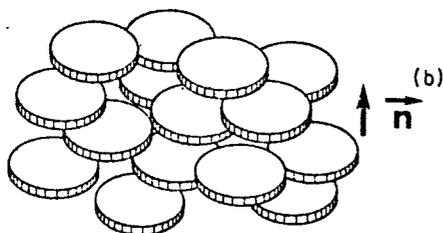


Figure 46 :

Phase nématique lenticulaire N_D

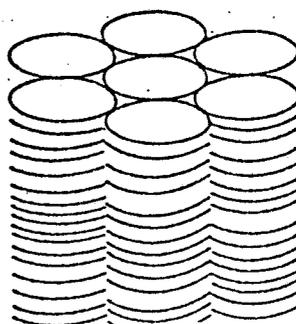


Figure 47 :

Phase colonnaire D_{hd}

1.2.2. Les phases colonnaires

Il en existe plusieurs types suivant que la symétrie du réseau bi-dimensionnel (h hexagonal, r rectangulaire, o oblique) et suivant que les colonnes sont ordonnées ou désordonnées (o,d). Les phases colonnaires sont notées par la lettre D et présentées dans le tableau 8 [29].

D_{ho}	Phase colonnaire hexagonale (colonnes ordonnées)
D_{hd}	Phase colonnaire hexagonale (colonnes désordonnées)
D_{rd}	Phase colonnaire rectangle (colonnes désordonnées) D_{rd} (pgg), D_{rd} (pmg), D_{rd} (cm)
$D_{ob.d}$	Phase colonnaire oblique (colonnes désordonnées)

TABEAU 8 : Principales phases colonnaires

1.2.3. Séquences de phases

Les successions de phases obtenues avec les molécules discoïdes sont très variées. Nous dirons simplement que les séquences de phases où l'on passe par élévation de la température à des phases de plus en plus fluides et de moins en moins ordonnées sont appelées "séquences normales" et que des séquences inverses et rentrantes ont été observées (tableau 9) [29]. Les propriétés diélectriques de ces substances ont été très peu étudiées [30].

Normales	C	D_{rd}	N_D	I		
Inverses	C	<u>N_D</u>	D_{rd} (pgg)	D_{ho}	I	
Reentrantes	C	<u>D_{hd}</u>	N_D	D_{rd} (pgg)	<u>D_{hd}</u>	I
	C	D_{rd}	<u>N_D</u>	D_{rd}	<u>N_D</u>	I
	C	N_D	<u>I</u>	D_{hd}	<u>I</u>	

TABLEAU 9 : Exemples de séquences de phases observées

2. LES POLYMERES MESOMORPHES

Il existe deux grandes catégories de polymères mésomorphes (figure 48)

- les polymères linéaires
- les polymères à chaînes latérales

Ces composés donnent naissance à des phases nématiques et smectiques. La molécule peut être elle-même mésomorphe ou pas. Peu d'études diélectriques ont été faites sur ces substances [31 à 34] .

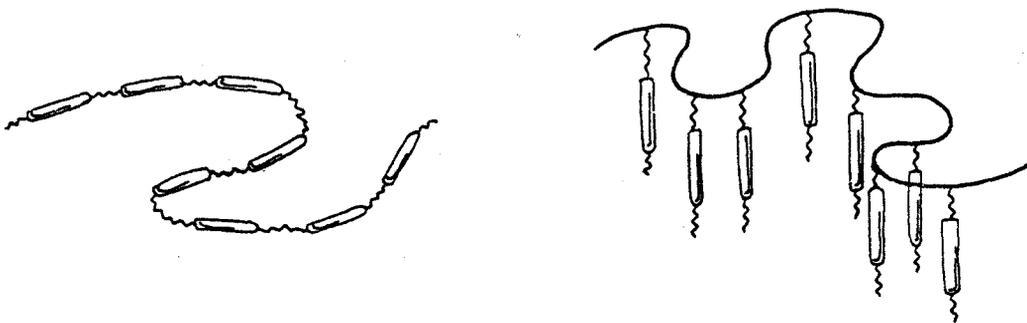


Figure 48 : Polymère à chaînes linéaires ou latérales

3. LES SUBSTANCES ETUDIEES

L'ensemble des substances étudiées sont présentées dans le tableau 10. Nous avons étudié des cristaux liquides formés de molécules allongées et discoïdes ainsi qu'un polymère mésomorphe.

3.1. Molécules allongées

Toutes les molécules étudiées présentent un groupement fortement polaire CN ou NO₂.

Les substances (7CT, 7CS, T15, 7CE), présentent une séquence classique. Chacune des molécules ne diffère que par la constitution de son noyau central.

Les autres substances étudiées présentent toutes le phénomène rentrant (9OCCN/10OBCN, 10ONBCBP, 11ONBBA, 8CBBP, DB₉ONO₂) avec certaines particularités:

- 9OCCN/10OBCN, 10ONBCBP, 11ONBBA, une phase nématique rentrante.
Dans le cas du 11ONBBA, pour les températures les plus faibles apparaît une phase S_c.
- 8CBBP phénomène doublement rentrant.
- DB₉ONO₂

3.2. Molécules discoïdes (HAT, HETX)

Nous avons caractérisé deux cristaux liquides à molécules discoïdes ; un de la série des triphénylènes et un de la série des truxènes : la séquence de phases du triphénylène présente deux phases colonnaires D_{hd} et D_{rd}. Celle du truxène est un exemple de séquence inverse. Une phase nématique N_D apparaît après deux phases colonnaires lorsque la température diminue.

3.3. Polymère mésomorphe (PLPB)

Il fait partie de la catégorie des polymères à chaînes latérales. La séquence de phase comporte une phase nématique.

NOM CHIMIQUE	Abréviation	FORMULE CHIMIQUE	SEQUENCES DE PHASES	ORIGINE
4 - heptyl - 4' - cyanotolane	7CT		C 57.8 N 65 I	W.H. De JEU (1)
4 - heptyl - 4' - cyanostilbène	7CS		C 59.5 S _{Ad} 64.6 N 95 I	R.J. COX (2)
4 - pentyl - 4' - cyanoterpheny	T15		C 131 N 240 I	B.D.H. (3)
4 - heptyl - 4' - cyanobenzoate	7CE		C 44.6 N 56.9 I	M. Schadt (4)
Mélange (60 % 40 %) de 4 - decyloxybenzoate - 6 - cyanonaphtyle 4 - nonyloxycinnamate - 6 - cyanonaphtyle	100BCN / 90CCN		C 62 N _{re} 76 S _{Ad} 152 N 169 I	C.R.P.P. (5)
4 - nitrobenzyloxy - benzylidène -4' - undecyloxyaniline	110NBBA		C 105 S _G 95 S _F 105 S _C 118 N 135 S _{Ad} 177 N 179 I	C.R.P.P. [51]
4 - nitrobenzoyloxy - 3 chloro benzoate - p - decyloxyphenyl	100NBCBP		C 80 (S _Z 67.5) (S _{A1} 68) N _{re} 102 S _{Ad} 140 N 170 I	C.R.P.P. [53]
4 - cyanobenzoyloxy - 4' - octy benzoyloxy - p - phénylène	8CBBP		C 125 S _{A1} 142 N _{re} 157 S _{Ad} 186 N 238 I	C.R.P.P. [52]
4 - nitrobenzoyloxy benzoate - 4' nonyloxyphénylène	DB ₉ ONO ₂		C 108 (S _{C2} 96) S _Z 118 S _{A1} 124 N _{re} 127 S _{Ad} 138 N _{re} 156 S _{Ad} 195 N 224 I	C.R.P.P. [21]
hexa-undécanyloxytruxène	HATX	Figure 49	C 64 N _D 84 D _{rd} 118 D _h 280 I	C.R.P.P.
hexa-dodécanyloxytriphenylène	HAT	Figure 50	C 79 D _{rd} 111 D _{hd} 121 I	C.R.P.P.
poly 4 ((propényloxy) hexa- noxyloxy) 4' cyanobiphenyl	PLPB	Figure 51	C 35 N 112 I	THOMSON C.S.F. (6)

TABLEAU 10 : SUBSTANCES ETUDIÉES

1) W.H. De JEU, 9718 EP Groningen, Netherlands

(4) M. SCHADT, F. HOFFMANN LA ROCHE, CH - 4002 Basel, Switzerland

2) R.J. COX, IBM, 5600 Cottle Road San Jose California, 95193 U.S.A. (5) Centre de Recherche Paul Pascal, 33405 Valence Cedex, France

3) B.D.H., Chemicals Ltd, Poole BH124NN, England

(6) THOMSON CSF LCR, Domaine de Corbeville, 91400 Orsay, France

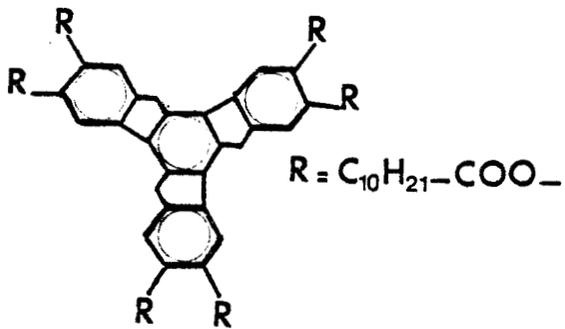


Figure 49 : Molécule du HETX

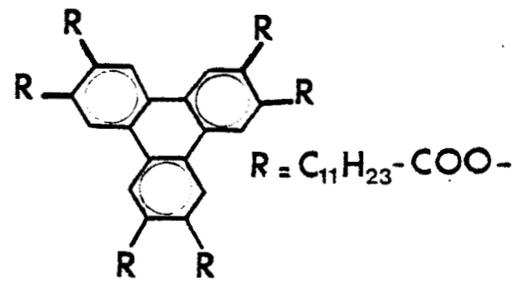


Figure 50 : Molécule du HAT

riplement rentrant.

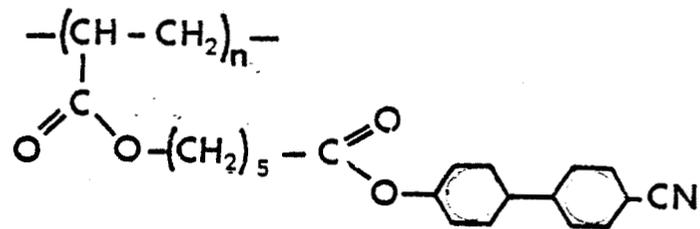


Figure 51 : Formule chimique du PLPB

CHAPITRE II

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans ce chapitre, nous avons regroupé l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus. Nous avons mesuré les composantes de la permittivité complexe de chaque échantillon en fonction de la fréquence et ceci pour différentes températures. Suivant leurs caractéristiques (tableau 10), les substances ont été réparties en quatre groupes dont nous présentons successivement les résultats de l'étude diélectrique :

- une série de mésomorphes à molécules fortement polaires (7CT, 7CE, 7CS, T15)
- des mésomorphes présentant des phases rentrantes (10ONBCBP, 9OCCN/10OBCN, 11ONBEA, 8CBBP, DB₉ ONO₂)
- deux mésomorphes à molécules discoïdes (HAT, HETX)
- un polymère mésomorphe (PLPB).

Les substances originales ne sont généralement disponibles qu'en faible quantité (faible rendement des synthèses) aussi la caractérisation dans la gamme des microondes (2 - 18 GHz) n'a pas toujours été possible car le volume minimum d'échantillon nécessaire au remplissage de la cellule est de 120 mm³. Néanmoins, toutes les substances ont été caractérisées au moins jusque 1 GHz à l'aide de la cellule à constantes localisées (~ 5 mm³). Nous avons effectué des mesures pour des températures variant de l'ambiante à 230° C. Pour chaque échantillon, nous donnons les résultats obtenus dans les différentes mésophases. Les substances étant anisotropes, la mesure a été effectuée pour les deux orientations principales de l'axe optique de l'échantillon par rapport au champ électrique. Nous obtenons ainsi $\epsilon^*_{//}$ et ϵ^*_{\perp} lorsque $\vec{E} // \vec{n}$ et $\vec{E} \perp \vec{n}$ respectivement.

Dans le cas où la température de transition nématique - isotrope était trop élevée, l'étude en phase isotrope n'a pas été réalisée (cas du T15, 8CBBP, DB₉ONO₂).

Nous présentons les résultats sous deux formes :

- en régime statique, nous donnons l'évolution des permittivités quasi-statiques en fonction de la température : ϵ'_{is} en phase isotrope et $\epsilon'_{s//}$, $\epsilon'_{s\perp}$ dans les mésophases. Nous reportons également la permittivité moyenne $\epsilon' = (2 \epsilon'_{s\perp} + \epsilon'_{s//}) / 3$. Nous en déduisons aussi l'anisotropie quasi statique $\Delta\epsilon = \epsilon'_{s//} - \epsilon'_{s\perp}$, paramètre important en vue d'applications.

Remarque :

Aux fréquences les plus faibles, la conductivité de l'échantillon n'est plus négligeable. Elle crée une forme augmentation des pertes ϵ'' (droite de pente - 1 sur la courbe $\epsilon''(f)$), et il apparaît un effet aux électrodes (accumulation de charges) qui se traduit par une augmentation apparente de ϵ' (figure 52). La fréquence de mesure choisie doit être telle que cet effet soit négligeable. En général, la permittivité statique est obtenue à la fréquence pour laquelle ϵ'' passe par un minimum.

- en régime dynamique, nous présentons les diagrammes de Cole et Cole ($\epsilon''(\epsilon')$) paramétrés en fréquences: ϵ^*_{is} , $\epsilon^*_{//}$, ϵ^*_{\perp} .

Remarques :

Lorsqu'un seul domaine de relaxation est observé, le diagramme est de type Debye (demi-cercle) (figure 52). La fréquence pour laquelle ϵ'' est maximum est la fréquence critique du mécanisme. Nous supposons que la variation de ce paramètre en fonction de la température suit une loi de type Arrhénus $fc \sim e^{-W/kT}$. La courbe $fc(1/T)$ nous donne l'énergie d'activation W du mécanisme.

Dans le cas contraire, le diagramme de Cole et Cole est distribué. Cette distribution peut être continue (infinité de mécanismes) ou correspondre à la superposition de plusieurs mécanismes de type Debye. Au laboratoire, une méthode [50] numérique a été développée. Elle est basée sur l'hypothèse que si un domaine distribué résulte de la superposition de plusieurs mécanismes de relaxation, il est décomposable en domaines élémentaires de type Debye. Nous l'avons transférée sur un calculateur HP 9826 A (annexe). Elle nous permet à partir des mesures stockées sur disque de déduire la fréquence critique et l'amplitude de chaque mécanisme. A partir de l'étude en fonction de la température, nous obtenons ainsi toutes les énergies d'activation. Lorsque cette méthode est utilisée, nous donnons le spectre expérimental et le spectre théorique recalculé à partir de la décomposition.

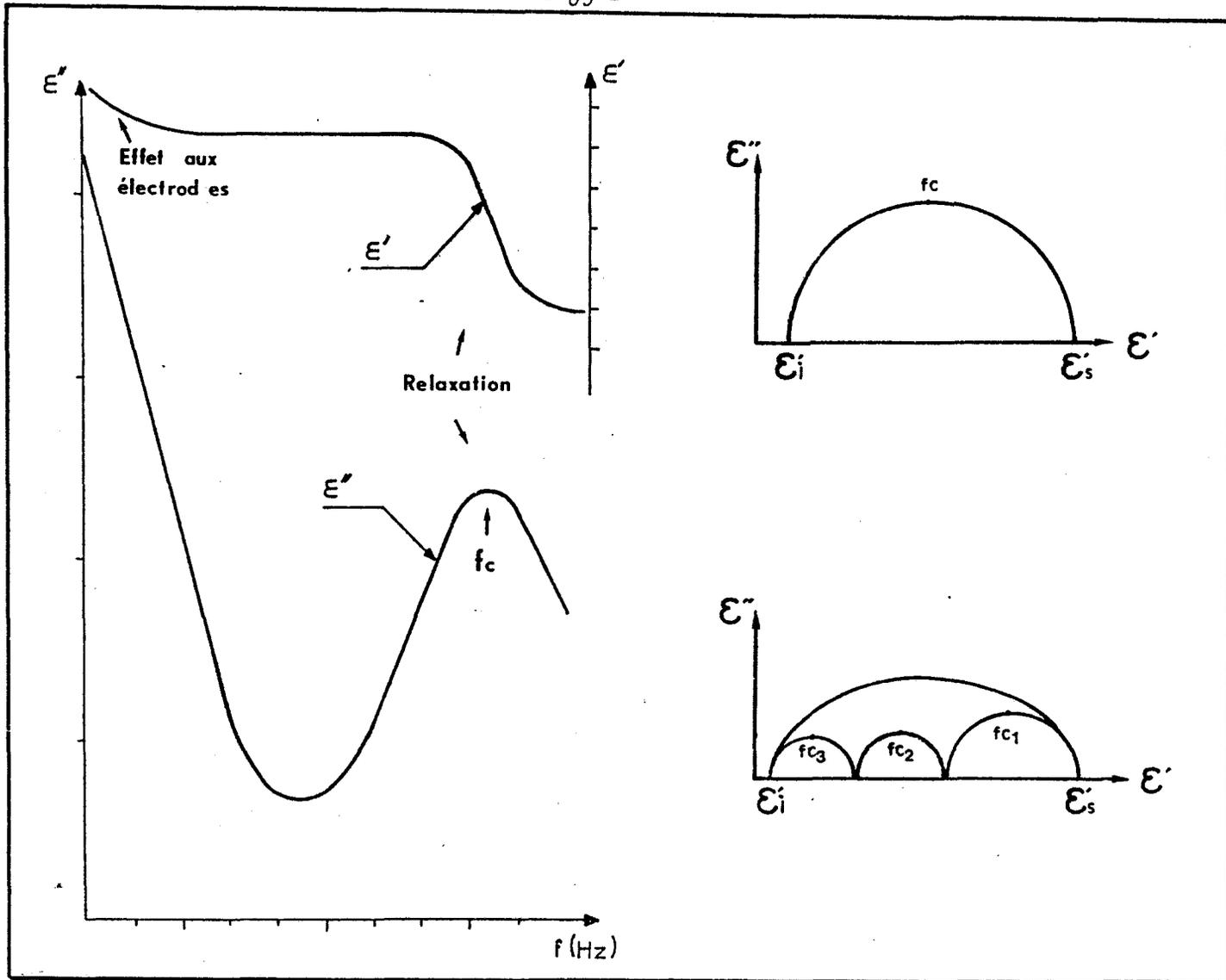


Figure 52 : Allure générale des spectres diélectriques

1. ETUDE DIELECTRIQUE D'UNE SERIE DE MESOMOPHES A MOLECULES FORTEMENT POLAIRES (COMPOSES CYANO) :

Les substances étudiées sont présentées figure 53. Nous voyons que les molécules sont toutes constituées de deux chaînes latérales alkyl ($C_n H_{2n+1}$ faiblement polaire $\sim 0,4$ D) et cyano (CN très polaire ~ 4 D) séparées du noyau central par des noyaux phényles. Les molécules ne diffèrent que par la constitution de leur noyau central. Cette étude permet de comparer et de différencier le comportement de molécules très semblables avec celui d'un mésomorphe bien connu et utilisé dans les applications : le cyanobiphenyl CB7 déjà étudié au laboratoire. [35, 36, 3]



Figure 53 : Série de mésomorphes à molécules fortement polaires

n	X	Abrév.
7	C≡C	7CT
7	CH=CH	7CS
5		T15
7	COO	7CE
7	—	CB7

1.1. Anisotropies statiques (figures 54 à 57)

Comme pour le CB7, les différentes anisotropies sont fortement positives (8 pour le 7CT à 16 pour le 7CE) et diminuent lorsque la température augmente. La permittivité moyenne $\bar{\epsilon}$ augmente avec la température et l'on observe un écart entre $\bar{\epsilon}'$ et ϵ'_{is} à la transition nématique - isotrope. Dans le cas des noyaux centraux non polaires, les anisotropies sont peu différentes, et voisines de celle du CB 7 (tableau 11). Pour le 7CE, le moment dipolaire du noyau s'ajoute à celui déjà existant et l'anisotropie ainsi que les permittivités statiques augmentent fortement.

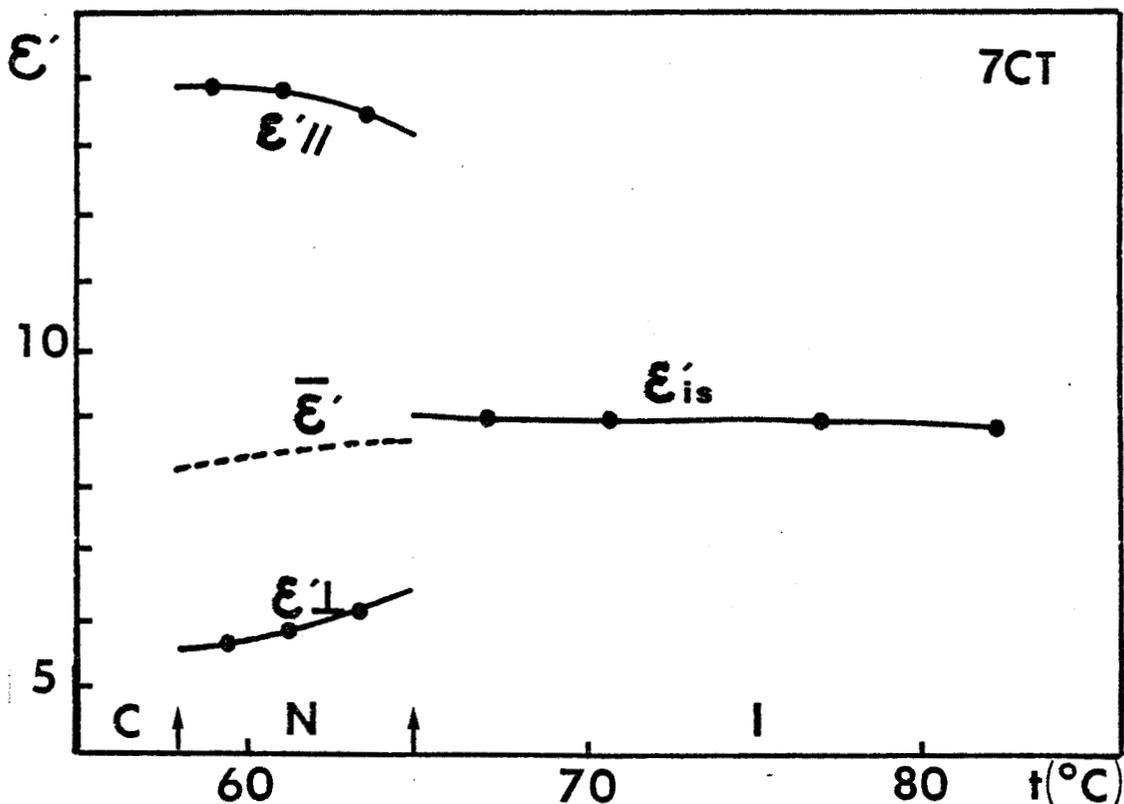


Figure 54 : Evolution des permittivités statiques en fonction de la température

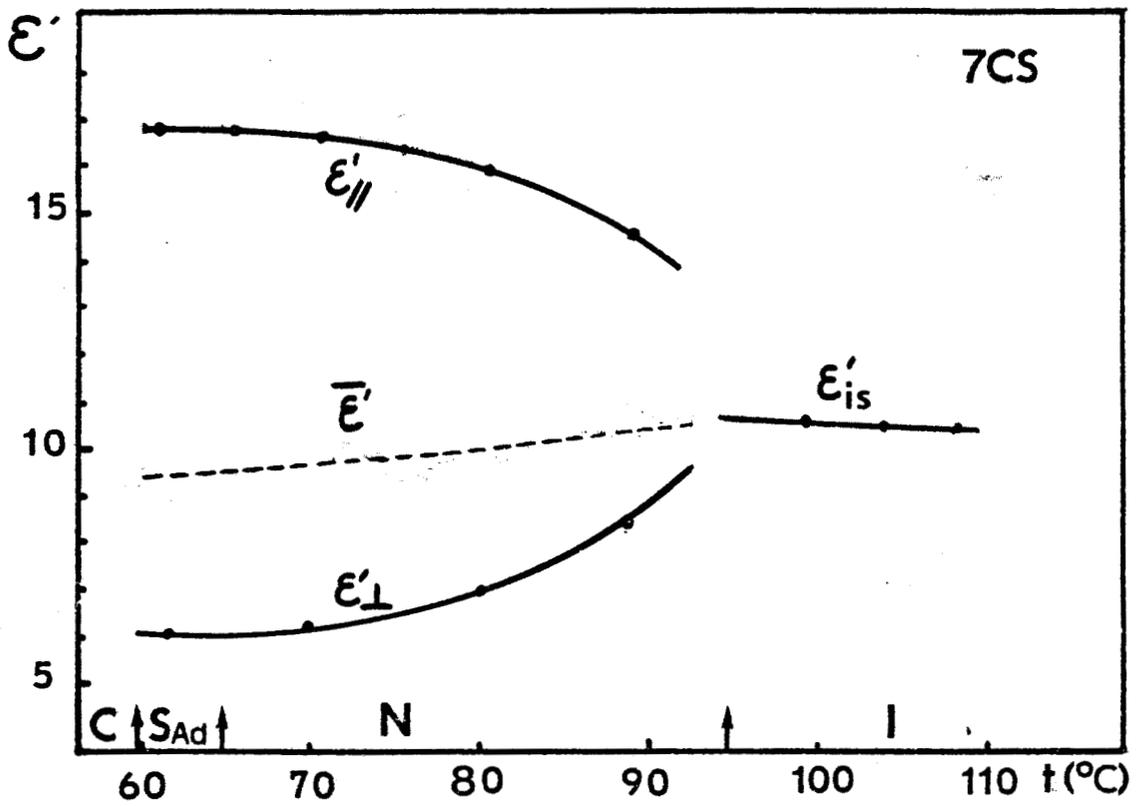


Figure 55 : Evolution des permittivités statiques en fonction de la température

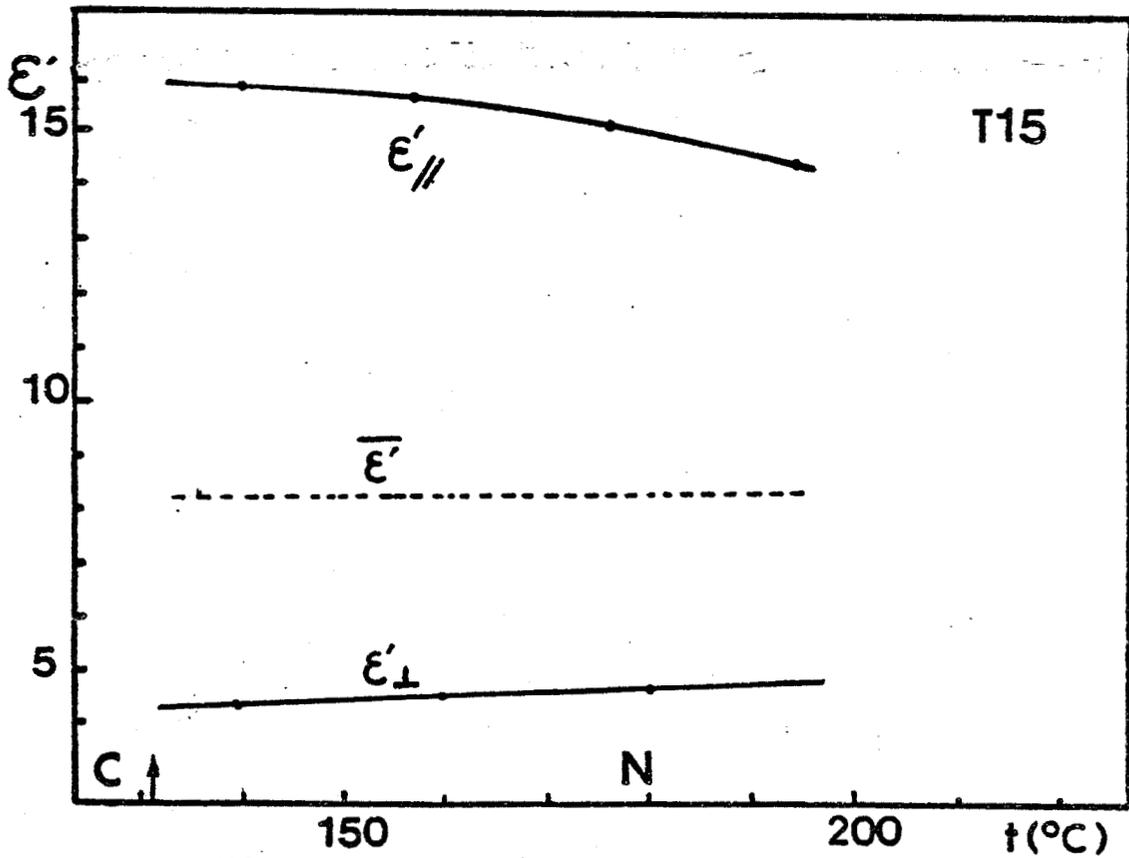


Figure 56 : Evolution des permittivités statiques en fonction de la température

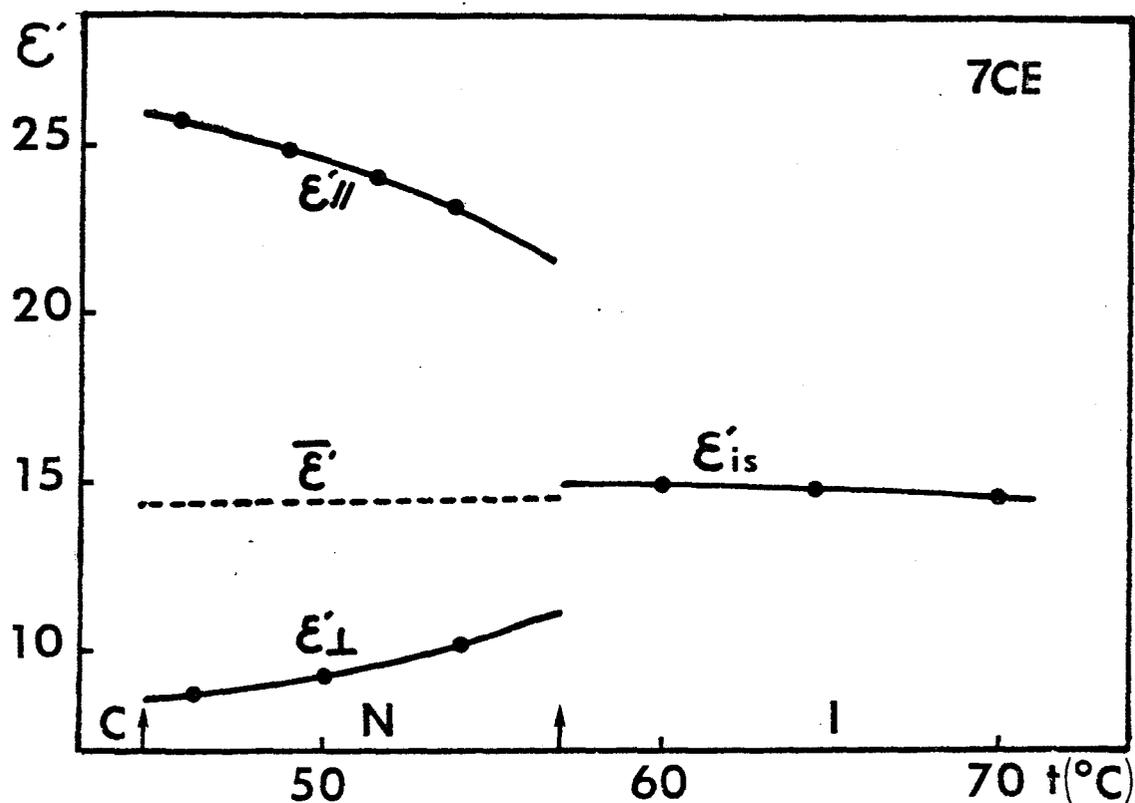


Figure 57 : Evolution des permittivités statiques en fonction de la température

Substance	7CT	7CE	7CS	CB7	T15
$\Delta\epsilon'$	9.5	16	11	10	12
$f_{c//}$ (Mhz)	~ 6	~ 3	~ 14	~ 6	~ 33
W_N (ev)	0.98	0.88	0.77	0.54	0.56

Tableau 11 : Résultats série de mésomorphes à molécules fortement polaires

- anisotropie quasi-statique $\Delta\epsilon'$
- caractéristiques du domaine d'absorption dans la direction parallèle (fréquence critique $f_{c//}$ à $T/T_{NI} = 0,98$; énergie d'activation W_N)

1.2. Anisotropies dynamiques

Sur les figures 58 à 61 sont rassemblés les différents spectres et résultats obtenus avec les substances 7 CT, 7 CE, 7 CS et T15.

Nous pouvons faire les remarques suivantes :

Direction parallèle de mesure ($\epsilon_{//}^*$)

Dans la direction parallèle de mesure, nous observons un seul domaine de type Debye d'amplitude importante. La fréquence critique se situe en moyenne fréquence (quelques MHz) et l'énergie d'activation correspondante est importante. Les principales caractéristiques du domaine lié à $\epsilon_{//}^*$ (f_c , W) sont résumées dans le tableau 11.

Des énergies voisines ont été obtenues pour le 7CT, 7CE et 7CS. Dans le cas du CB7 et du T15, les énergies sont plus faibles et pratiquement identiques.

Nous avons étudié la phase S_{Ad} du 7CS. L'énergie d'activation de cette phase (0.41 eV) est inférieure à celle de la phase nématique.

Nous avons également comparé les fréquences critiques des substances à T / T_{NI} constant (tableau 11). Nous remarquons qu'elles peuvent être différentes. Ceci est dû à un effet stérique lié à l'encombrement de la molécule très bien observé en phase isotrope [37]. Ceci n'explique pas tous les phénomènes car certaines molécules plus longues ont des fréquences critiques plus élevées. Il existe un effet du potentiel nématique qui peut être différent d'une substance à l'autre.

Direction perpendiculaire de mesure (ϵ_{\perp}^*)

Les diagrammes de Cole et Cole observés dans la direction perpendiculaire de mesure sont fortement distribués. Dans le cas du 7 CT (figure 58 b) et du 7 CE (figure 61 b), nous avons analysé ces résultats en appliquant la méthode de décomposition. Nous obtenons au moins deux mécanismes de relaxation (de type Debye) dont les fréquences critiques sont plus élevées que dans le cas précédent (~ 30 MHz et ~ 200 MHz) et les amplitudes plus faibles. Les énergies d'activation sont inférieures à celles obtenues dans la direction parallèle de mesure. Le mécanisme haute fréquence a une énergie d'activation très faible (0.05 eV)

Phase isotrope (ϵ_{is}^*)

Les spectres en phase isotrope sont légèrement distribués. La décomposition fait apparaître aux fréquences élevées un deuxième domaine de relaxation de faible amplitude (figure 58 c et 61 c). Compte tenu de la faible amplitude de ces domaines, ses caractéristiques obtenues par la décomposition ne sont que des valeurs approchées.

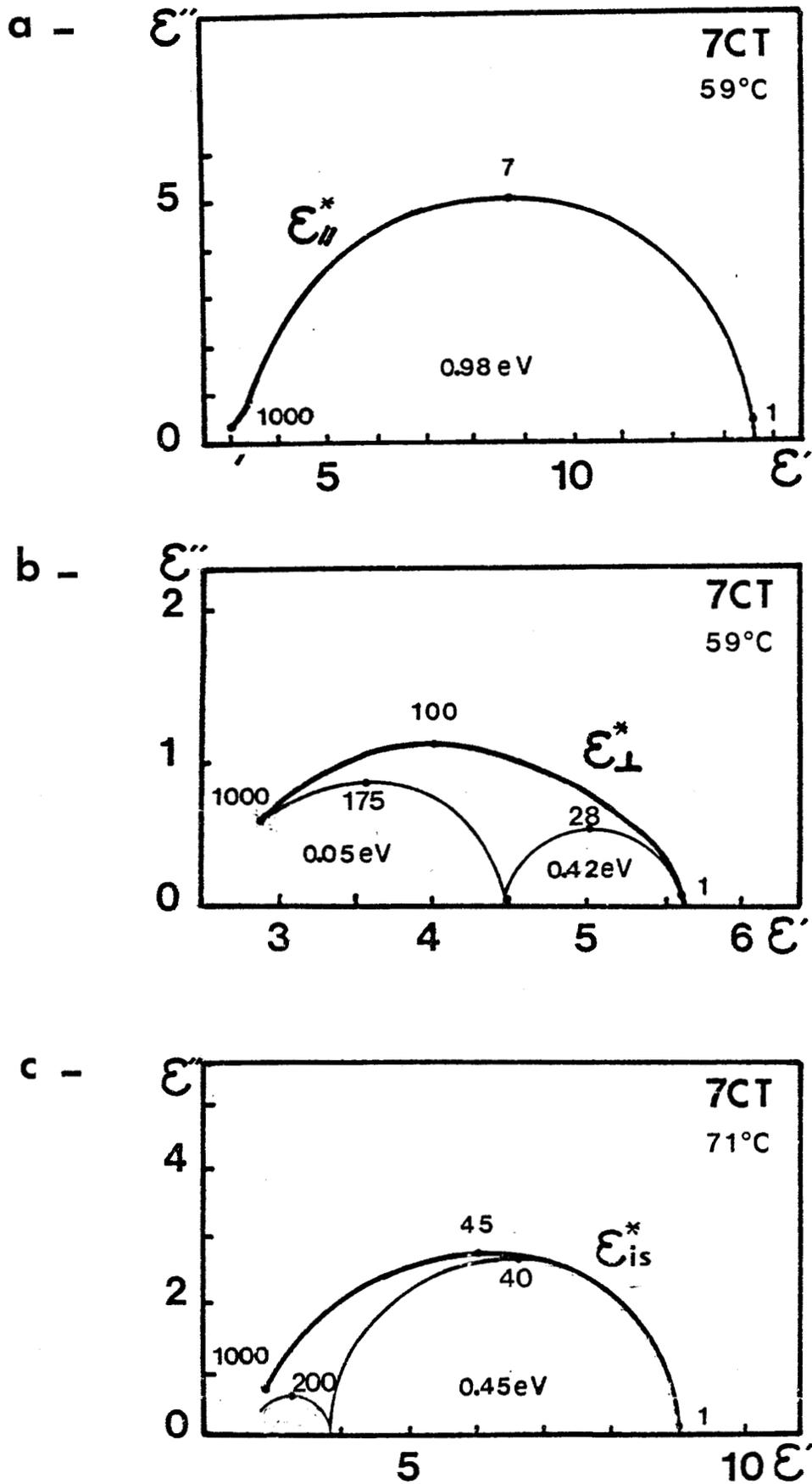


Figure 58 : Permittivités en régime dynamique en phase isotrope (a), pour les deux directions de mesure en phase nématique (b,c) (les fréquences sont données en MHz).



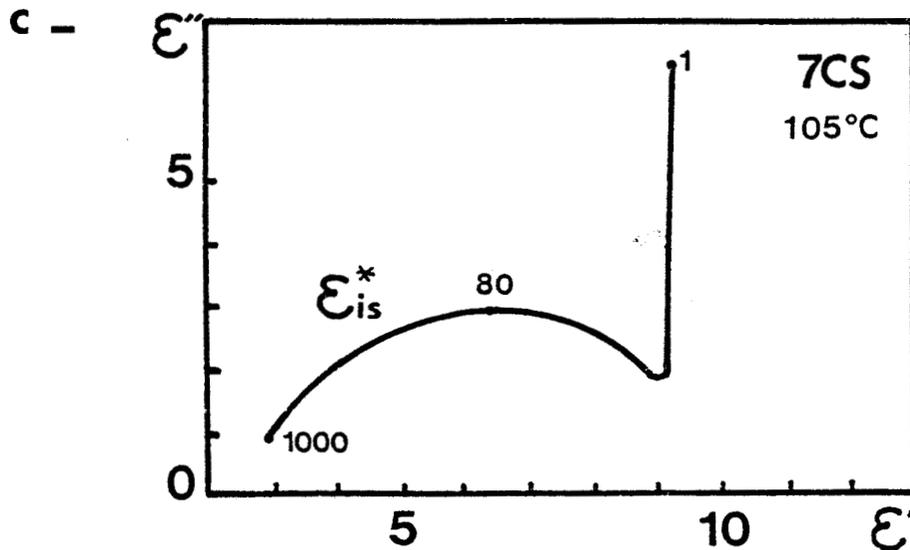
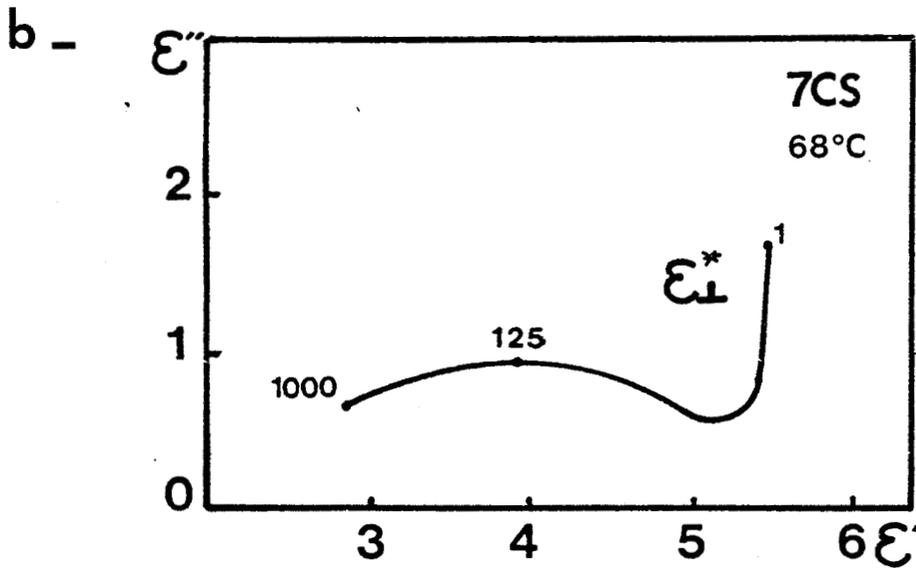
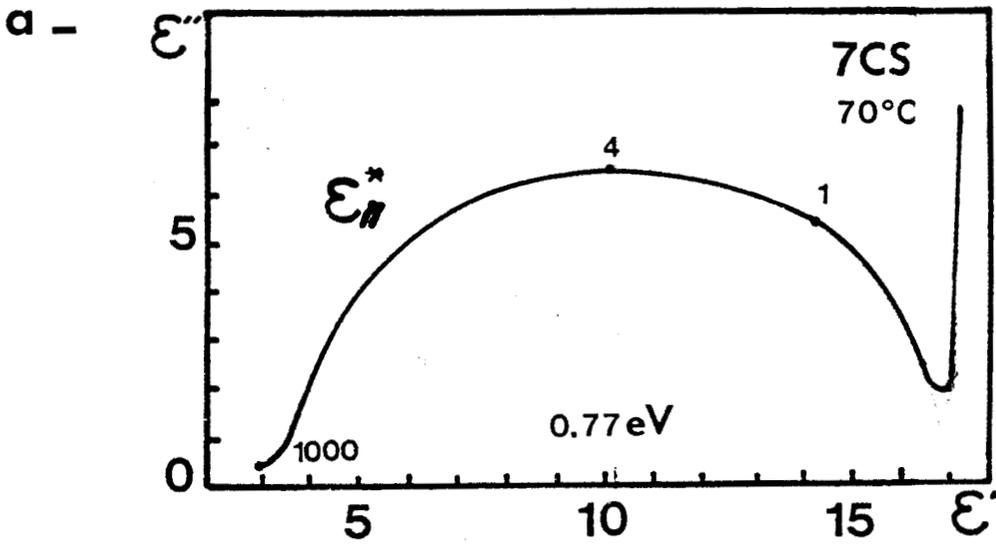


Figure 59 : Permittivités en régime dynamique en phase isotrope (a), pour les deux directions de mesure en phase nématique (b,c) (les fréquences sont données en MHz).



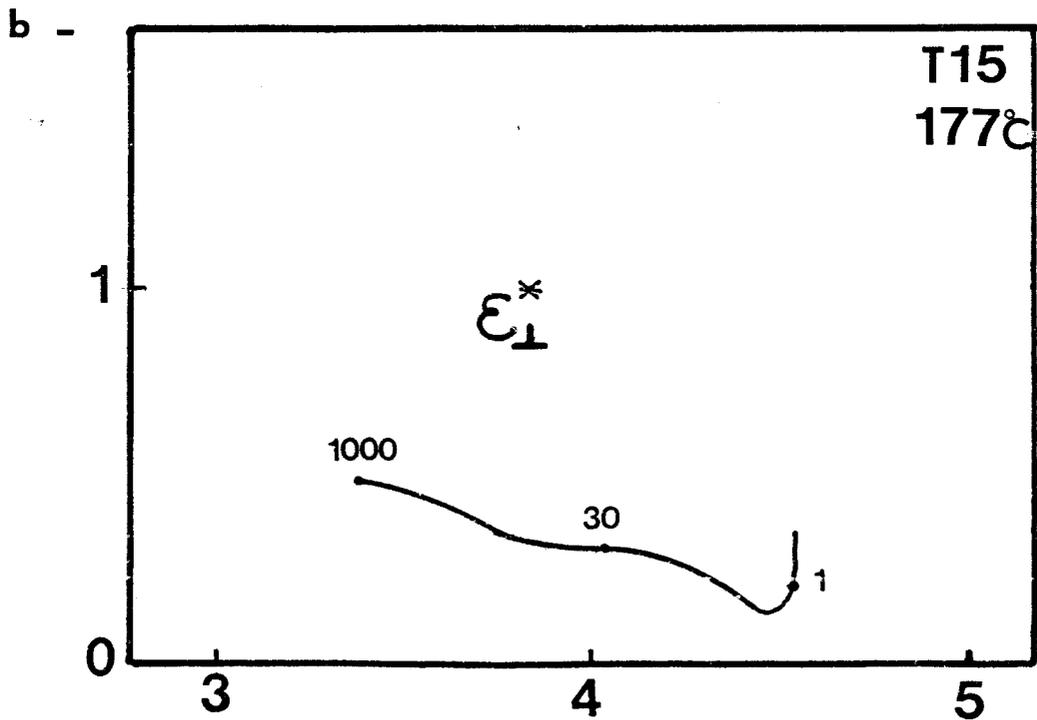
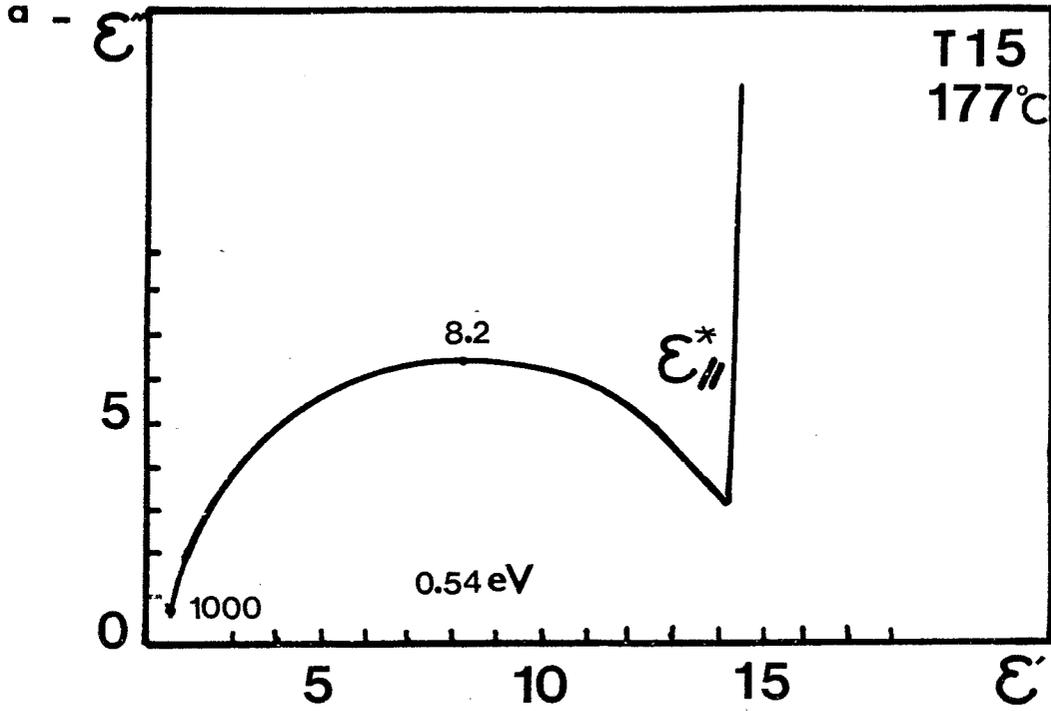


Figure 60 : Permittivités en régime dynamique pour les deux directions de mesure en phase nématique (a,b) (les fréquences sont données en MHz)

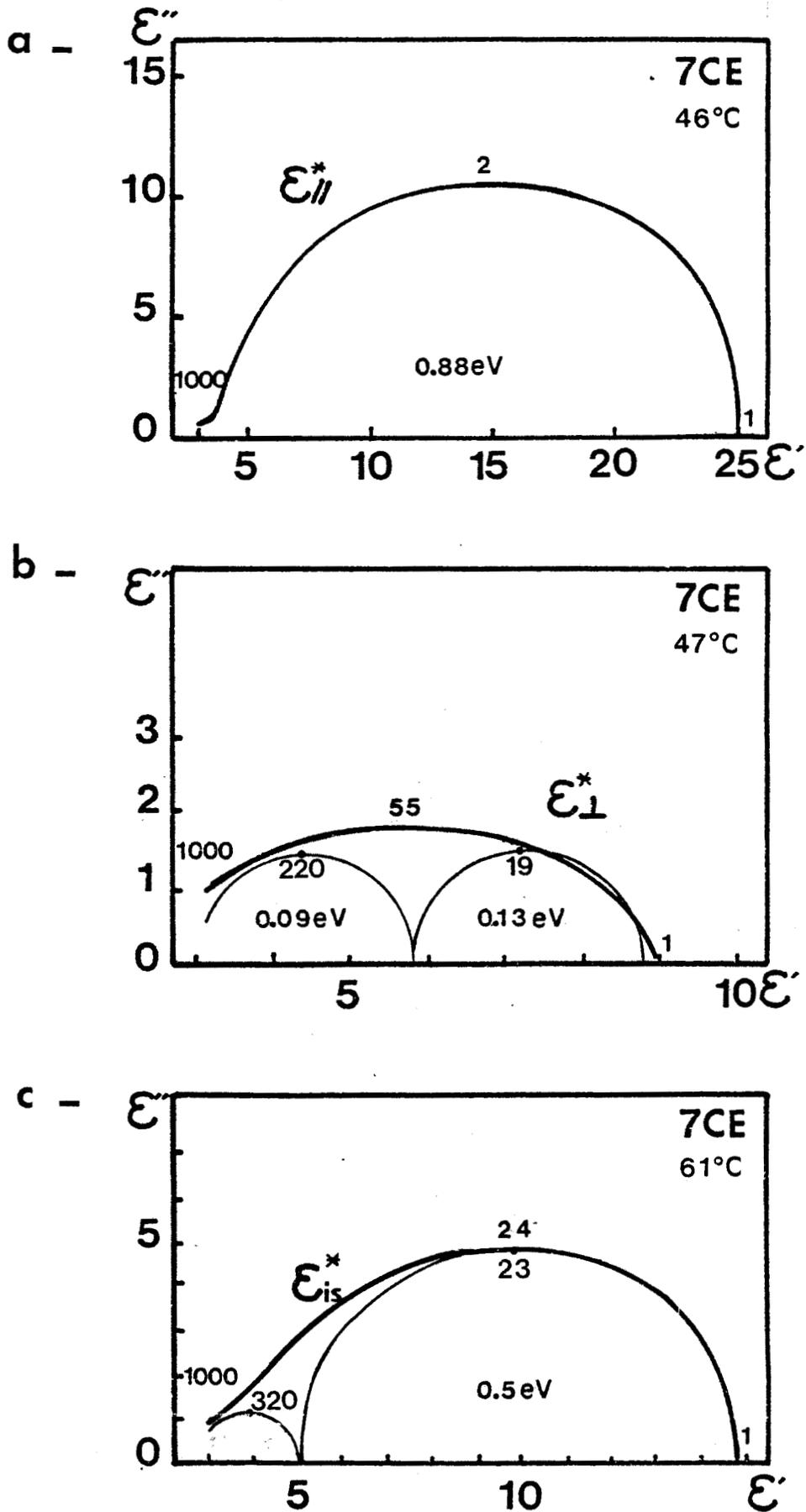


Figure 61 : Permittivités en régime dynamique en phase isotrope (a), pour les deux directions de mesure en phase nématique (b,c) (les fréquences sont données en MHz).



2. ETUDE DIELECTRIQUE DE MESOMORPHES PRESENTANT DES PHASES RENTRANTES

2.1. Anisotropies statiques

Les évolutions des permittivités statiques des différentes substances étudiées sont présentées figures 62 à 66.

90CCN/100BCN , 110NBBA (figure 62 et 63)

Les résultats sont voisins dans le cas du 110NBBA et du mélange de 90CCN/100BCN :

Dans la phase nématique, l'anisotropie diminue lorsque la température augmente. Elle varie peu dans la phase smectique Ad. Dans la phase nématique rentrante et lorsque l'on approche de cette phase, nous remarquons une forte augmentation de l'anisotropie lorsque la température diminue. La permittivité moyenne $\bar{\epsilon}'$ est inférieure à ϵ'_{is} à la transition nématique isotrope. Pour des températures décroissantes, elle diminue dans la phase nématique et dans une partie de la phase smectique Ad puis augmente dans la phase nématique rentrante. De tels résultats ont également été observés avec d'autres composés présentant une phase nématique rentrante. [22]

100NBCBP (figure 64)

Les évolutions sont différentes excepté dans la phase nématique et pour $\bar{\epsilon}'$. L'anisotropie qui est faible (~ 1), diminue dans la phase S_{Ad} pour pratiquement s'annuler dans la phase N_{re} ($\Delta \epsilon$ décroît jusque 0.2). Ceci peut être lié à l'existence des phases S_{Are} et $S_{\bar{C}}$ métastables. Ces phases sont faiblement métastables et donc difficiles à étudier. Toutefois, l'étude d'une substance dont la molécule a une structure voisine et qui ne présente pas de phase rentrante a montré un changement de signe de l'anisotropie. [38]

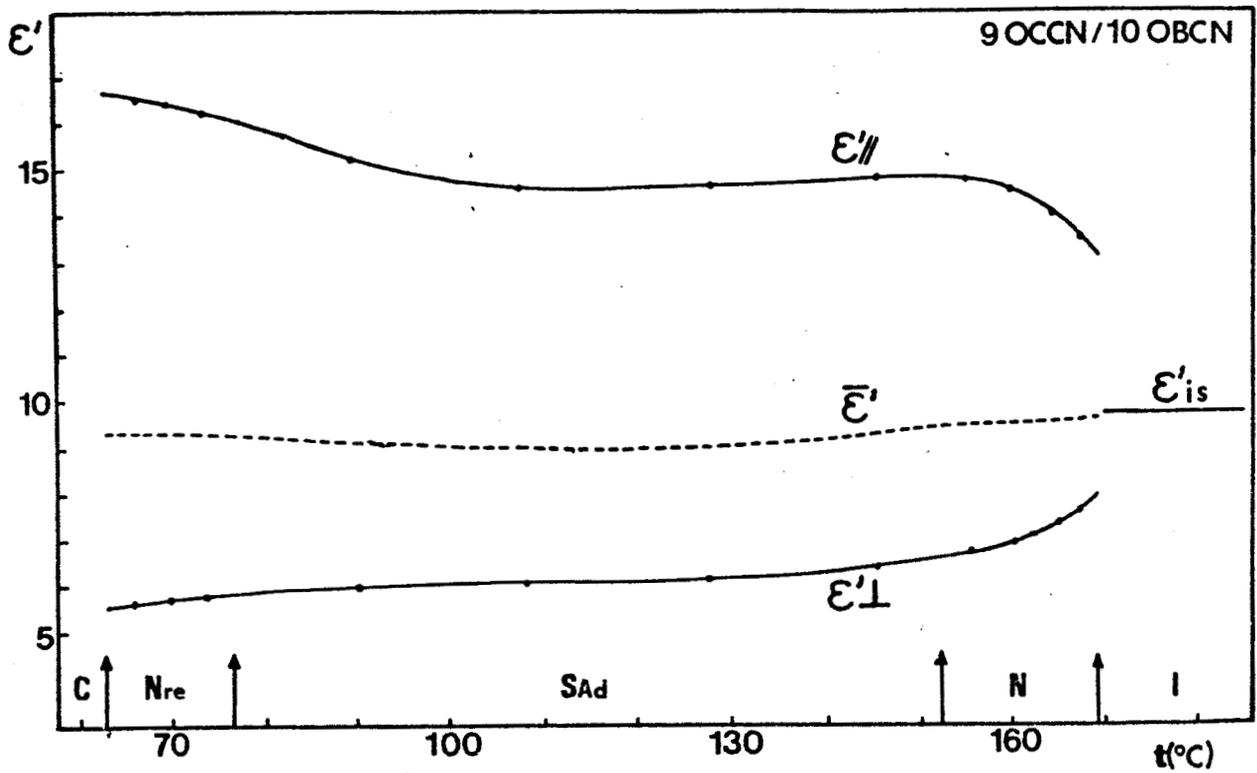


Figure 62 : Permittivités statiques en fonction de la température

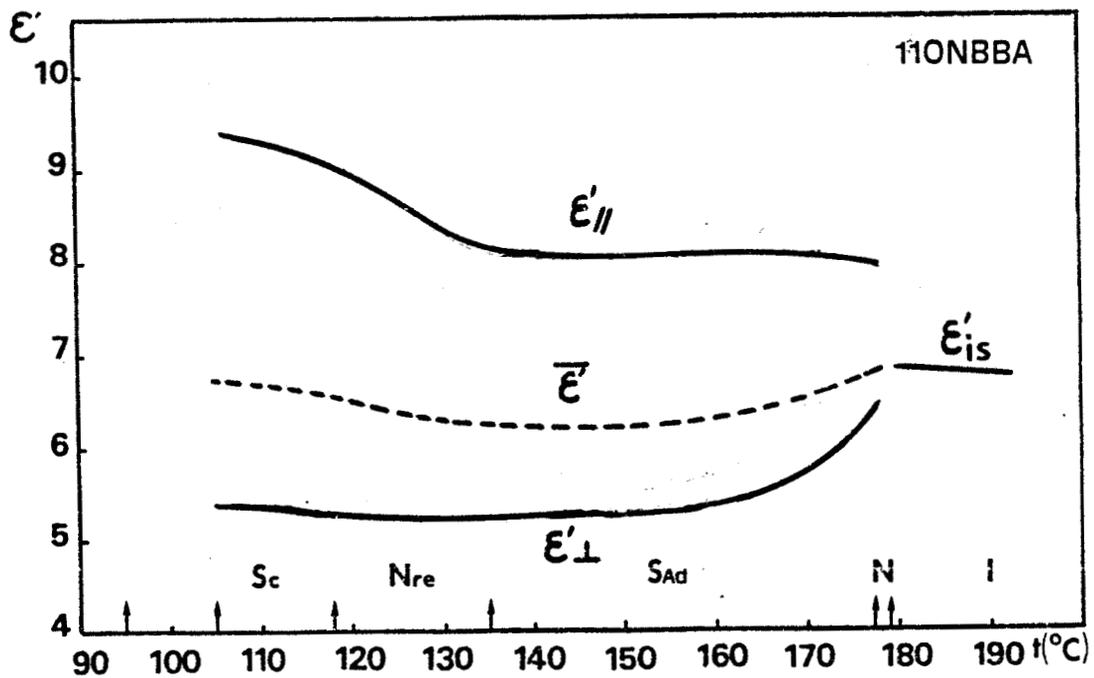


Figure 63 : Permittivités statiques en fonction de la température



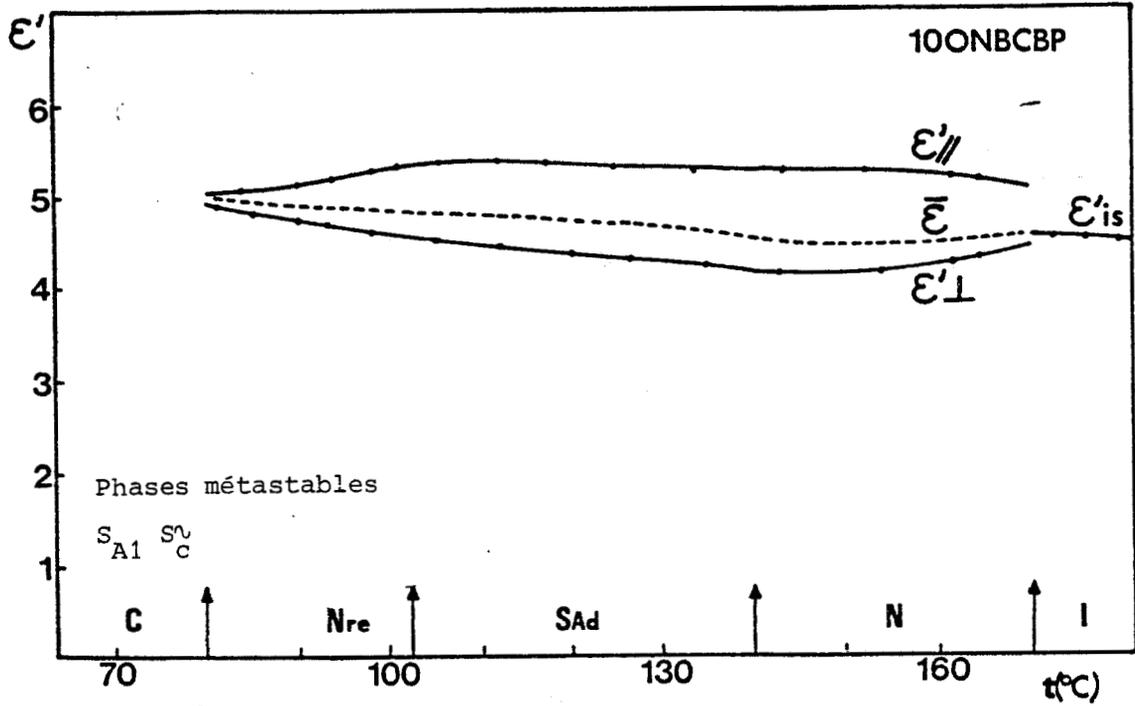


Figure 64 : Permittivités statiques en fonction de la température

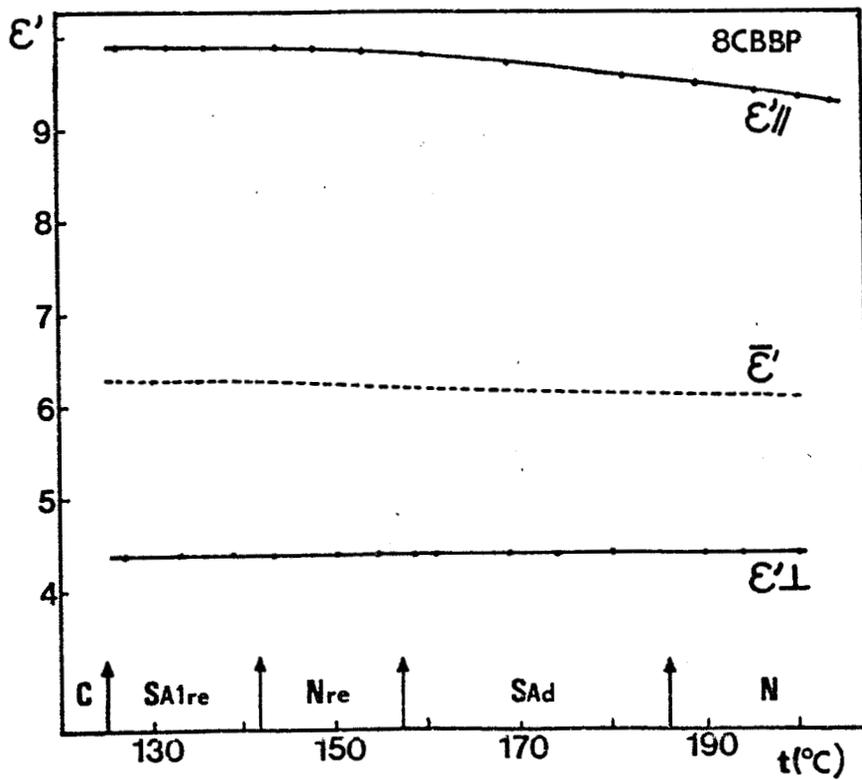


Figure 65 : Permittivités statiques en fonction de la température



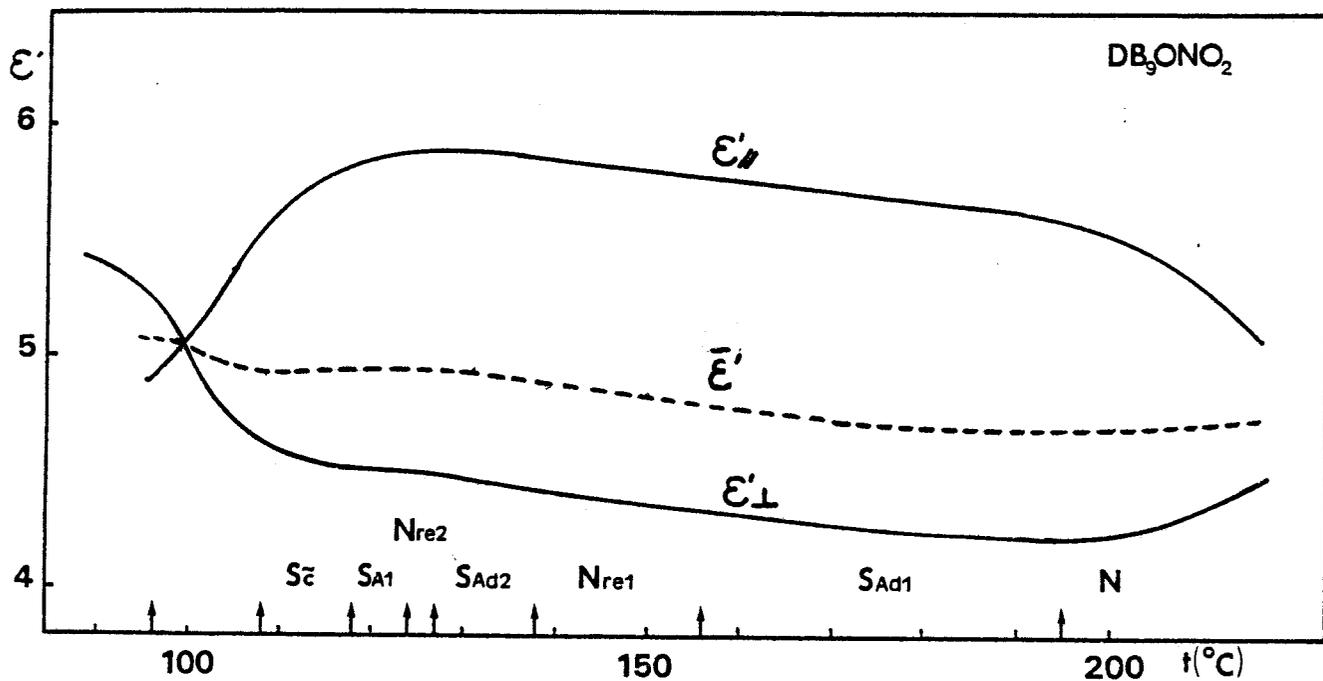


Figure 66 : Permittivités statiques en fonction de la température

8CBBP (figure 65)

Dans le cas du 8 CBBP qui présente le phénomène doublement rentrant, les permittivités statiques varient peu avec la température. Nous observons une légère augmentation de l'anisotropie lorsque la température diminue. Ces résultats diffèrent de ceux obtenus sur un autre composé présentant le phénomène doublement rentrant pour lequel les permittivités statiques $\epsilon_{s//}$ et $\epsilon_{s\perp}$ passent par un maximum dans la phase S_{Ad} [23] .

DB_9ONO_2 (figure 66)

Les permittivités statiques du DB_9ONO_2 qui présentent le phénomène triplement rentrant dépendent peu de la température. Dans la phase $(S_{\bar{c}}^N)_2$, nous remarquons une diminution de $\epsilon_{s//}$ et une augmentation de $\epsilon_{s\perp}$ qui conduisent à un changement de signe de l'anisotrope statique.

2.2. Anisotropies dynamiques

Les résultats obtenus en régime dynamique pour les différentes substances sont rassemblés figures 67 à 71 . Pour chaque échantillon, les spectres dans les différentes mésophases ayant des allures semblables, nous ne présentons que les diagrammes de Cole et Cole correspondants à une des mésophases pour les deux directions de mesure.

Direction parallèle de mesure ($\epsilon_{//}^*$) :

Dans la direction parallèle de mesure, pour toutes les mésophases, les diagrammes montrent l'existence d'un mécanisme de fréquence critique relativement faible et d'amplitude élevée. En haute fréquence, existe un deuxième mécanisme de faible amplitude nettement séparé du premier. Il apparaît très bien pour les spectres obtenus aux températures les plus basses (fig 69c). Si nous comparons les énergies d'activation du premier mécanisme dans les différentes mésophases, elles vérifient généralement les inégalités suivantes :

$$W_{Nre} > W_N \gg W_{SAi}$$

La première inégalité déjà observée avec d'autres composés [22] montre que dans les phases nématiques haute et basse températures, les substances ont un comportement diélectrique sensiblement différent. La seconde est observée avec de nombreux autres produits présentant ou non des phases rentrantes [22,39 à 43]. Pour le 8 CBBP qui représente le phénomène doublement rentrant, ces inégalités sont vérifiées et nous remarquons que (fig. 70c) :

$$W_{SAi} \sim W_{Nre}$$

Notons que dans le cas de substances ne présentant pas de phases rentrantes, il a été observé que $W_{SAi} \sim W_N$ [44,45]. Nous n'avons pas obtenu deux mécanismes de relaxation dans la phase N_{re} [23] comme cela a été observé par ailleurs [23] .

Une exception à ces résultats est obtenue pour le DB₉ONO₂ qui présente une triple rentrance. Les énergies d'activation vérifient dans ce cas les inégalités (fig. 71c) :

$$W_{SA1re} \gg W_N > W_{SAd2} > W_{Nre1} > W_{SAd1}$$

Remarquons que nous n'avons pas obtenu l'énergie d'activation de la phase N_{re2} dont la gamme de température est trop étroite (3°C) et que la valeur de W_{SA1} (1.77eV) est imprécise pour la même raison (6°C). Ces résultats montrent que les différentes phases nématiques semblent toujours différentes mais :

$$W_{Nre1} < W_N$$

de même pour les deux phases S_{Ad} :

$$W_{SAd2} > W_{SAd1}$$

De plus, nous observons l'inégalité

$$W_{SAd2} > W_{Nre1} \quad \text{alors qu'en général,}$$

pour les séquences classiques, W_{SAd} est inférieur à W_N [39 à 43].

Nous ne pouvons rien dire pour W_{SA1} car la valeur est imprécise.

Direction perpendiculaire de mesure (ϵ_{\perp}^*) et phase isotrope :

Les diagrammes de Cole et Cole obtenus dans la direction perpendiculaire de mesure et dans la phase isotrope sont distribués, ceci montre l'existence de plusieurs mécanismes. Nous avons décomposé les spectres du 10 ONBCBP (figure 69e f). Dans le cas du mélange, l'interprétation aurait été plus difficile puisqu'il s'agit d'un mélange et dans les autres cas (110NBBA, 8 CBBP, 100NBPP) les spectres sont incomplets. Bien que les résultats obtenus pour les 2 domaines soient certainement approchés, nous observons que les amplitudes des domaines varient en sens inverse dans la phase nématique et dans la phase nématique rentrante. L'amplitude du domaine basse fréquence devient supérieure à celle du domaine haute fréquence à la transition S_{Ad} - N_{re}.

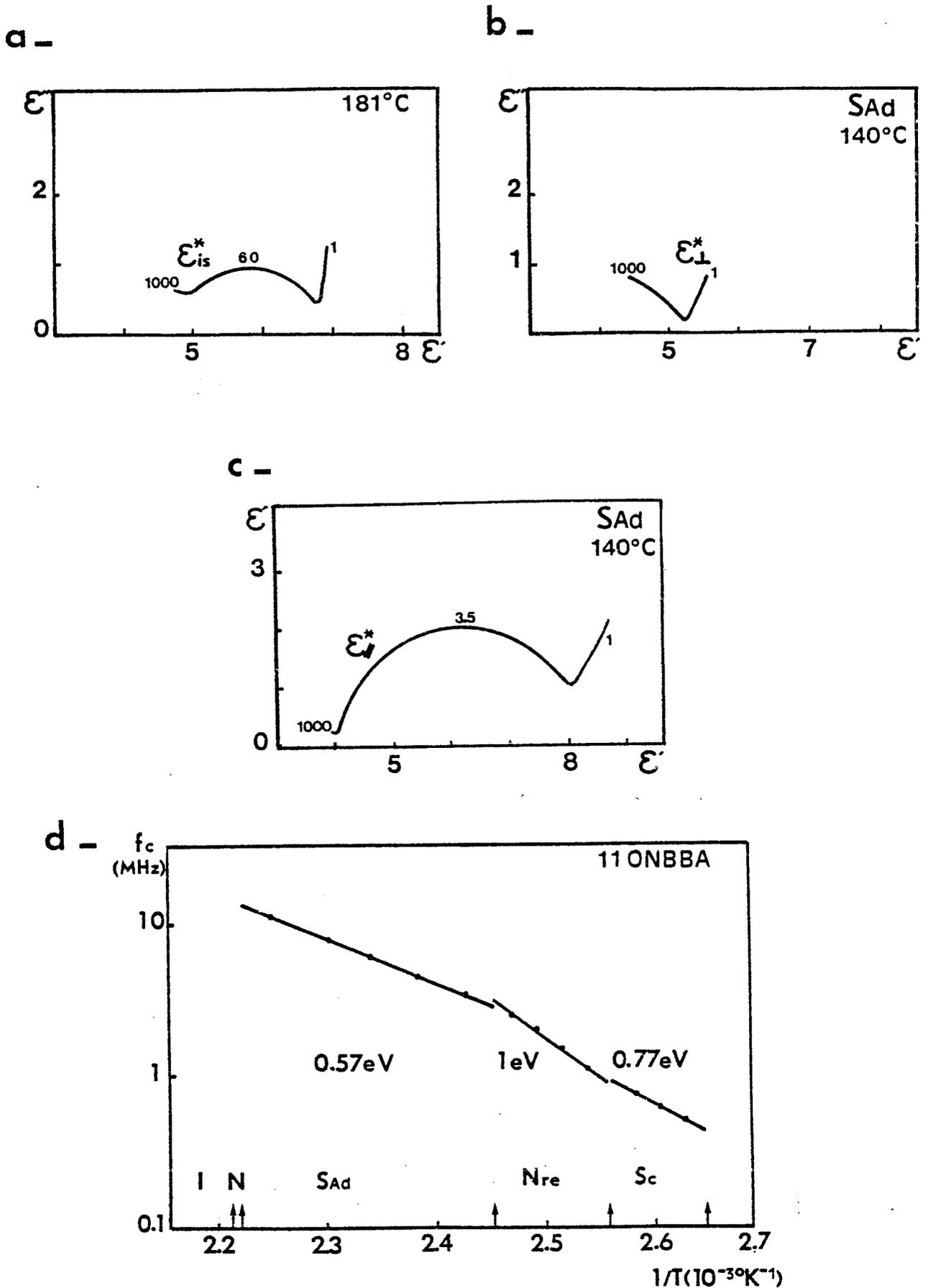


Figure 67. : Permittivités dynamiques en phase isotrope (a) et pour les deux directions de mesure dans une des mésophases (b,c) (f en MHz), énergies d'activation du mouvement de basculement dans les différentes mésophases (d)

BUS
LILLE

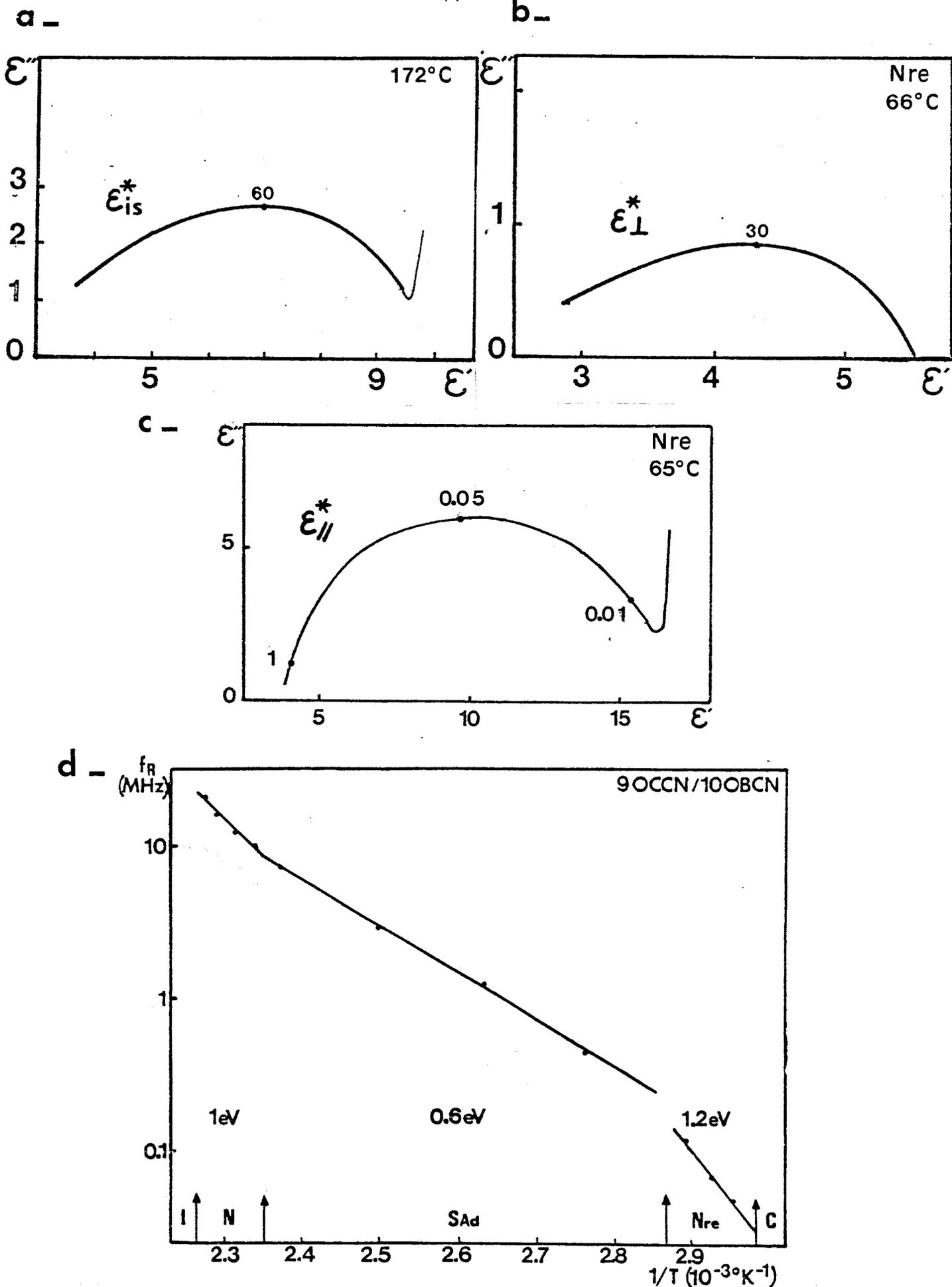
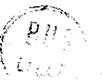


Figure 68 : Permittivités dynamiques en phase isotrope (a) et pour les deux directions de mesure dans une des mésophases (b,c) (f en MHz), énergies d'activation du mouvement de basculement dans les différentes mésophases (d).



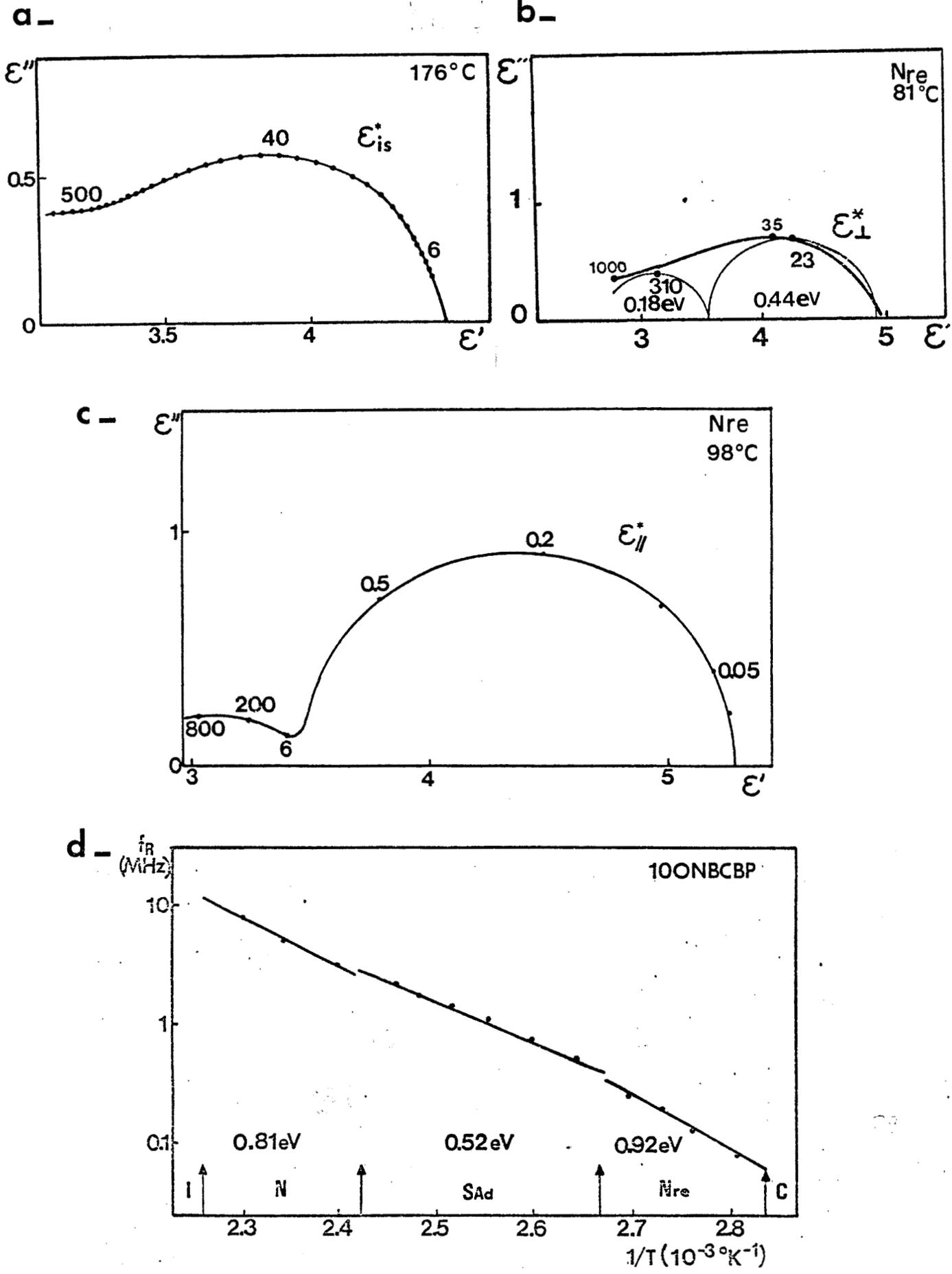
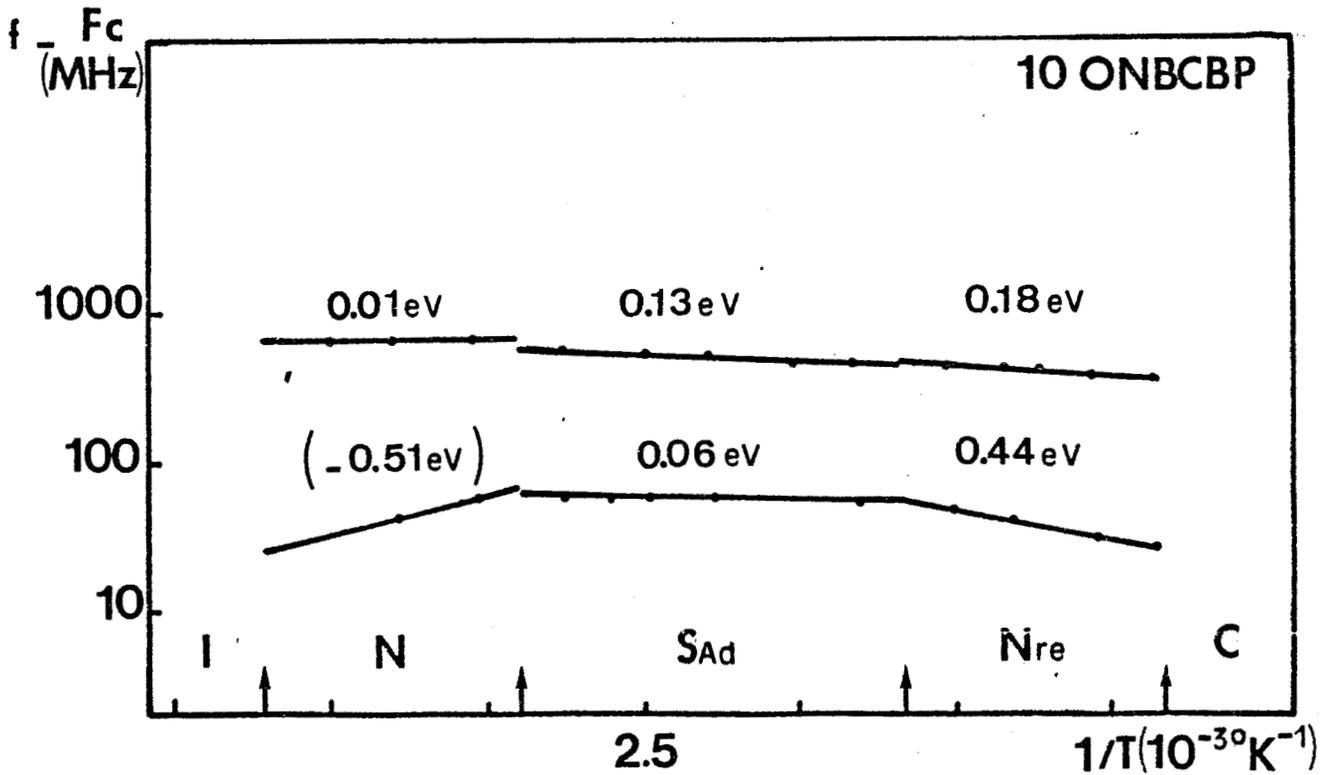
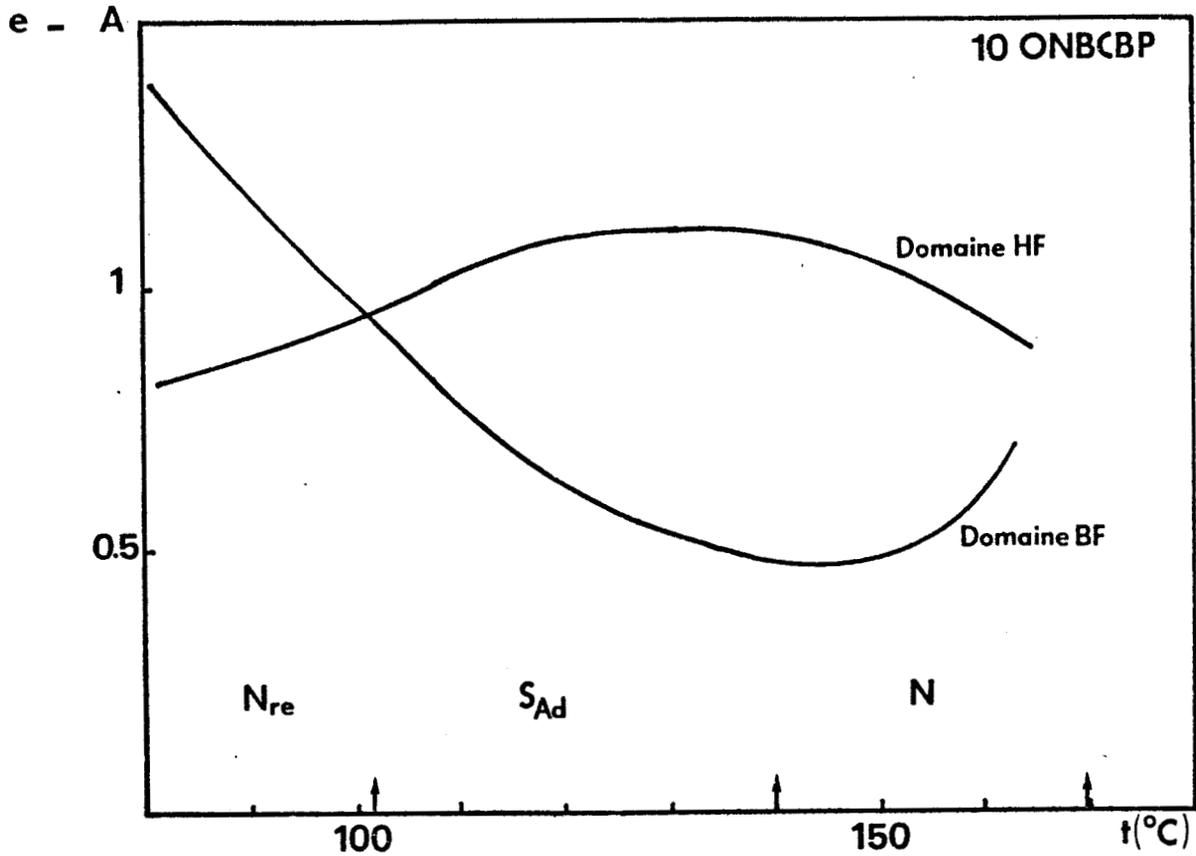


Figure 69 : Permittivités dynamiques en phase isotrope (a) et pour les deux directions de mesure dans une des mésophases (b,c) (f en MHz), énergies d'activation du mouvement de basculement dans les différentes mésophases (d).





Résultats de la décomposition des spectres dans la direction perpendiculaire de mesure : amplitudes (e), fréquences critiques et énergies d'activation (f).



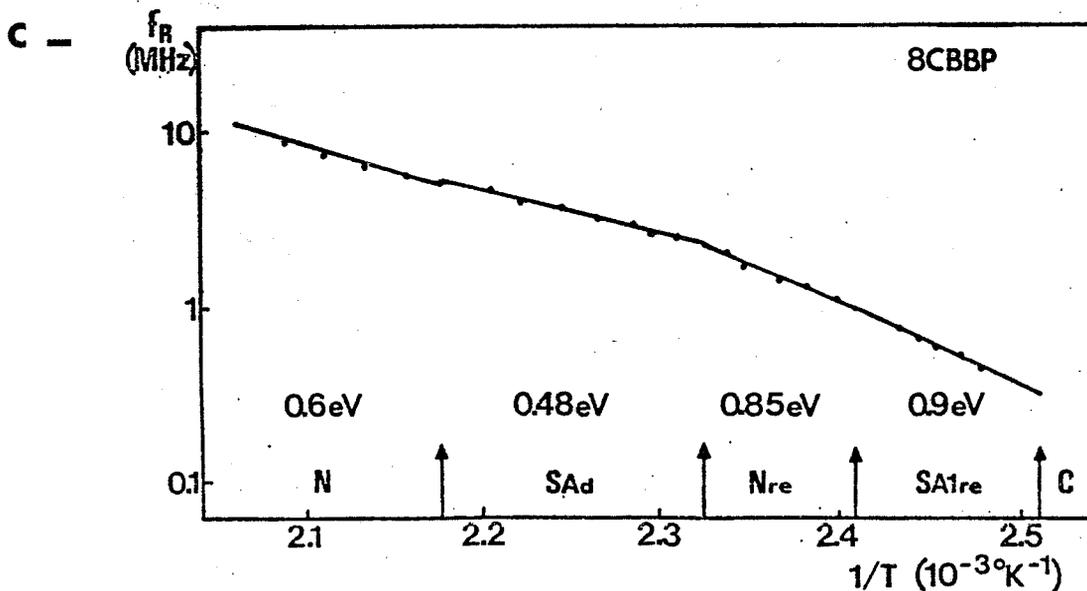
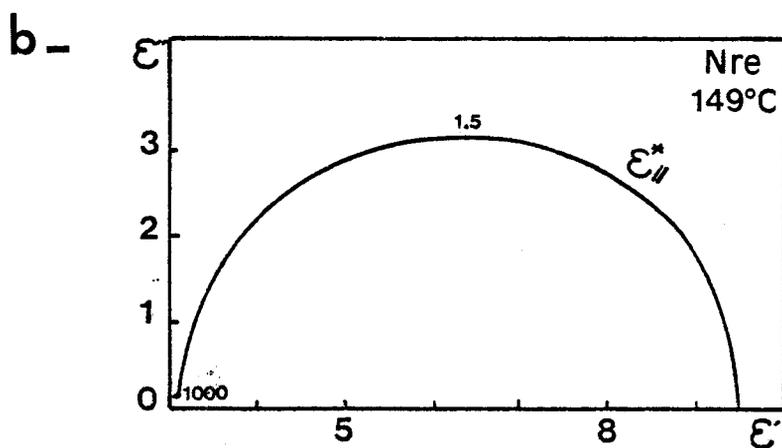
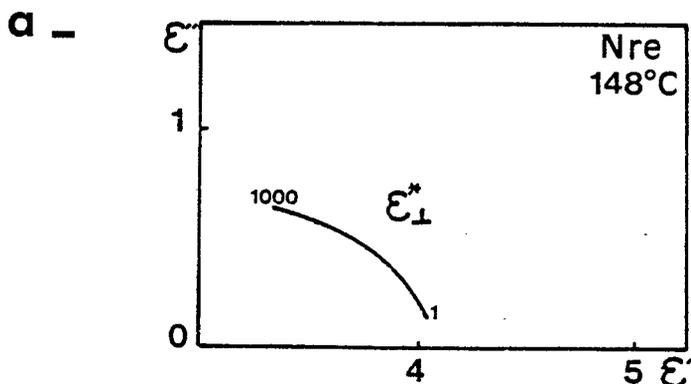


Figure 70 : Permittivités dynamiques pour les deux directions de mesure dans une des mésophases (a,b) (fréquences en MHz) et énergies d'activation du mouvement de basculement dans les différentes mésophases (c).

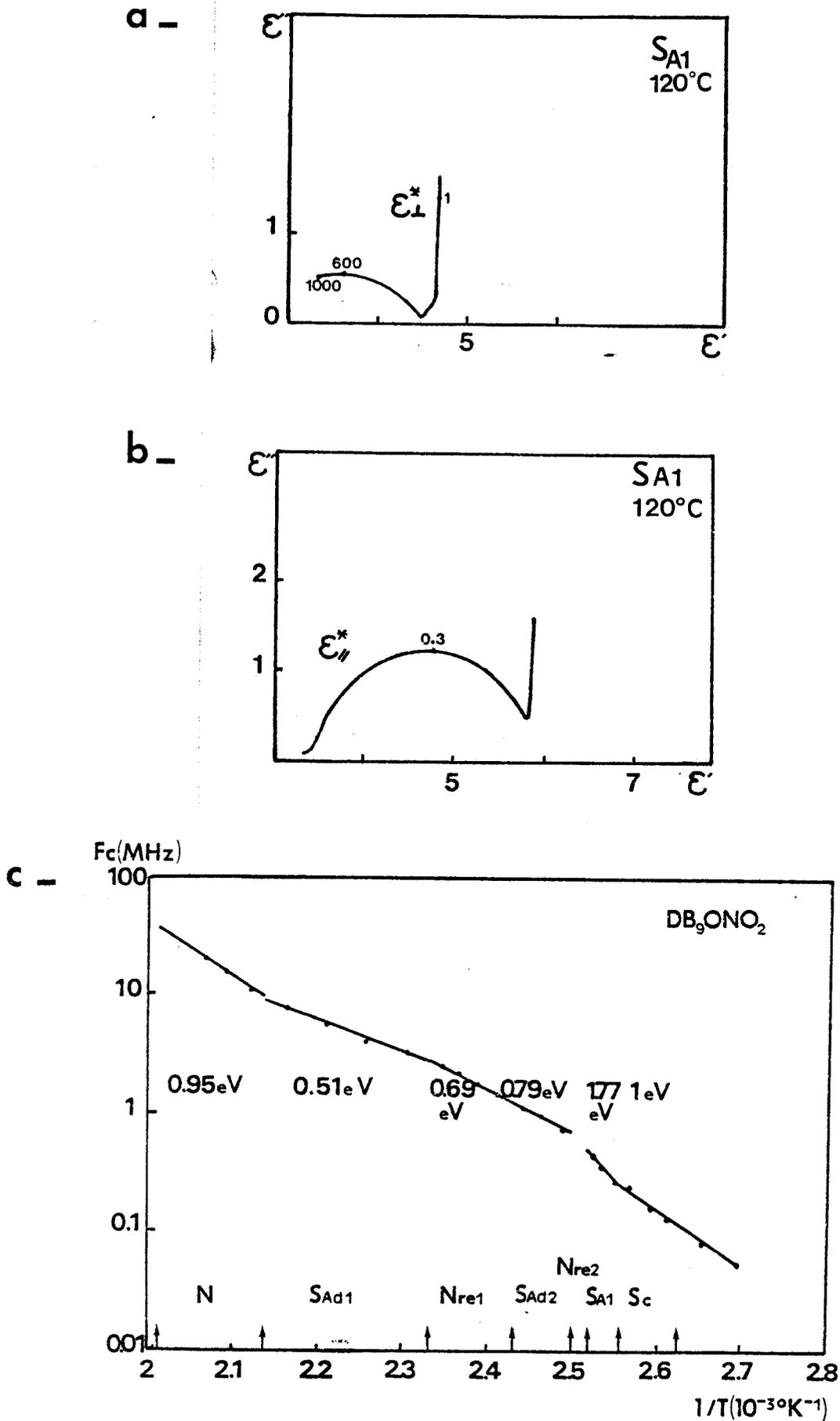


Figure 71 : Permittivités dynamiques pour les deux directions de mesure dans une des mésophases (a,b) (fréquences en MHz) et énergies d'activation du mouvement de basculement dans les différentes mésophases (c).



Nous rappelons l'ensemble des résultats obtenus en régime statique et dynamique dans le tableau 12.

		N	S _{Ad}	N _{re}	S _{A1}	S _c	S _{Ad}	N _{re}	S _{A1}	S _c	S _{c2}
mélange 9 OCCN/ 10 OBCN	$\Delta \epsilon$	↗	→	↗	↘	↘	↘	↘	↘	↘	↘
	W	1	0.6	1.2							
11ONBBA	$\Delta \epsilon$	↗	↗	↗	↘	↗	↘	↘	↘	↘	↘
	W	-	0.57	1		0.77					
10ONBCBP	$\Delta \epsilon$	↗	↘	↘	-	↘	↘	↘	↘	↘	↘
	W	0.81	0.52	0.92	-					-	
8 CBBP	$\Delta \epsilon$	→	→	→	→	↘	↘	↘	↘	↘	↘
	W	0.6	0.48	0.85	0.9						
DB ₉ ONO ₂	$\Delta \epsilon$	↗	↗	↗	↘	↘	↗	↗	↗	↘	↘
	W	0.95	0.51	0.69			0.79	-	(1.77)	1	-

Tableau 12 : Résultats de l'étude de mésomorphes présentant des phases rentrantes (la variation de $\Delta \epsilon$ correspond à des températures décroissantes et W est exprimée en eV).

3. ETUDE DIELECTRIQUE DE DEUX MESOMORPHES A MOLECULES DISCOIDES

Les études diélectriques de ces substances sont très peu nombreuses et à notre connaissance aucune étude en régime dynamique n'a été effectuée à ce jour. Nous avons caractérisé deux composés : un de la série du truxène (HETX) et un de la série du triphénylène (HAT) pour lesquels les chaînes latérales sont des chaînes alkyls.

3.1. Anisotropies statiques

Dans le cas du HAT (fig 72), l'anisotropie observée est nulle. Ceci est lié au fait que les molécules de phases colonnaires désordonnées Drd et Dhd ne peuvent être orientées par un champ magnétique [46]. Les permittivités obtenues sont faibles (~ 3) aussi bien en phase isotrope que dans les phases colonnaires car les molécules sont très faiblement polaires.

Par contre, l'orientation par champ magnétique est aisée dans la phase nématique disque [46]. Pour le HETX, nous observons une faible anisotropie négative (fig. 73) ($\sim -0,2$). Une anisotropie plus élevée a été observée pour un composé dont les chaînes latérales sont plus polaires [30].

3.2. Anisotropies dynamiques

Les spectres (fig. 74 et 75) sont semblables pour les deux échantillons. Nous observons qu'ils sont fortement distribués, les fréquences de relaxation sont élevées et les amplitudes faibles.

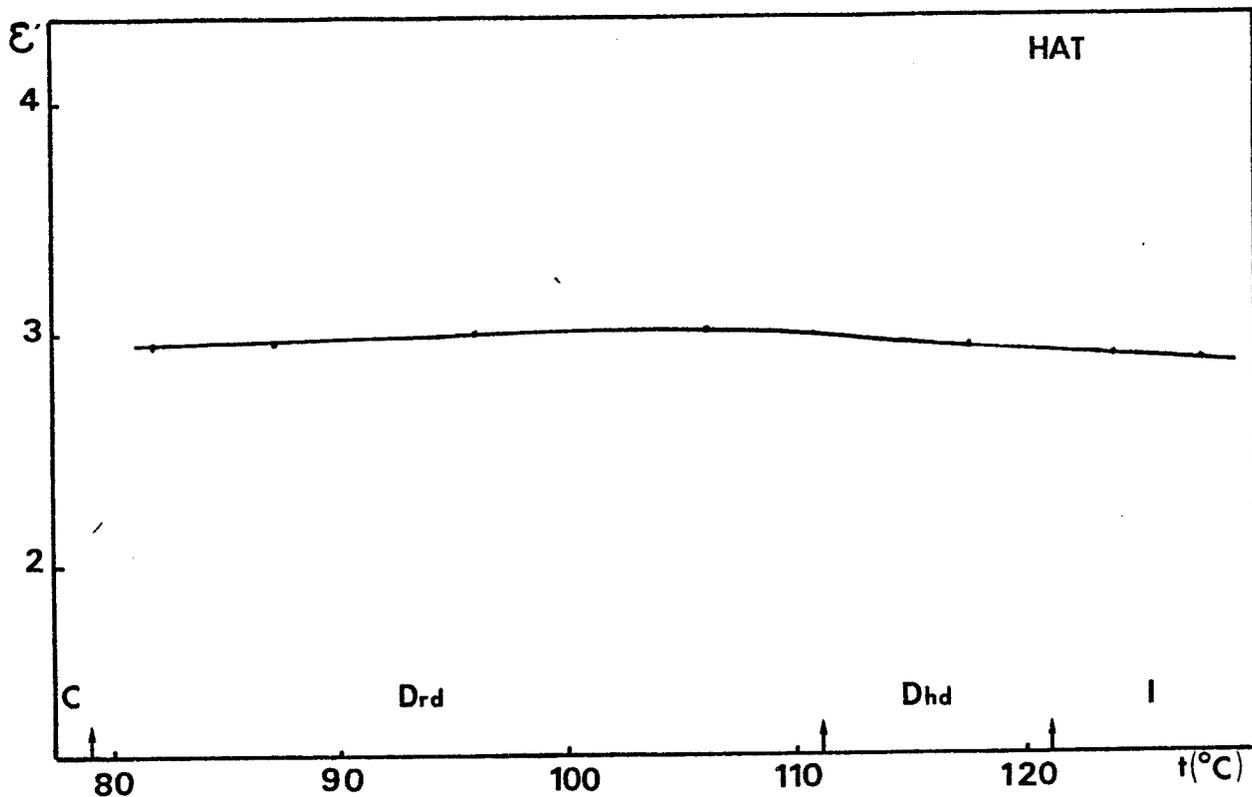


Figure 72 : Permittivités statiques en fonction de la température

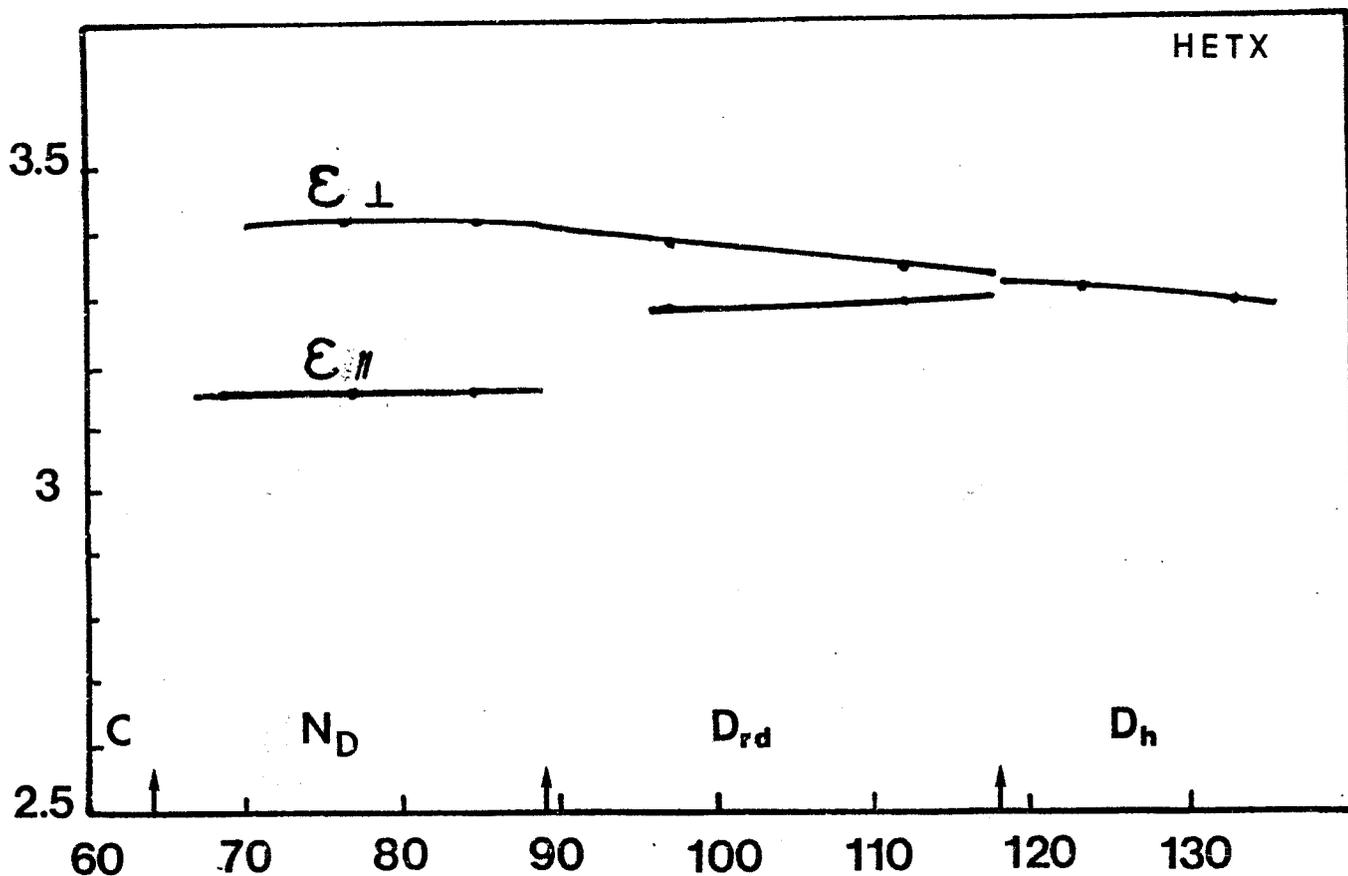


Figure 73 : Permittivités statiques en fonction de la température

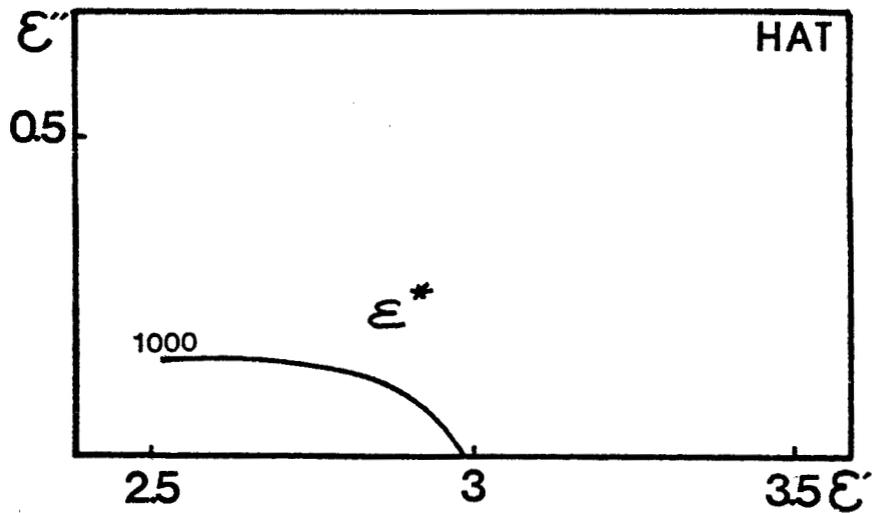


Figure 74 : Permittivités en régime dynamique pour les deux directions de mesure

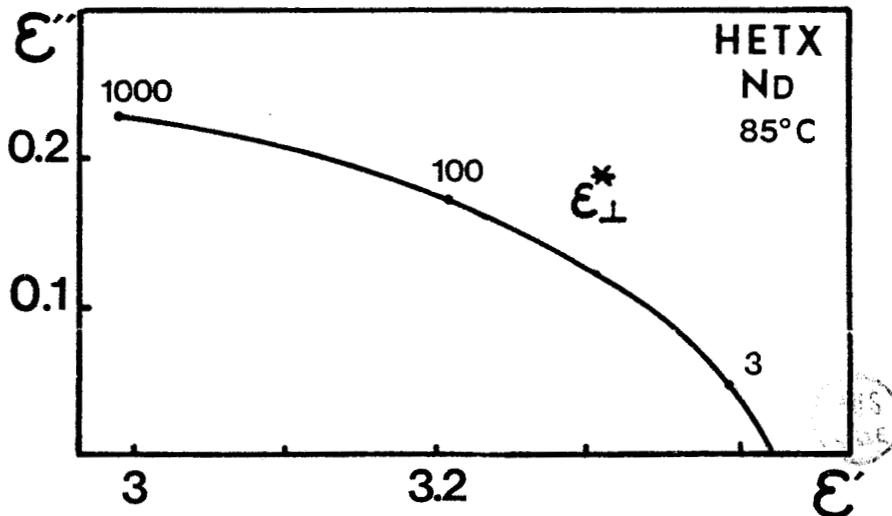
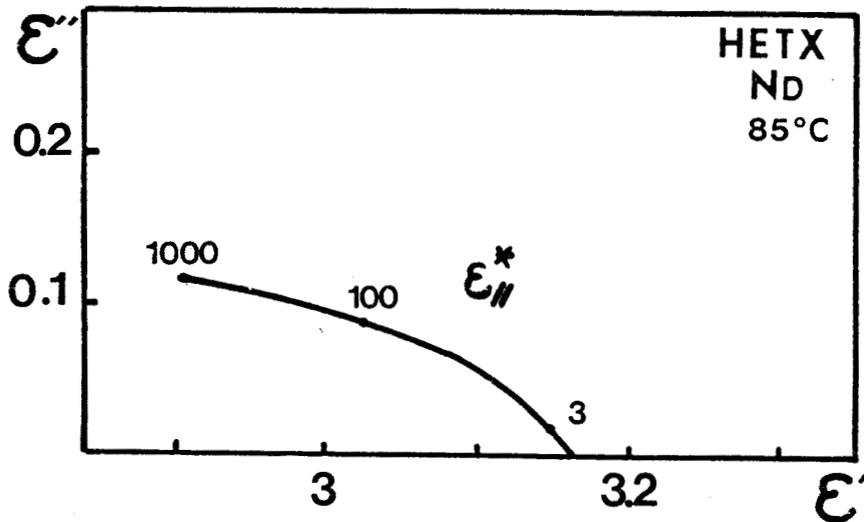


Figure 75 : Permittivités en régime dynamique en phase N_D pour les deux directions de mesure

4. ETUDE DIELECTRIQUE D'UN POLYMERE MESOMORPHE

Là aussi, peu d'études ont été effectuées sur les polymères mésomorphes [31 à 34] , et aucune à large bande de fréquences. Le polymère étudié est un polymère à chaînes latérales.

4.1. Anisotropie statique (figure 76)

L'anisotropie est fortement positive (~ 8) et comparable à celle du monomère de structure moléculaire voisine [54] . Nous observons que l'anisotropie diminue lorsque la température augmente.

4.2. Anisotropie dynamique (figure 77)

Nous présentons les différents diagrammes de Cole et Cole obtenus en phase nématique dans les deux directions de mesure et dans la phase isotrope.

Dans la direction parallèle de mesure, nous obtenons un domaine pratiquement de type Debye. La fréquence critique est beaucoup plus basse que dans le cas du monomère (~ 50 kHz) et l'énergie d'activation du mécanisme beaucoup plus élevée (1,47 eV) [33] . Lorsque $\vec{E} \perp \vec{n}$, le domaine est très fortement distribué. Ceci montre l'existence de nombreux mécanismes. Les fréquences sont plus faibles que dans le cas du monomère.

En phase isotrope, le domaine est légèrement distribué. Le basculement des molécules semble beaucoup plus difficile que le cas du monomère.

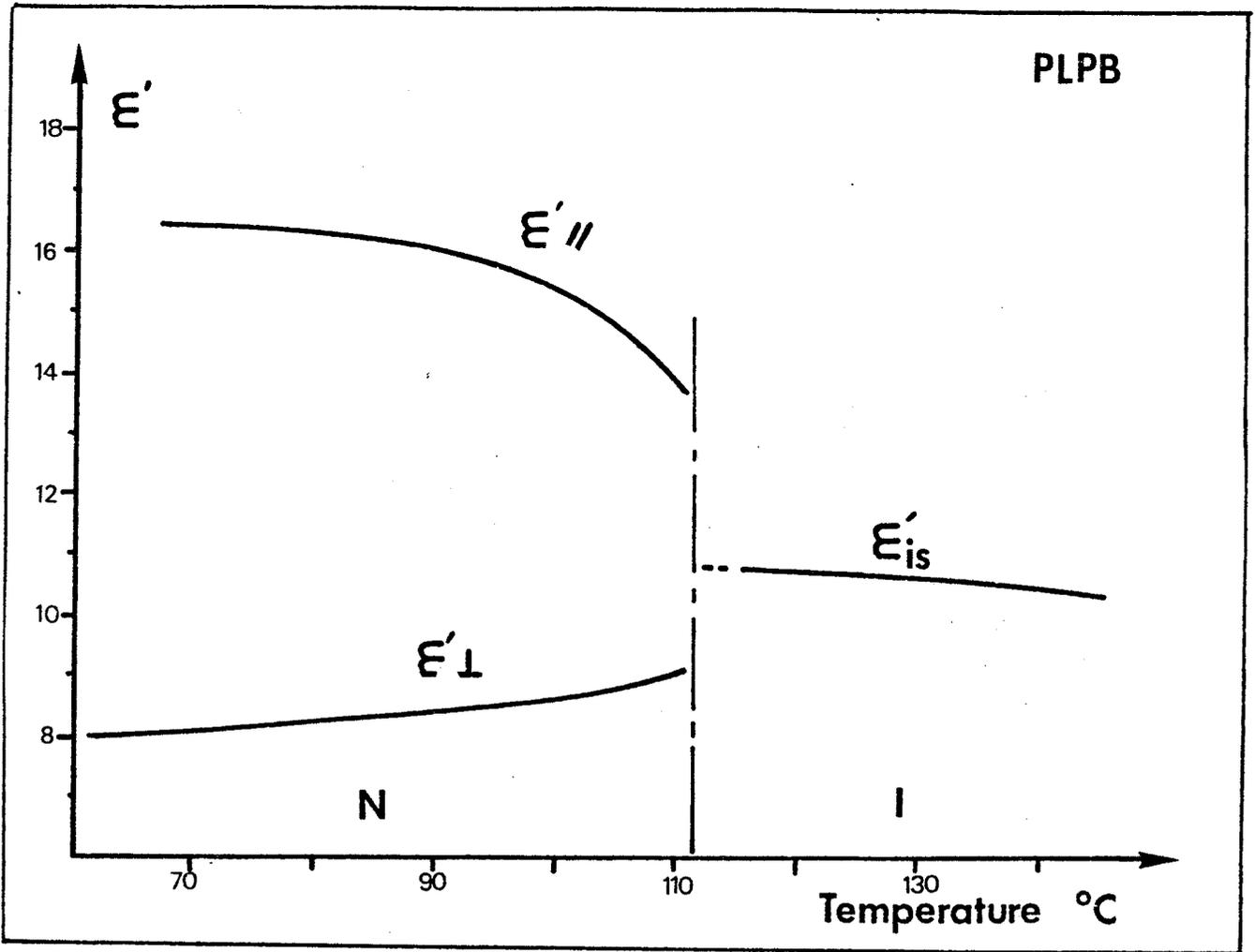


Figure 76 : Permittivités statiques en fonction de la température

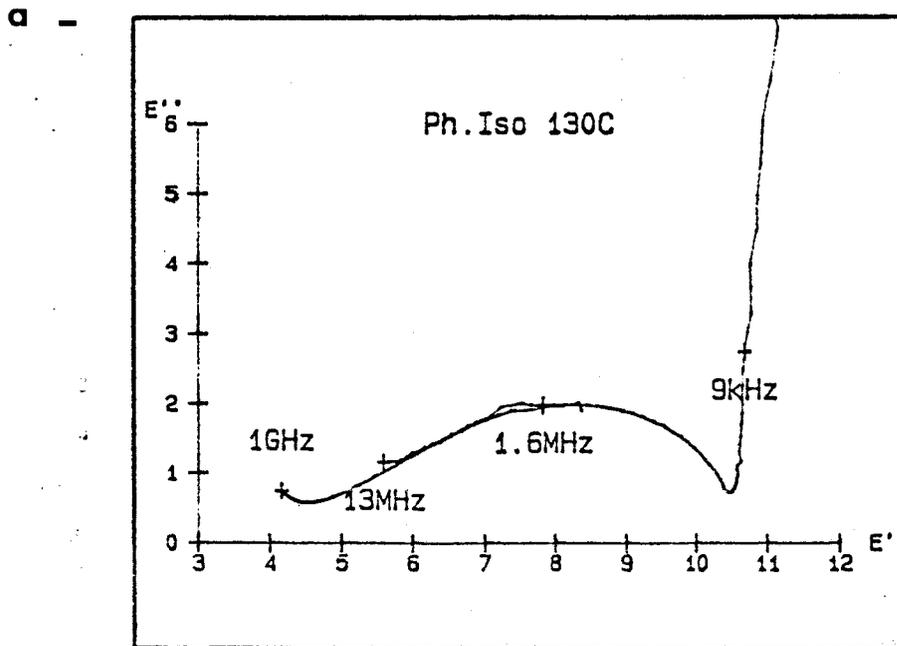
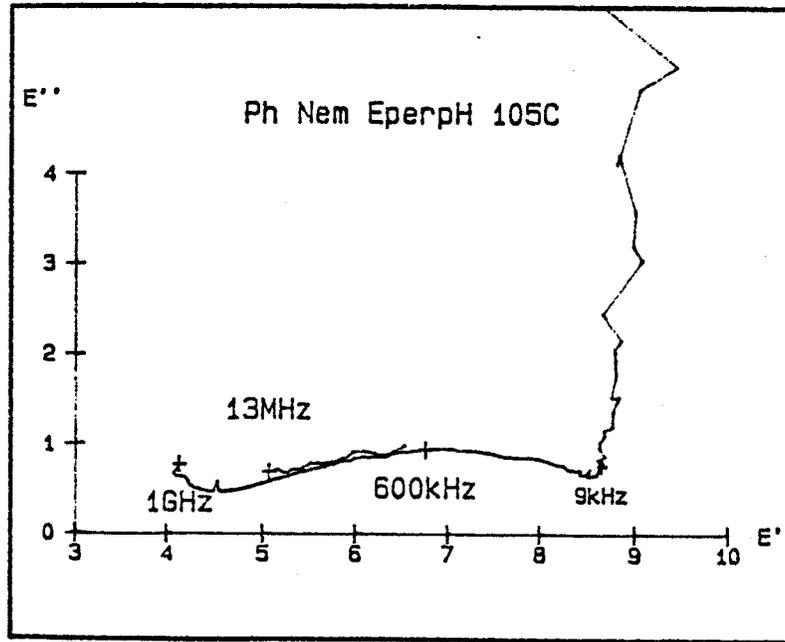


Figure 77



b -



c -

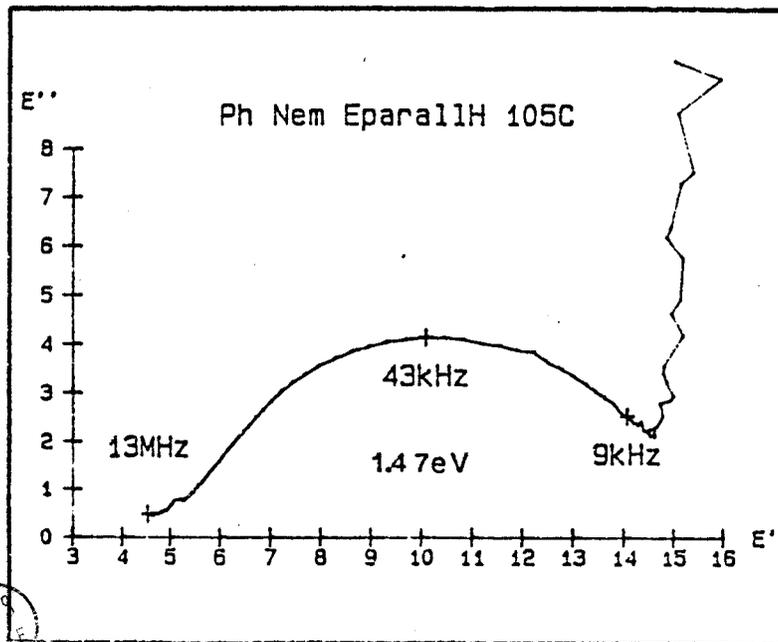


Figure 77 : Permittivités en régime dynamique en phase N_D pour les deux directions de mesure

CHAPITRE III

DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

1. MODELE THEORIQUE DE NORDIO - RIGATTI - SEGRE

Un premier modèle théorique de la relaxation diélectrique dans les nématiques ne tenant compte que de la composante longitudinale [47] du moment dipolaire des molécules fut proposé par Martin, Maier et Saupe. Nordio, Rigatti et Segré l'ont généralisé en utilisant le formalisme des matrices de Wigner [48]. Nous ne présentons ici que les grandes lignes du modèle de Nordio, Rigatti, Segré qui a été utilisé au laboratoire lors de l'étude des phases nématiques [35,3] et des phases smectiques [13].

Ce modèle est un modèle du champ moyen. Le potentiel nématique est développé en polynômes de Legendre. En se limitant à deux termes, son expression est la suivante :

$$U_N(\theta) = -U_2 \langle P_2(\theta) \rangle P_2(\theta) - U_4 \langle P_4(\theta) \rangle P_4(\theta)$$

où θ est l'angle que fait l'axe de la molécule avec l'axe optique \vec{n} et $P_2(\theta), P_4(\theta)$ sont les polynômes de Legendre d'ordre 2 et 4 :

$$P_2(\theta) = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$P_4(\theta) = \frac{1}{8} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3)$$

Les moyennes $\langle P_2(\theta) \rangle$ et $\langle P_4(\theta) \rangle$ sont effectuées sur toutes les valeurs possibles de θ . Lorsque $U_4 = 0$, l'évolution de en fonction de T/T_{NI} (T_{NI} température de transition nématique-isotrope) est la courbe universelle de Maier et Saupe, identique pour tous les nématiques [49].

La résolution de l'équation de diffusion s'appliquant aux cristaux liquides :

$$D_{\perp}^{-1} \frac{\partial f}{\partial t} = \nabla \left(\nabla + \frac{U_N}{kT} \right) f$$

où D_{\perp} est un coefficient de diffusion et f la fonction de distribution permet d'obtenir les fonctions de corrélation du moment dipolaire dans les deux directions principales : (\parallel et \perp) :

$$\begin{aligned} \langle \mu_{\parallel}(0) \mu_{\parallel}(t) \rangle &= \langle D_{00}^1(0) D_{00}^{1*}(t) \rangle \mu_{\parallel}^2 + \langle D_{01}^1(0) D_{01}^{1*}(t) \rangle \mu_{\perp}^2 \\ \langle \mu_{\perp}(0) \mu_{\perp}(t) \rangle &= \langle D_{10}^1(0) D_{10}^{1*}(t) \rangle \mu_{\perp}^2 + \langle D_{11}^1(0) D_{11}^{1*}(t) \rangle \mu_{\parallel}^2 \end{aligned}$$

μ_{\parallel} et μ_{\perp} représentent les composantes longitudinales et transversales du moment dipolaire et $\langle D_{lm}^1(0) D_{lm}^{1*}(t) \rangle$ les fonctions de corrélation des éléments de matrices de Wigner.

En faisant intervenir les composantes du moment dipolaire effectif les relations deviennent :

$$\varphi_{\parallel}(t) = \frac{\langle D_{00}^1(0) D_{00}^{1*}(t) \rangle}{\langle \mu_d(0) \mu_d(0) \rangle_{\parallel}} \mu_{\parallel}^2 + \frac{\langle D_{01}^1(0) D_{01}^{1*}(t) \rangle}{\langle \mu_d(0) \mu_d(0) \rangle_{\parallel}} \mu_{\perp}^2$$

$$\varphi_{\perp}(t) = \frac{\langle D_{10}^1(0) D_{10}^{1*}(t) \rangle}{\langle \mu_d(0) \mu_d(t) \rangle_{\perp}} \mu_{\perp}^2 + \frac{\langle D_{11}^1(0) D_{11}^{1*}(t) \rangle}{\langle \mu_d(0) \mu_d(0) \rangle_{\perp}} \mu_{\parallel}^2$$

$$\mu_{di} = \mu_i K_i$$

$$K_i = (1 - 4\pi N \alpha_i \Omega_i)^{-1} \quad i = l, t$$

K_i est un facteur de champ interne, α_i la polarisabilité de la molécule et Ω_i un facteur de forme [3] .

On montre que les fonctions de corrélation peuvent être considérées comme la superposition de différents mécanismes :

$$\langle D_{lm}^1(0) D_{lm}^{1*}(t) \rangle = \sum_k A_{lm}^k e^{-\frac{t}{\tau_{lm}^k}}$$

où A_{lm}^k représente les amplitudes et τ_{lm}^k les temps de relaxation de chacun des mécanismes. En général, seul le terme $k = 1$ intervient dans le développement, les autres restant négligeables.

La résolution numérique de ce système d'équations permet d'obtenir l'évolution des A_{lm}^k et des α_{lm}^k tels que $\tau_{lm}^k = - (D_{\perp} \alpha_{lm}^k)^{-1}$ en fonction du paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ ainsi que l'influence sur ces paramètres de l'anisotropie des coefficients de diffusion $D_{//} / D_{\perp}$ (fig 78 et 79). Les différents mécanismes dans chaque direction principale peuvent être attribués à des mouvements moléculaires :

★ Lorsque \vec{E} est parallèle à l'axe optique \vec{n} :

- un mécanisme (α_{00}, A_{00}) basse fréquence d'amplitude importante liée à μ_{\perp} qui peut être attribué au basculement des molécules autour d'un axe transversal

- un mécanisme (α_{01}^1, A_{01}^1) d'amplitude faible lié à μ_{\perp} , de fréquence de relaxation élevée qui correspond à un mouvement de rotation autour d'un axe longitudinal.

★ Lorsque \vec{E} est perpendiculaire à l'axe optique \vec{n}

- un mécanisme (α_{11}^1, A_{11}^1) moyenne fréquence d'amplitude liée à μ_{\perp} interprété comme un mouvement de rotation autour de l'axe longitudinal
- un mécanisme (α_{10}^1, A_{10}^1) lié à μ_{\parallel} dû aux mouvements de libration.

Remarque :

Dans le cas de molécules sphériques ($D_{//} / D_{\perp} = 1$) nous avons : $\alpha_{01}^1 = \alpha_{10}^1$, $A_{01} = A_{10}$. L'influence sur ces paramètres de l'anisotropie des coefficients de diffusion fait l'objet d'une étude théorique au laboratoire [13].

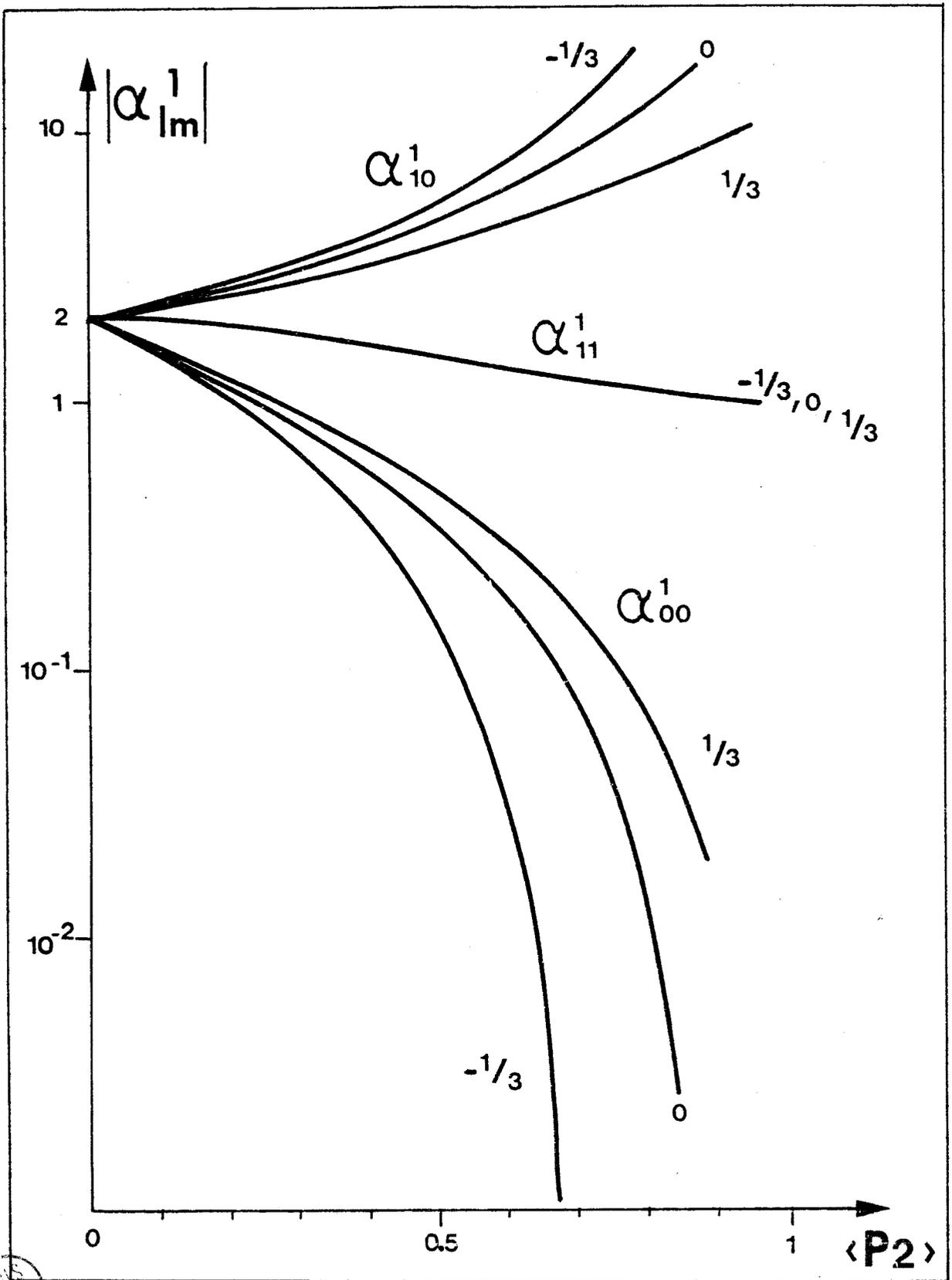


Figure 78 : Evolution des $|\alpha_{lm}^1|$ en fonction du paramètre d'ordre pour différentes valeurs du rapport U_4/U_2 : $+ 1/3, 0, - 1/3$



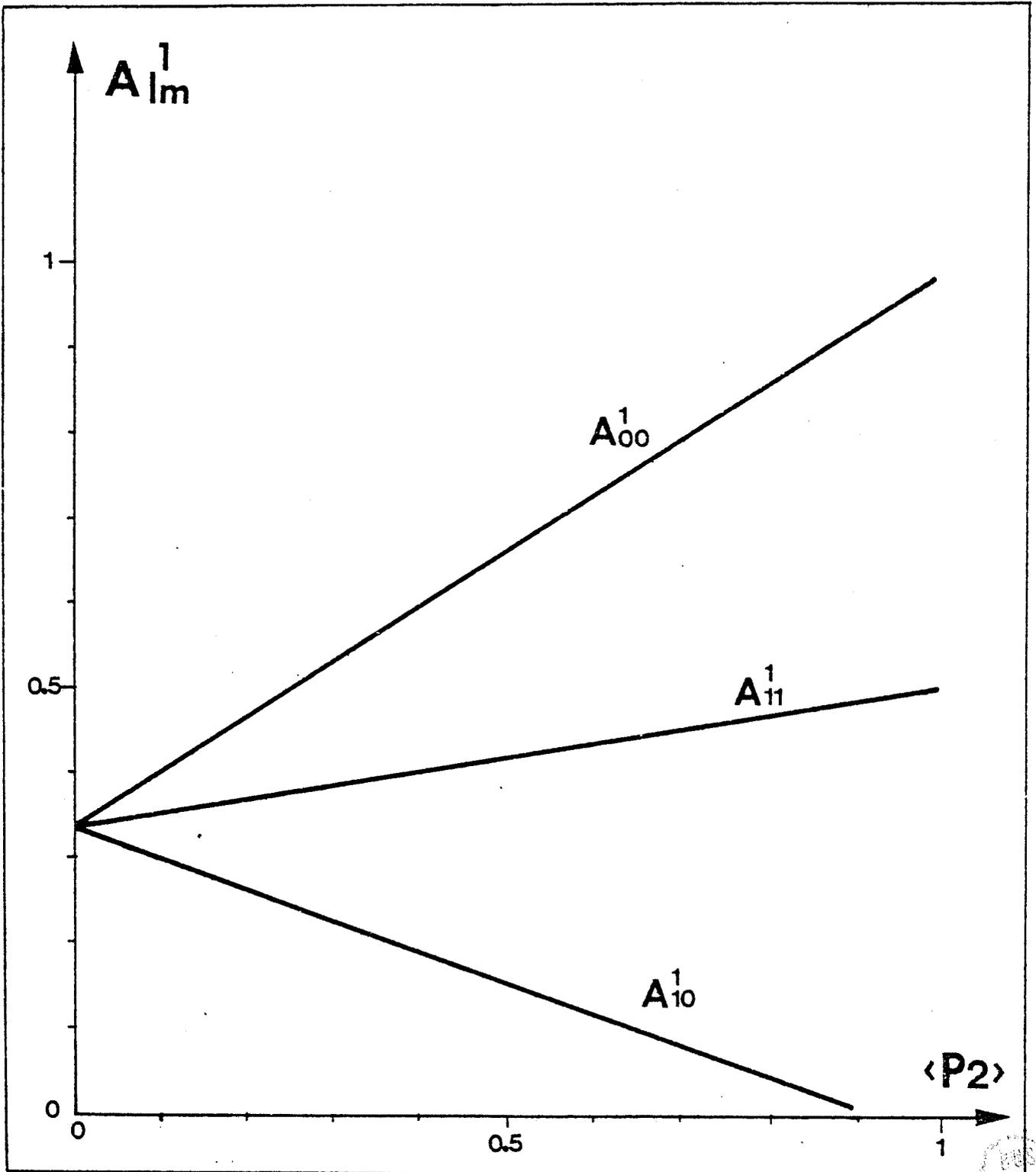


Figure 79 : Evolution des A_{lm}^1 en fonction du paramètre d'ordre
(peu dépendant de U_4/U_2)

3. INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

3.1. Série de mésomorphes à molécules fortement polaires

Direction parallèle de mesure

Nous observons un mécanisme basse fréquence d'amplitude élevée. Il correspond au mouvement de basculement des molécules autour d'un axe transversal. Son amplitude élevée est liée à la forte valeur de la composante μ_{\perp} du moment dipolaire (groupement CN). Le mécanisme de rotation est probablement d'amplitude trop faible et de fréquence critique trop élevée pour être observé.

Nous remarquons que les énergies d'activation du mouvement de basculement sont voisines de 0.9eV pour les substances 7CT, 7CS, 7CE et de 0.5eV pour le T15 et le CB7 (tableau 11, page 66). Une interprétation qualitative pourrait être la suivante : dans le cas de molécules plus plates (CB7, T15), les rotations plan sur plan sont plus faciles ce qui se traduirait par un puits de potentiel moins profond et donc une énergie d'activation plus faible. Nous remarquons également que les fréquences critiques à \bar{T}/T_{NI} constant sont différentes. La fréquence critique est liée à la fois à un effet stérique et à la forme du potentiel nématique. L'influence de la longueur des molécules (effet stérique) est très bien observé en phase isotrope [37]. En phase nématique, nous remarquons que certaines molécules plus longues ont des fréquences critiques plus élevées (ex : T15). Ceci montre que la forme du potentiel facilite le basculement des molécules : $U_4 > 0$ (figure 78).

Direction perpendiculaire de mesure

Les spectres obtenus montrent l'existence de plusieurs mécanismes. La décomposition dans le cas du 7CT et du 7CE a donné deux domaines élémentaires (figures 38b, 61b). D'autres mécanismes existent probablement à plus hautes fréquences.

Pour le 7CE ($\mu t \sim 2.7 D$), les deux domaines s'interprètent pour le premier lié à la rotation des molécules autour d'un axe longitudinal (α_{11}^1) et le second lié à la libration des molécules (α_{10}^1). Les faibles énergies d'activation obtenues pour ces mécanismes confirment en première approximation le modèle théorique.

Pour le 7CT le mécanisme lié à la rotation ne devrait pas exister car $\mu_t = 0$ (liaison $C \equiv C$ non polaire). Deux interprétations sont possibles :

- Molécule non linéaire ce qui implique $\mu_t \neq 0$
- Existence de groupements moléculaires [35]

Dans les deux cas, le deuxième domaine peut être attribué à la libration des molécules.

Phase isotrope

Lorsque la décomposition en domaine élémentaire est possible, nous observons deux mécanismes d'énergie d'activation toujours voisines et d'amplitudes très différentes. Ceci est probablement lié à un effet stérique. Si les molécules étaient sphériques, nous n'observerions qu'un seul domaine. Les molécules étant allongées, les mécanismes de rotation et de basculement se séparent (fréquences critiques et amplitudes différentes).

Calcul du facteur de corrélation g

En appliquant l'équation de Kirkwood - Fröhlich en phase isotrope :

$$\frac{(\epsilon - \epsilon_\infty)(2\epsilon + \epsilon_\infty)}{\epsilon(\epsilon_\infty + 2)^2} = \frac{4\pi N}{9kT} g \mu_{th}^2$$

nous pouvons calculer les facteurs de corrélation g des différentes substances (Tableau 12).

échant.	g
7CT	0.55
7CE	0.72
7CE	0.71

Tableau 12 : facteurs de corrélation g.

Nous observons que $0.5 \leq g \leq 0.7$ est donc inférieur à 1. Ceci s'interprète par la présence d'interactions moléculaires de type anti-ferroélectrique liées à l'existence de forts moments dipolaires [35]. Ces interactions subsistent en phase nématique. Ceci est confirmé par l'évolution de $\bar{\epsilon}$ qui diminue lorsque la température diminue.

3.2. Mésomorphes présentant des phases rentrantes

Les résultats montrent des comportements diélectriques différents pour les mésophases étudiées en régime statique et dynamique. Le premier paramètre que l'on peut comparer est l'énergie d'activation du mouvement de basculement des molécules. Excepté dans le cas du triple rentrant sur lequel nous reviendrons ultérieurement, elle montre que :

$$W_{Nre} > W_N \gg W_{SAd}$$

La première inégalité montre que les associations moléculaires semblent différentes pour deux phases de même nature : les phases nématiques hautes et basses températures. Les analyses structurales aux rayons X effectuées sur ce type de substances semblent confirmer ce résultat [55]. En effet, dans la phase nématique classique (haute température), une modulation (tâche diffuse) de longueur d'onde voisine de $1.3 l$ (l : longueur de la molécule) est observée. Par contre, dans la phase nématique rentrante se superpose une deuxième modulation de longueur d'onde voisine de l . La phase nématique rentrante apparaît comme due à la coexistence et à la compétition de deux types de fluctuations smectiques (S_{Ad} et S_{A1}). Ceci expliquerait qualitativement la différence des deux énergies d'activation : les molécules basculeraient plus difficilement dans la phase N_{re} .

Une interprétation de la deuxième inégalité a été proposée [54]. La différence d'énergie serait liée à la nature des deux mésophases nématique et smectique Ad. Elle consiste à considérer des potentiels symétriques pour le nématique, et dissymétrique pour le S_{Ad} (puisque les molécules se recouvrent) (figure 80).

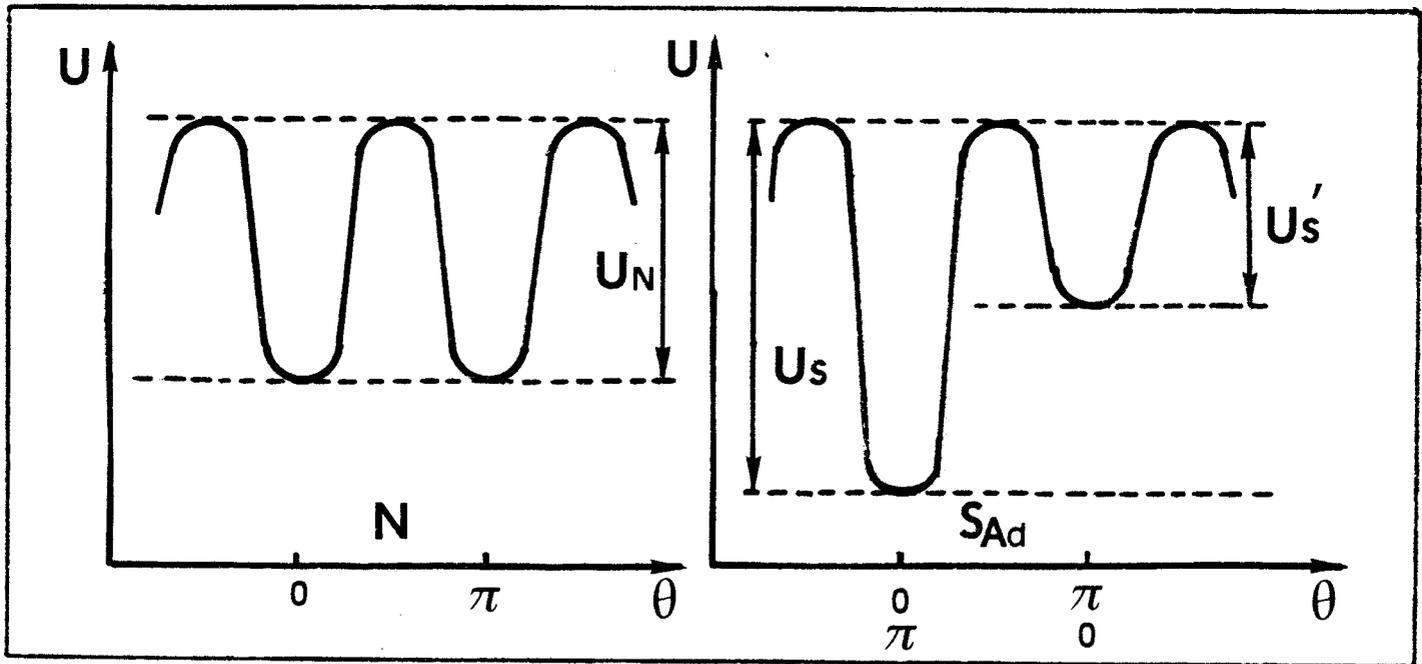


figure 80 : Comparaison des potentiels dans la phase nématique et dans la phase S_{Ad} .

Dans la phase nématique, l'énergie d'activation est liée à U_N . Par contre dans la phase smectique A_d , elle correspond à U'_S . Puisque $U'_S < U_N$, nous observons que $W_{SAd} < W_N$. Ce type de raisonnement permet également d'expliquer que $W_{SA1} \sim W_N$ puisque dans la phase S_{A1} , le potentiel est à nouveau symétrique [54]. Puisque la phase smectique $A1$ rentrante succède, lorsque la température diminue, à la phase nématique rentrante (cas du 8CBBP), ceci expliquerait aussi que $W_{SA1re} \sim W_{Nre}$.

Dans le cas du triple rentrant DB_9ONO_2 , les résultats montrent que $W_{Nre1} < W_N$ (fig. 71c) alors que pour les autres substances $W_{Nre} > W_N$ (fig. 68c, 69c, 70c). Ceci pourrait s'expliquer par le conflit des fluctuations existantes dans la phase N_{re1} (observée aux rayons X [21]) qui donne naissance à plus basses températures à une phase S_{Ad} rentrante (S_{Ad2}) et non à une phase S_{A1} . Ceci expliquerait également que pour le DB_9ONO_2 $W_{SAd2} > W_{Nre1}$ alors que pour les autres substances rentrantes ou non $W_{SAd} \ll W_N$.

3.3. Mésomorphes à molécules discoïdes

Les mécanismes observés sont probablement liés aux mouvements des chaînes latérales alkyls (figures 49, 50) ce qui explique les fréquences de relaxation élevées et la forte distribution. Les faibles valeurs des amplitudes du HAT et du HETX et de l'anisotropie statique dans la phase N_D DU HETX s'expliquent par les faibles moments dipolaires des chaînes alkyls (0,4 D).

3.4. Polymère mésomorphe

Les résultats montrent que nous trouvons le même type de mouvement que dans le cas du monomère (basculement - rotation). Néanmoins dans la direction parallèle de mesure, le basculement est beaucoup plus difficile : fréquence critique plus faible, énergie d'activation plus élevée. Dans la direction perpendiculaire de mesure, le domaine est très fortement distribué ce qui montre l'existence de nombreux mécanismes (figure 81).

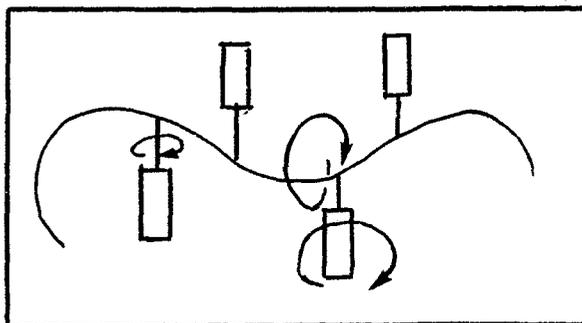


Figure 81

B I B L I O G R A P H I E

=====

2ème PARTIE

- [1] P.G de GENNES, The Physics of Liquid Crystals, Clarendon Press, Oxford (1974)
- [2] N. ISAERT, Thèse doctorat d'état, Lille (1980)
- [3] J.P. PARNEIX, Thèse doctorat d'état, LILLE (1982)
- [4] G. SIGAUD, F. HARDOUIN, M.F. ACHARD, H. GASPAROUX, J. Physique Coll. 40, 356 (1979)
- [5] A.J. LEADBETTER, J.C. FROST, J.P. GAUGHAN, G.W GRAY, A. MOSLEY, J. Physique 40, 375 (1979)
- [6] F. HARDOUIN, A.M LEVELUT, G. SIGAUD, J. Physique 42, 71 (1981)
- [7] G. SIGAUD, F. HARDOUIN, M.F.ACHARD, A.M LEVELUT, J. Physique 42, 107(1981)
- [8] F. HARDOUIN, G. SIGAUD, NGUYEN HUU TINH, M.F.ACHARD, J. Physique Lett. 42, 63 (1981)
- [9] J. PROST, J. Physique 40, 581 (1979)
- [10] J. PROST, Int. Conf. of Liq. Cryst of one and two dimensionnal order, Garmisch - Partenkirchen (1980)
- [11] A.M. LEVELUT, R.J TARENTO, F. HARDOUIN, M.F.ACHARD, G. SIGAUD, Phys. Rev. 24, 2180 (1981)
- [12] NGUYEN HUU TINH, F. HARDOUIN, C. DESTRADE, H. GASPAROUX, J. Physique Lett. 43, 739 (1982)
- [13] C. DRUON, Thèse doctorat d'état,LILLE à paraître (1984)
- [14] P.E.CLADIS, Phys. Rev. Lett., 35, 48 (1975)
- [15] P.E.CLADIS, R.K. BOGARDUS, W.B.DANIELS, G.N.TAYLOR, Phys. Rev. Lett., 39, 720 (1977)
- [16] F. HARDOUIN, G. SIGAUD, M.F.ACHARD, H. GASPAROUX, Phys. Lett., A71, 347 (1979)
- [17] NGUYEN HUU TINH, A.POURRERE, C. DESTRADE, Mol. Cryst. Liq. Cryst, 62, 125 (1980)
- [18] W. WEISSLOG, W. PELZL, A. WIEGELEBEN, D. DEMUS, Mol. Cryst. Liq. Cryst 56, 295 (1980)
- [19] G. HEPPKE, R. HOPF, B. KOHN, K. PRAEFE, 3rd Liq. Cryst. Conf. of Socialist Countries, Budapest (1979)

- [20] B.K. SHADASHIVA, Int. Liq. Cryst. Conf. Bangalore (1979)
- [21] NGUYEN HUU TINH, F. HARDOUIN, C. DESTRADE, J. Physique 43, 1127 (1982)
- [22] B.R. RATNA, R. SHASHIDHAR, K.V. RAO, presented at Int. Liq. Cryst. Conf., Bangalore (1979)
- [23] L. BENGUIGUI, F. HARDOUIN, J. Physique Lett., 42, L-111 (1981)
- [24] C. LEGRAND, J.P. PARNEIX, A. CHAPOTON, NGUYEN HUU TINH, C. DESTRADE, J. Physique Lett., 45, L-283 (1984)
- [25] S. CHANDRASEKHAR, B.K. SHADASHIVA, K.A. SURESH, Pràmana, 9, 471 (1977)
- [26] NGUYEN HUU TINH, J.C. DUBOIS, J. MALTHETE, C. DESTRADE, C.R Acad. Sci. Paris, 286 C, 463 (1978)
- [27] C. DESTRADE, M.C. MONDON, J. MALTHETE, J. Phys., 40 - C 3,17 (1979)
- [28] NGUYEN HUU TINH, C. DESTRADE, H. GASPAROUX, Phys. Lett., 72 A, 251 (1979)
- [29] C. DESTRADE, H. GASPAROUX, P. FOUCHER, NGUYEN HUU TINH, J. MALTHETE, J. JACQUES, J. Chimie Phys., 80, 137 (1983)
- [30] B. MOUREY, J.N. PERBET, M. HARENG, S. LEBERRE, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 84, 193 (1982)
- [31] H. KRESSE, Makromol. Chem., Rapid Commun., 3, 509 (1982)
- [32] J.P. PARNEIX, C. LEGRAND, P. LEBARNY, J.C. DUBOIS, 4th Europ. Winter Conf. ou Liq. Cryst. of Low Dimens. Order and their Applic. Bovec (1984)
- [33] H. PRANOTO, W HAASE, H. FINKELMANN, U. KIEXHLE, Workshop Cristaux liquides, FRIBOURG (Avril 1984)
- [34] R. ZENTEL, Thèse, MAINZ (1983)
- [35] D. LIPPENS, Thèse doctorat 3è cycle LILLE (1978)
- [36] D. LIPPENS, J.P. PARNEIX, A. CHAPOTON, J. Physique, 38, 1465 (1977)
- [37] J.P. PARNEIX, D. DECOSTER, C. LEGRAND, 9th Int. Liq. Cryst. Conf. BANGALORE (1982)
- [38] N.V. MADHUSUDANA, B.S. SRIKANTA, M. SUBRAMANYA, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 82, 25 (1982)
- [39] C. DRUON, J.M. WACRENIER, Ann. Phys., 3, 199 (1978)
- [40] L. BATA, A. BUKA, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 63, 307 (1981)
- [41] B.R. RATNA, R. SHASHIDHAR, K.U. RAO, Liquid Crystal, S. CHANDRASEKHAR, Heyden, London, p.135 (1980)

- [42] BENGUIGUI L., HARDOUIN E., J. Physique Lett., 42, L381 (1981)
- [43] H.KRESSE, Fortshritte der Physik, 30, 507, Solid state physics Laboratory (1982)
- [44] C. DRUON, J.M. WACRENIER, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 98, 201 (1983)
- [45] C. DRUON, J.M. WACRENIER, J. Physique (1983)
- [46] A.M. LEVELUT, F. HARDOUIN, H. GASPAROUX, C. DESTRADE, NGUYEN HUU TINH
à publier dans J. Physique
- [47] A.J. MARTIN, G. MEIER, A. SAUPE, Symp. Faraday Soc. , 5, 119 (1971)
- [48] P.L. NORDIO, G. RIGATTI, U. SEGRE, Mol. Phys. 25, 129 (1973)
- [49] W. MAIER, A. SAUPE, Z. NATURFORSCH, 13a, 564, (1958) 14a, 882 (1959)
15a (1960) 287.
- [50] G. RAVALITERA, Thèse doctorat 3ème cycle, LILLE (1975)
- [51] NGUYEN HUU TINH, C. DESTRADE, Communication personnelle, non encore publiée
- [52] NGUYEN HUU TINH, C. DESTRADE, Nouveau J. chim. 5, 337 (1981)
- [53] NGUYEN HUU TINH, C. DESTRADE, Communication personnelle, non encore publiée
- [54] C. DRUON, J.M. WACRENIER, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 88, 99 (1982)
- [55] F. HARDOUIN, A.M. LEVELUT, G. SIGAUD, J. Physique, 42, 71 (1981)

CONCLUSION

Le premier objectif de ce travail était de rendre plus facile l'application de la caractérisation diélectrique par spectroscopie hertzienne à large bande de fréquences. Nous y sommes parvenus par une automatisation des mesures en utilisant des dispositifs pilotés par ordinateur. L'ensemble permet le calcul des permittivités et la visualisation des résultats en temps réel. La précision des mesures est comparable à celle obtenue avec des dispositifs classiques. Le nombre de points expérimentaux et la rapidité de la mesure sont nettement améliorés (20 à 80 points/déc en quelques minutes).

Nous nous sommes également attachés à réaliser des cellules permettant l'étude de substances anisotropes dans une large gamme de température et n'utilisant qu'un faible volume d'échantillon. Pour cela, nous avons développé deux types de cellules :

- la première utilisée dans la gamme de fréquences 1Hz - 1GHz ne nécessite que quelques mm^3 d'échantillon. Ce volume est comparable à celui nécessaire par exemple pour l'étude aux rayons X.
- la deuxième de structure originale est utilisée dans la gamme des microondes (1 - 18 GHz). Le volume d'échantillon nécessaire est de l'ordre de 120 mm^3 . La méthode de calcul de la permittivité est également originale.

Ces cellules peuvent être utilisées de l'ambiante à 200°C.

L'utilisation d'un faible volume d'échantillon a permis une application à la caractérisation de mésophases thermotropes originales. Les collaborations réalisées nous ont permis d'étudier des nématiques mais également des mésomorphes présentant des phases rentrantes et à molécules discoïdes ainsi qu'un polymère mésomorphe. Les résultats ont été obtenus en régime statique et dynamique, aussi bien en phase isotrope que dans les différentes mésophases. Pour ces dernières, les mesures ont été effectuées dans les deux directions principales de mesures.

La série de mésomorphes à molécules fortement polaires montre que les variations avec la température des permittivités statiques sont voisines et que l'anisotropie statique peut être fortement augmentée par un noyau polaire. En dynamique, suivant la direction de mesure, différents mécanismes de relaxation sont observés correspondant à des mouvements de basculement, de rotation et de libration des molécules autour des axes principaux. Les énergies d'activation et les fréquences critiques du basculement sont différentes. Ceci est lié à un effet stérique et à un effet du potentiel nématique. Le calcul des facteurs de corrélation montre qu'existe un ordre antiferroélectrique lié au fort moment dipolaire des molécules.

L'étude originale de mésomorphes présentant des phases rentrantes nous a permis de comparer le comportement diélectrique des différentes mésophases. Les mécanismes de relaxation sont semblables à ceux observés avec les mésomorphes classiques. Les énergies d'activation sont différentes suivant les mésophases et en particulier celles des phases nématiques haute et basse températures. Ceci montrerait que les associations moléculaires sont différentes dans ces deux phases. Ce résultat est en accord avec celui obtenu lors de l'étude aux rayons X.

L'anisotropie diélectrique des mésomorphes à molécules discoïdes est faible (-0,2), ceci est dû aux faibles moments dipolaires des molécules étudiées. Les mécanismes observés correspondent probablement aux mouvements des chaînes alkyls.

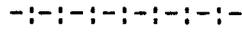
L'étude du polymère mésomorphe montre qu'il a un comportement diélectrique voisin de celui du monomère mais les mouvements semblent beaucoup plus difficiles et les mécanismes sont beaucoup plus nombreux dans la direction perpendiculaire de mesure.

Ce travail peut avoir les prolongements suivants :

- sur le plan technique : automatisation du dispositif de mise en température, adaptation de la cellule à des mesures en milieu inerte, miniaturisation de la cellule hautes fréquences pour diminuer le volume d'échantillon.

- sur le plan caractérisation : grâce à la rapidité des techniques de mesure, étude de nouvelles mésophases : phases rentrantes, molécules discoïdes polaires, polymères mésomorphes linéaires et à chaînes latérales.
- sur le plan interprétation : développement de modèles théoriques plus adaptés à l'interprétation des mécanismes liés à ces nouvelles mésophases.

A N N E X E



METHODE DE DECOMPOSITION

Cette méthode a déjà été développée [1] et utilisée [2,3] au laboratoire. Nous n'en donnons dans cette annexe qu'une description succincte. La méthode est basée sur l'hypothèse que si un domaine distribué résulte de la superposition de plusieurs mécanismes de relaxation, il est alors décomposable en domaines élémentaires de type Debye. C'est une méthode numérique réalisée sur ordinateur. A partir des points expérimentaux, le programme détermine le nombre de domaines élémentaires et calcule une solution approchée [1] . Une sous-routine de l'ordinateur permet ensuite le calcul de la solution finale.

Nous avons transféré la méthode primitivement développée sur l'IRIS 80. Nous utilisons les mesures précédemment stockées sur disque. Nous décrivons ici la sous-routine que nous avons dû élaborer. Le critère utilisé pour la recherche de la solution finale est le critère des moindres carrés c'est-à-dire :

$$e_q = \sum_{i=1}^N [(\epsilon'_{mi} - \epsilon'_{ci})^2 + (\epsilon''_{mi} - \epsilon''_{ci})^2] \text{ minimum}$$

avec $\epsilon'_{mi}, \epsilon''_{mi}$ point de mesure i de fréquence f_i

$$\begin{cases} \epsilon'_{ci} = \epsilon'_{\infty} + \sum_{n=1}^{N_D} \frac{\delta_n}{1 + (f_i/f_{cn})^2} \\ \epsilon''_{ci} = \sum_{n=1}^{N_D} \frac{\delta_n (f_i/f_{cn})}{1 + (f_i/f_{cn})^2} \end{cases}$$

N_D nombre de domaines élémentaires.

Les caractéristiques du domaine n sont δ_n, f_{cn} .

Pour N_D domaines, nous avons $2N_D + 1$ inconnues.

La minimisation de l'erreur quadratique se ramène à la résolution du système d'équations suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial e_q}{\partial \epsilon_1} = 0 \\ \frac{\partial e_q}{\partial \delta_1} = 0 \\ \vdots \\ \frac{\partial e_q}{\partial \epsilon_{\infty}} = 0 \end{array} \right.$$

Pour résoudre ce système non linéaire, nous utilisons la méthode de Newton [4].

Le système est considéré comme résolu lorsque tous les résidus sont inférieurs à une valeur ϵ . Lorsque cette condition n'est pas respectée, les variations à apporter à la solution approchée existante sont données par la relation :

$$(dS_1, d\epsilon_1, \dots, d\epsilon_\infty) = A^{-1} (-r_1, \dots, -r_{2N_D+1})$$

r_i représente le résidu $\frac{\partial e_q}{\partial}$

A est une matrice carrée $(2N_D+1, 2N_D+1)$

$$A = \begin{bmatrix} \frac{\partial e_q}{\partial S_1} & \dots & \frac{\partial (\frac{\partial e_q}{\partial \epsilon_\infty})}{\partial S_1} \\ \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial e_q}{\partial S_1} & \dots & \frac{\partial e_q}{\partial \epsilon_\infty} \end{bmatrix}$$

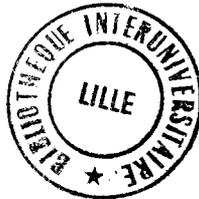
L'expression littérale de chaque terme de la matrice a été calculée.

La solution approchée devient $(S_1, \dots, \epsilon_\infty) = (S_1, \dots, \epsilon_\infty) + (dS_1, \dots, d\epsilon_\infty)$

et ainsi de suite. Le calcul converge ainsi vers la solution que représente le résultat de la décomposition. Ce résultat est celui qui donne l'erreur quadratique minimum entre les points expérimentaux et les points calculés pour un nombre de domaines fixé. Les diagrammes de Cole et Cole sont présentés avec d'une part les points expérimentaux et d'autre part les points calculés à partir de la décomposition. Comme nous avons effectué

une étude en fonction de la température, nous pouvons tracer les courbes des amplitudes et des fréquences critiques en fonction de la température. Cette dernière nous donne les énergies d'activation des différents mécanismes.

- [1] CHAPOTON A., RAVALITERA G., CHOQUET M., VANDORPE B., GENGEMBRE L.,
Revue Phys. Appl., 10, 153 (1975)
- [2] D. LIPPENS, Thèse doctorat 3ème cycle, Lille (1978)
- [3] P. TABOURIER, Thèse doctorat d'état, Lille (1984)
- [4] J.P. PELLETIER, Méthodes numériques appliquées au calcul scientifique,
Masson (1971).



RESUME

Le travail présenté dans ce mémoire décrit une méthode originale de mesures automatiques de permittivités complexes de matériaux à large bande de fréquence (5 Hz - 18 GHz) et son application à la caractérisation diélectrique de substances mésomorphes thermotropes.

L'utilisation d'analyseurs pilotés par ordinateur permet d'obtenir rapidement un nombre important de points de mesure (20 à 80 pts/décade) avec une précision comparable à celle des dispositifs classiques. La permittivité complexe de l'échantillon est calculée en temps réel et visualisée sur table traçante et imprimante. Des cellules originales ont été développées pour l'étude de substances mésomorphes. Elles permettent la caractérisation de matériaux anisotropes dans une large gamme de fréquences et de températures (de l'ambiante à 200°C) tout en ne nécessitant qu'un faible volume d'échantillon (quelques mm³).

Ce dispositif a été utilisé pour étudier des substances originales : série de mésomorphes à molécules fortement polaires, mésomorphes présentant des phases rentrantes et à molécules discoïdes, polymère mésomorphe. Les résultats expérimentaux obtenus dans les différentes mésophases et en phase isotrope sont présentés. Ils sont ensuite analysés en terme de dynamique moléculaire et largement discutés.

MOTS CLES: MESURE AUTOMATIQUE DE PERMITTIVITES
 CARACTERISATION DIELECTRIQUE
 CRISTAUX LIQUIDES
 MOLECULES DISCOIDES
 POLYMERE MESOMORPHE
 PHENOMENE RENTRANT